Remoção da matriz salina em amostras de águas de estuário e determinação de elementos-traço por ICP-MS

Felipe Cavalcante CANAVEZ[1]; Jacinta ENZWEILER[1]; Margareth Sugano NAVARRO[1], Érico Casare NIZOLI[1]; Wanilson Luiz SILVA[1]

1 – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) - felipe.canavez@ige.unicamp.br; jacinta@ige.unicamp.br; msugano@ige.unicamp.br; erico@ige.unicamp.br; wanilson@ige.unicamp.br

Resumo: O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para determinar elementos-traço em amostras de águas de estuário por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após a remoção da matriz salina. Os elementos-traço foram separados da matriz com uma resina quelante à base de ácido iminodiacético (IDA) empacotada em coluna de polímero inerte. No procedimento de pré-concentração a coluna empacotada foi condicionada com solução-tampão de acetato de amônio 1 mol/L (pH=6), previamente purificada. Após percolar a amostra (10 mL, com pH ajustado a 6), os cátions da matriz (Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}) fracamente adsorvidos foram eluídos com solução-tampão de acetato de amônio (pH=6) e água desionizada. Os elementos-traço foram eluídos com 2,25 mL de HNO_3 2 mol/L e as soluções foram avolumadas gravimetricamente a 10 mL com água ultra-pura. As análises foram realizadas com In e Re como padrões internos. Testes com soluções dopadas e com o material de referência SLEW-3 apresentaram recuperações próximas de 100% para Sc, Co, Ni, Cu, Ga, Y, Nb, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Pb, Bi, Th e U, e recuperações entre 30-80% para V, Mn, Zr, Mo, Sn, Hf, Ta e W.

Palavras-chave: Águas salinas; Elementos-traço; ICP-MS.

Abstract: In this work a method was developed to determine trace elements in estuarine water samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), after the removal of the saline matrix. The trace elements were separated from the matrix with a chelating resin based on iminodiacetic acid (IDA) packed in an inert polymer column. In the pre-concentration, the packed column was conditioned by percolating ammonium acetate buffer solution 1 mol/L at pH=6, previously purified. After percolating the sample (10 mL, adjusted to pH 6), the weakly adsorbed matrix cations (Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+}) were eluted with ammonium acetate buffer solution and deionized water. The trace metals were eluted with diluted with 2.25 mL HNO_3 2 mol/L. The analyses were made with In, Re as internal standards. The recoveries of trace elements in doped solutions were close to 100% for Sc, Co, Ni, Cu, Ga, Y, Nb, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Pb, Bi, Th and U, and between 30-80% for V, Mn, Zr, Mo, Sn, Hf, Ta and W.

Keywords*:* Saline waters; Trace elements; ICP-MS

1 – Introdução

A principal dificuldade encontrada para determinar elementos-traço em amostras de águas de estuário reside nas suas baixas concentrações (µg/L à sub µg/L) em contraste com os elevados teores de sais dissolvidos. A espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado por indução (ICP-MS) apresenta elevada sensibilidade e uma faixa ampla de linearidade. Entretanto, a técnica possui limitações e uma delas é a baixa tolerância a sólidos dissolvidos e idealmente estes devem somar <0,5% (m/v). A nebulização de águas salinas, dentre elas as de estuários, pode bloquear o sistema de introdução de amostras do ICP-MS, reduzir o sinal, contribuir significativamente para o *drift* instrumental e resultar em interferências poliatômicas intratáveis.

Para contornar essas dificuldades, vários métodos de separação dos elementos-traço da matriz salina foram descritos, dentre eles a extração por solvente, a co-precipitação e a adsorção em resinas com grupos funcionais quelantes. Neste trabalho deu-se preferência à separação com resina quelante de ácido iminodiacético (IDA), pois é relativamente simples, aparentemente eficiente, apresenta baixo risco de contaminação das amostras e não inclui o uso de solventes orgânicos.

2 – Objetivo

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e avaliar um método analítico para determinar elementos-traço em amostras de águas salinas. O método baseia-se na separação da matriz salina com resina quelante a base de ácido iminodiacético (IDA).

3 – Materiais e Métodos

O método de separação da matriz salina proposto por Zhu *et al.* (2005) foi modificado para superar problemas encontrados na montagem original, aperfeiçoar o sistema de separação e melhorar os resultados obtidos. Os aperfeiçoamentos incluem, principalmente, a utilização de uma coluna com maior volume interno e a redução da quantidade de resina de 0,4 g para 0,2 g. As alterações mantiveram a eficiência do método.

O sistema para a separação foi montado com 10 colunas de polímero inerte com um reservatório de líquidos (Savillex®, EUA), ligadas em série a uma bomba de vácuo que permite o controle do fluxo das soluções que percolam as colunas. Em cada coluna foi inserido um filtro de Teflon® com tamanho de poro de 30 µm e aproximadamente 0,2 g da resina Chelex® 100 (Bio-Rad Laboratories, EUA). Para reduzir a ocorrência de contaminações, o sistema foi montado em uma caixa de acrílico, que só foi aberta durante a manipulação das soluções.

O procedimento consiste na adição sequencial dos seguintes volumes de soluções à coluna: 5 mL de solução-tampão de acetato de amônio 1 mol/L (pH=6 ajustado com ácido acético glacial) para condicionar a resina; 10 mL de amostra com pH ajustado para 6, utilizando a solução-tampão na proporção 1:1 para adsorver os elementos-traço da amostra na resina; 5 mL da solução-tampão de acetato de amônio e 1 mL de água desionizada para extrair a matriz salina (Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}); 2,25 mL de HNO_3 destilado (2 mol/L) para a eluição dos elementos-traço. As alíquotas contendo os elementos-traço foram avolumadas gravimetricamente a 10 mL com água ultra-pura, dopadas com 2 ug/L de In e Re (padrão interno) e analisadas no ICP-MS (X Series II, Thermo, Alemanha). Os isótopos ^{71}Ga, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{93}Nb, ^{98}Mo, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{143}Nd, ^{180}Hf, ^{181}Ta, ^{182}W, ^{208}Pb, ^{209}Bi, ^{232}Th e ^{238}U foram medidos no modo padrão de operação, enquanto ^{45}Sc, ^{51}V, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{66}Zn,

^{114}Cd e ^{118}Sn foram medidos usando a câmara de colisão (CCT – Collision Cell Technology, com He/H_2) para minimizar interferências moleculares.

4 – Resultados

Em testes preliminares com soluções dopadas que simularam águas salinas, as concentrações dos cátions Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+} foram reduzidas a valores insignificantes, o que demonstra a eficiência do método de separação utilizado.

Os reagentes utilizados para preparar a solução-tampão continham concentrações elevadas de Zn e Pb. A purificação da solução-tampão foi realizada numa coluna dedicada a essa finalidade e preenchida com a mesma resina. Desta forma, foi possível reduzir as concentrações de Zn e Pb na solução-tampão de 80 ppb para 26 ppb e de 3 ppb para 0,18 ppb, respectivamente. Mesmo com esse procedimento de purificação da solução-tampão, a contaminação de Zn ainda é elevada e os resultados deste elemento não foram considerados.

Para avaliar a eficiência do método foram feitos testes com soluções dopadas contendo elementos-traço e com o material de referência de água de estuário SLEW-3 (NRCC, Canadá) que possui 11 elementos com valores de referência certificados.

Na Tabela 1 encontram-se resultados preliminares obtidos para as Soluções 1 e 2 de HNO_3 1% dopadas com elementos-traço nas concentrações indicadas como “esperado” e para o material de referência SLEW-3. A primeira parte da Tabela 1 mostra os resultados para o grupo de 16 elementos, cujas recuperações foram próximas ou superiores a 100%. Na parte inferior da Tabela 1, se encontram os elementos que não foram totalmente recuperados. De acordo com Zhu et al. (2005), V, Mo, Sn e W têm recuperação ótima em pH=4, enquanto o Mn tem melhor recuperação em pH entre 8 e 10. O pH ótimo de separação de Zr, Hf e Ta não é citado em Zhu et al. (2005), porém em todos os testes as recuperações obtidas foram apenas parciais. Foram incluídos na Tabela 1 também os limites de detecção do método. Os limites de detecção podem ser diminuídos caso volumes maiores de amostra de água salina sejam usados na separação.

Os resultados obtidos para material de referência SLEW-3 apresentam recuperações entre 83 e 114% para os elementos que possuem valores certificados (Co, Ni, Cu, Cd, V e Mn). Os elementos Sc, Nb, Pb, Bi, Th, Zr, Sn, Hf e Ta apresentaram valores inferiores aos limites de detecção do método.

O diagrama apresentado na Figura 1 apresenta as concentrações obtidas para os elementos do grupo dos lantanídeos normalizadas ao PAAS (*Post-Archaean Australian Shales*; Taylor & McLennan, 1985). Os valores obtidos são comparáveis ao reportados por Bayon et al. (2011), utilizando outro método de separação.

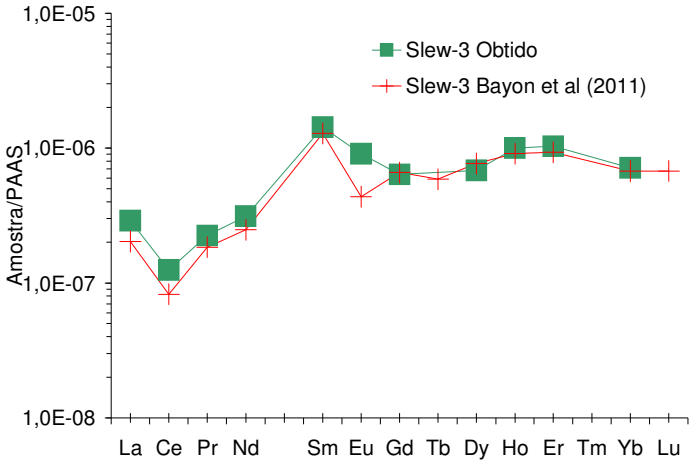


Figura 1: Concentrações dos lantanídeos no material de referência SLEW-3, normalizadas ao PAAS (Post-Archaean Australian Shales, Taylor & McLennan, 1985)

Tabela 1: Recuperações obtidas a partir das soluções dopadas contendo metais-traço, médias e desvios-padrão dos resultados obtidos para o material de referência SLEW-3 e os limites de detecção do método (LD). *( )*: Valor Informativo; ( )** Valores obtidos por Bayon et al. (2011).*

	Solução 1 (n=4)			Solução 2 (n=3)			SLEW 3 (n=4)			Branco (n=3)	LD
	Obtido	Esperado	% Rec.	Obtido	Esperado	% Rec.	Obtido	Certificado	% Rec.		
	µg·L^{-1}			µg·L^{-1}			ng/L			ng/L	
Elementos com recuperações totais											
Sc	1,24±0,12	1,25	99	2,60±0,02	2,45	106	<38	(0,55±0,09)**		<38	38
Co	1,23±0,02	1,24	100	2,50±0,02	2,43	103	48±5	42±10	114	<40	40
Ni	1,24±0,02	1,24	100	2,58±0,04	2,43	106	1404±50	1230±70	114	<290	290
Cu	1,32±0,03	1,24	107	2,58±0,06	2,44	106	1648±205	1550±120	106	<230	230
Ga	1,12±0,01	1,24	90	2,32±0,05	2,43	95	2±1			<1	1
Y	0,06	0,06	106	0,13	0,12	110	35±4	(42±3)**	83	<3	3
Nb	1,01±0,06	1,23	82	2,13±0,01	2,42	88	<2			<2	2
Cd	1,07±0,01	1,24	86	2,20±0,01	2,43	90	45±4	48±4	94	<6	6
La	0,06	0,06	101	0,12	0,11	106	9,1±1,3	(7,7±0,4)**	118	<6	6
Ce	0,06	0,06	101	0,12	0,12	106	8,8±1,1	(6,6±0,3)**	133	<5	5
Pr	0,06	0,06	101	0,12	0,12	106	1,4±0,2	(1,64±0,08)**	85	<1	1
Nd	0,06	0,06	103	0,13	0,12	108	10,3±0,4	(7,93±0,13)**	130	<2	2
Pb	0,69±0,01	0,64	108	1,37±0,02	1,26	109	<118	9±1		<118	118
Bi	0,28±0,01	0,30	95	0,56	0,58	96	<2			<2	2
Th	0,16±0,01	0,19	84	0,34	0,38	91	<2	(0,22±0,01)**		<2	2
U	0,58±0,01	0,60	97	1,16±0,01	1,17	100	1650±57	(1800)*	92	<1	1
Elementos com recuperações parciais											
V	0,99±0,06	1,24	79	2,01±0,35	2,43	83	2445±153	2570±310	95	<16	16
Mn	1,02±0,06	1,24	82	2,11±0,19	2,43	87	1348±100	1610±220	82	<150	150
Zr	0,89±0,46	1,24	72	2,16±0,24	2,43	89	<27	(11±2)**		<27	27
Mo	0,50±0,09	0,59	84	0,96±0,35	1,16	83	3425±485	(5100)*	67	<46	46
Sn	0,37±0,03	0,60	63	0,83±0,06	1,17	71	<300			<300	300
Hf	0,10±0,02	0,12	82	0,21±0,01	0,23	89	<1			<1	1
Ta	0,04	0,12	38	0,13±0,06	0,23	56	<0,2			<0,2	0,2
W	0,23±0,03	0,29	76	0,48±0,13	0,58	83	18±2			<16	16

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica (F. C. CANAVEZ) e à FAPESP pelo auxílio financeiro (Processo No. 08/11511-8).

6 – Referências

Bayon, G.; Birot, D.; Bollinger, C. e Barrat, J.A. (2011) Multi-element determination of trace elements in natural water reference materials by ICP-SFMS after Tm addition and iron co-precipitation. Geostandards and Geoanalytical Research, 35:145–153.

Taylor, S.R. e McLennan, S.M. (1985). The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific (Oxford), 298 pp.

Zhu, Y.; Itoh, A. e Haraguchi, H. (2005). Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP-MS Using a Chelating Resin-Packed Minicolumn for Preconcentration. Bulletin Chemical Society Japan, 78:107–115.

Determinação de elementos-traço em amostras de formações ferríferas para a preparação de materiais de controle de qualidade

Geraldo Magela Santos SAMPAIO[1], Jacinta ENZWEILER[1], Margareth Sugano NAVARRO[1], Hermínio Arias NALINI JR[2]

1- Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – geraldosampaio@ige.unicamp.br; jacinta@ige.unicamp.br; msugano@ige.unicamp.br; 2- Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) – nalini@degeo.ufop.br

Resumo
Elementos-traço foram determinados em materiais de referência (MR) internacionais de formações ferríferas e em três amostras do Quadrilátero Ferrífero (MG). Os objetivos foram avaliar o método analítico de determinação desses elementos por ICP-MS nessa matriz e definir as amostras mais apropriadas para produzir materiais de referência para controle de qualidade metrológica (MCQ). O método analítico é adequado ao uso em termos de limites de detecção e precisão. Os resultados obtidos nos MR foram comparados com valores publicados, uma vez que eles não possuem valores certificados/recomendados. Duas das três amostras analisadas apresentaram características apropriadas para a preparação de MCQ.
Palavras-chave: Materiais de Controle de Qualidade, formações ferríferas, lantanídeos, ICP-MS

Abstract
Trace elements were determined in international reference materials (RM) of iron formations and in three samples from Quadrilátero Ferrífero (MG). The objectives were to evaluate the analytical method to analyse such matrix by ICP-MS and to select the appropriate samples to produce metrological quality control (QCM) reference materials. The analytical method is fit for purpose in terms of limits of detection and precision. The results obtained for the RM were compared with published values, since they do not have certified/recommended values. Two of the three analyzed samples have suitable characteristics for the preparation of QCM.
Keywords: Quality Control Materials, iron formation, lanthanides, ICP-MS.

1. Introdução

Materiais de referência (MR) são amplamente empregados em laboratórios analíticos. Há diferentes categorias de MR, em função da forma de produção, caracterização e usos. Os MR certificados (MRC) constituem a mais elevada categoria de MR porque possuem valores de propriedade e incertezas associadas, obtidas por procedimentos metrologicamente válidos. Os MRC fornecem rastreabilidade metrológica e são usados, principalmente, na validação de métodos analíticos e calibração de instrumentos analíticos.

Os MR para controle de qualidade (MCQ) não são MRC e com frequência são produzidos internamente nos próprios laboratórios para o controle metrológico de qualidade das análises, tais como verificações de desempenho de instrumento de medida e estudos de precisão/estabilidade de métodos analíticos. Os MCQ representam as amostras de rotina e que podem ter valores bem definidos para os elementos de interesse. Para ser utilizado como MCQ, o material precisa ser suficientemente homogêneo e estável pelo tempo estimado de uso.

Os MR disponíveis de formações ferríferas não são certificados (Abbey *et al.* 1983; Govindaraju 1984), mas tem valores de elementos maiores e traços recomendados e podem ser usados para avaliar os métodos analíticos quando amostras com essa matriz são analisadas. Dentre outros elementos-traço, as concentrações de lantanídeos (Ln) são baixas e são de grande interesse para estudos de fonte e as condições de formação dessas antigas rochas sedimentares de origem marinha (Dulski 1992, Spier *et al.* 2007, 2008). As medidas de Ln são idealmente realizadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), que apresenta limites de quantificação adequados (Linge & Jarvis 2009).

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo avaliar a composição de algumas amostras de formações ferríferas para definir as de matriz mais apropriada para produzir MCQ. O foco específico do trabalho é determinar os lantanídeos em amostras de formações ferríferas e em cinco materiais de referência avaliando os resultados comparativamente aos publicados.

3. Materiais e Métodos

Três amostras de formações ferríferas, BRU (Itabirito friável, proveniente da Mina de Brucutu, São Gonçalo do Rio Abaixo), IF e HF (Itabirito friável e hematita friável, respectivamente, proveniente de minas em Itabira), do Quadrilátero Ferrífero (MG) foram cedidas pela empresa Vale em parceria com o DEGEO/UFOP. As amostras (~10 kg) foram homogeneizadas e quarteadas. As amostras apresentavam granulometria média e cerca de 100 g de cada uma foram moídos em moinho com panela e discos de ágata.

Os MR FeR-1, FeR-2, FeR-3 e FeR-4 (CCRMP-CANMET-MMSL, Canadá) e IF-G (GIT-IWG, França) foram utilizados para o estudo do método analítico proposto para a determinação dos elementos-traço.

Água ultrapura obtida em sistema Milli-Q (Millipore) e os ácidos (HF, HNO_3, $HClO_4$ e HCl) concentrados MERCK® purificados por sub-destilação foram utilizados. As soluções de calibração e os padrões internos (In e Re) foram preparados a partir de soluções certificadas de 10 µg/mL (*High-Purity Standards, USA).* As medições de 27 elementos-traço, incluindo os lantanídeos, foram realizadas em ICP-MS quadrupolar equipado com cela de colisão (CC-ICP-MS, *Thermo X Series 2).*

Cada amostra e MR foi dissolvido com HF/HNO_3/HCl/$HClO_4$ em frascos Savillex®, quatro vezes em dias diferentes, e a diluição final para as medidas foi 2.000 vezes.

4. Resultados

O coeficiente de variação (CV) dos resultados dos lantanídeos obtidos nas quatro dissoluções apresentou valores entre 0,5 e 7,5% para os MR e entre 0,5 e 10,5% para as amostras, condizentes para as concentrações que variaram entre 0,027 a 12 $mg \cdot kg^{-1}$.

Os resultados obtidos para os Ln nos MR foram comparados com valores publicados em diagramas de normalização em relação ao PAAS (Post Archean Australian Shale) (McLennan 1989) conforme sugerido por Spier *et al.* (2007) (Figura 1).

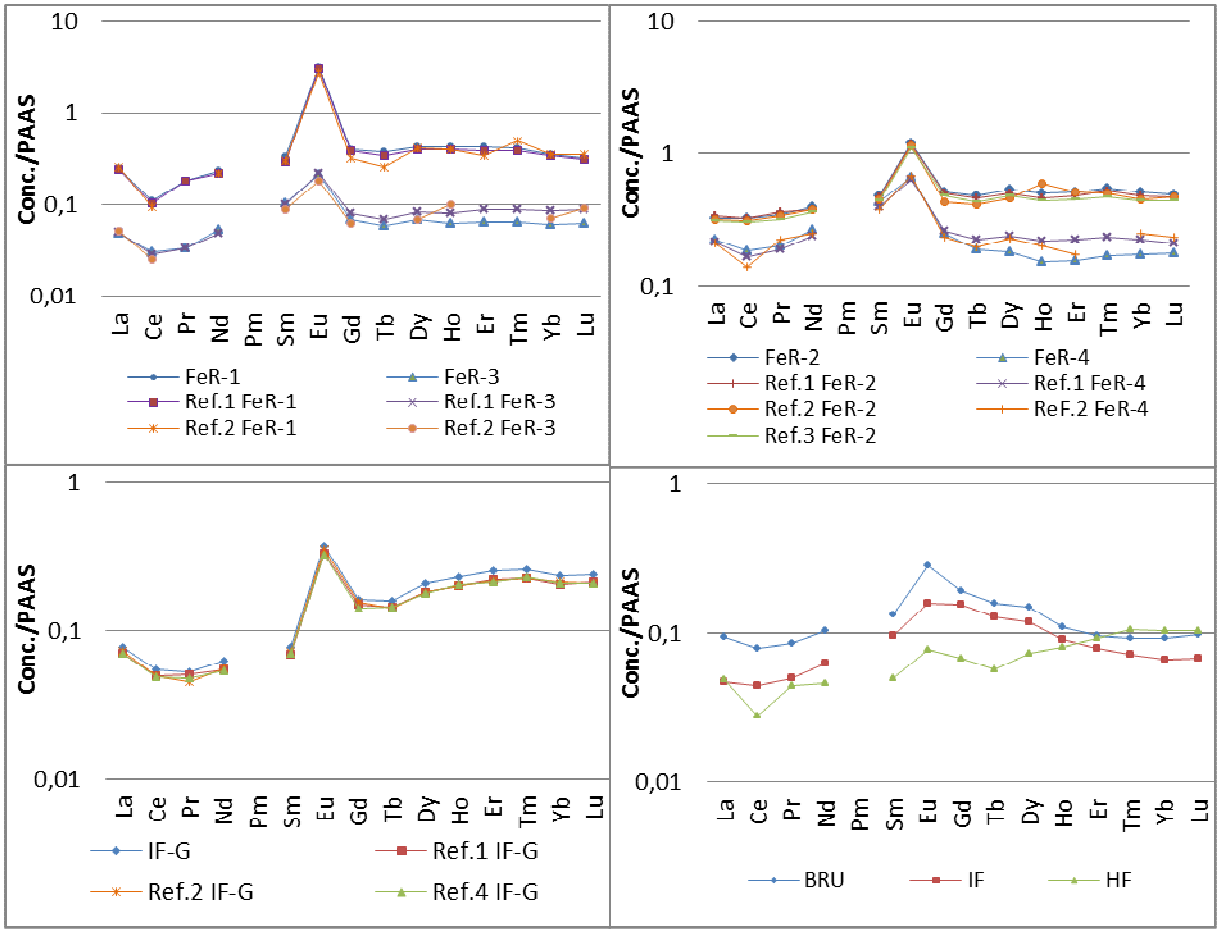


Figura 1: Diagramas de normalização dos resultados dos Ln pelo PAAS nos MR FeR-1 e FeR-3 (Sup. Esquerdo), FeR-2 e FeR-4 (Sup. Direito), IF-G (Inf. Esquerdo) e de valores publicados (Ref.1: Dulski 2001, Ref.2: Govindaraju 1994, Ref.3: Alexander *et al.* 2009, Ref.4: Bolhar *et al.* 2004), e nas amostras BRU, IF e HF (Inf. Direito).

Os resultados obtidos para os MR apresentam padrões de normalização em relação ao PAAS semelhantes aos publicados por outros autores, exceto em alguns casos isolados como os Ln pesados nos MR FeR-3 e FeR-4. Estas diferenças poderiam ser explicadas pela dissolução incompleta dos MR, pois neste trabalho utilizou-se HF, HNO_3 e HCl na etapa inicial enquanto Dulski (2001), por exemplo, utilizou HF e $HClO_4$ sob pressão na primeira parte do procedimento. Novas dissoluções serão testadas, com pressão e sinterização com Na_2O_2 para avaliar a hipótese acima mencionada.

Os limites de detecção do método (MDL) foram determinados pela análise de 5 soluções de brancos dopados com concentrações elementares cerca de 3 vezes maiores que a média de 10 brancos do procedimento preparados em dias distintos. Os MLD obtidos são pelo menos 10 vezes menores que as concentrações dos elementos nas amostras e nos MR, tornando o método adequado para a determinação dos mesmos.

Os CV obtidos para os resultados da amostra IF são menores que os das amostras HF e BRU, principalmente para os Ln. As amostras IF e HF parecem indicadas para a preparação do MCQ. Os perfis de Ln nas amostras normalizados pelo PAAS apresentam diferenças significativas entre si, como enriquecimento dos Ln pesados na amostra HF em relação às amostras BRU e IF. Há anomalias positivas de Eu nas três amostras analisadas. Testes adicionais servirão para avaliar se as oscilações nos perfis de Ln das amostras provêm da dissolução incompleta ou da heterogeneidade das amostras.

5. Agradecimentos

H.A.N.Jr agradece pelo projeto PRONEX FAPEMIG CRA-APQ-00415-09.

6. Referências

Abbey S., McLeod C.R., Liang-Guo W. 1983. FeR-1, FeR-2, FeR-3 and FeR-4: Four Canadian iron formation samples prepared for use as reference materials. Geological Survey of Canada, Paper, **83**: 1-9.

Alexander B.W., Bau M., Andersson P. 2009. Neodymium isotopes in Archean seawater and implications for the marine cycle in Earth's early oceans. *Earth and Planetary Science Letters,* **283:** 144-155.

Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. 2004. Characterisation of early Archean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters,* **222:** 43-60.

Dulski P. 1992. Determination of Minor and Trace Elements in Four Canadian Iron Formation Standard Samples FeR-1, FeR-2, FeR-3 and FeR-4 by INAA and ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, **16**: 325-332.

Dulski P. 2001. Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP- MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostandards Newsletter*, **25**: 87-125.

Govindaraju K. 1984. Report on two GIT-IWG geochemical references samples – albites from Italy, AL-I and iron formation sample from Greenland, IF-G. *Geostandards Newsletter*, **8**: 63-113.

Govindaraju K. 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter,* **18**: 1-158.

Linge K.L. & Jarvis K.E. 2009. Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **33**: 445-467.

McLennan, S.B. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements. Miner. Soc. Am.*, Washington, pp. 169–200.

Spier C.A., Oliveira S.M.B. de, Sial A.N., Rios F.J. 2007. Geochemistry and Genesis of the Banded Iron Formation of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambian Research*, **152**: 170-206.

Spier C.A., Oliveira S.M.B. de, Rosière C.A., Ardisson J.D. 2008. Mineralogy and trace-element geochemistry of the High-grade iron ores of the Águas Claras Mine and the comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Miner Deposita,* **43:** 229-254.

Extração em Fase Sólida para Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Matriz Aquosa de Estudos Ambientais.

Paulo S. E. da Silva JÚNIOR[1], Sara. A. Nascimento ROCHA[1], Joil J. CELINO[1,2]

1- Núcleo de Estudos Ambientais, Universidade Federal da Bahia (UFBA) – pseloy@hotmail.com; Sarah@ufba.br; 2 - Programa de Pós-Graduação Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), Universidade Federal da Bahia (UFBA) - joil@ufba.br

Resumo
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), introduzidos no ambiente por fontes naturais e antrópicas, são de grande interesse, em virtude do seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico. Em matrizes aquosas, com a diminuição dos custos e praticidade no processo, a extração em fase sólida (EFS) está crescentemente sendo utilizada na quantificação. Este trabalho aborda a utilização da EFS em matrizes aquosas ambientais, bem como variantes, tais como o efeito da adição de co-solvente na amostra e a razão do fluxo de percolação da amostra sobre os cartuchos de EFS. A técnica apresentou satisfatória eficiência na recuperação e reprodutibilidade frente à comparação com o método padrão, além de reduzido consumo de solvente e facilidade na etapa do preparo da amostra.
Palavras-chave: Extração em Fase Sólida, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Matriz Aquosa.

Abstract
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), introduced into the environment by natural and anthropogenic sources, are of great interest because of their potential toxic, mutagenic and carcinogenic. In aqueous matrices, with the decrease of costs and practicality in the process, solid phase extraction (SPE) is increasingly being used for quantification. This paper discusses the use of SPE in aqueous environmental matrices, as well as variants such as the effect of adding co-solvent in the sample and the ratio of change in sample on the cartridge SPE. The technique showed satisfactory reproducibility and recovery efficiency in front of the comparison with the standard method, as well as reduced solvent consumption and ease of sample preparation step.
Keywords: Solid Phase Extraction, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Aqueous Matrix.

1. Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (**HPA**s) são de grande interesse ambiental, em virtude do seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico. Devido principalmente à baixa solubilidade, o que consequentemente favorece a alta hidrofobicidade, os HPAs presentes na água apresentam grande afinidade pelas frações orgânicas particuladas e dissolvidas, podendo ser transportados a longas distâncias, alcançando inclusive áreas remotas.

Apesar da considerável eficiência da extração em fase sólida (**EFS**) na análise de compostos orgânicos, existe um número de fatores que influenciam na recuperação de HPAs. Consequentemente, com o apoio financeiro concedido pela FAPESB através do Termo de Outorga – no. APR0365/2008 e pelo financiamento das análises laboratoriais através do CTPETRO - FAPEX – PETROBRAS - CNPq (no. 2201074500), este trabalho se propôs a investigar a utilização da EFS na determinação de HPAs em matrizes aquosas ambientais, bem como suas principais variantes, tais como o efeito da adição de co-solvente

na amostra; razão do fluxo de percolação da amostra sobre os cartuchos de EFS e a eluição dos HPAs nos cartuchos.

2. Parte Experimental

2.1. Material

Foram utilizados em todos os experimentos, incluindo a limpeza de material, solventes grau cromatográfico bidestilados e água Milli-Q (sistema Millipore). Os padrões dos 16 HPAs foram obtidos da Sigma-Aldrich (USA), apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza. Os HPAs estudados foram: Naftaleno (NAP); Acenaftileno (ACY); Acenafteno (ACE); Fluoreno (FL); Fenantreno (PHEN); Antraceno (ANT); Fluoranteno (FLR); Pireno (PYR); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (CHRY); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Indeno(1,2,3-cd)pireno (INP); Dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiP). A sílica gel e o Na_2SO_4 anidro foram obtidos da Merck (USA) e Vetec,

2.2. Procedimentos

A matriz de planejamento (Tab. 1) foi em dois níveis com 3 variáveis (2^3) com quadruplicata do ponto central (PC), resultando uma matriz de planejamento com 12 experimentos, sendo que cada experimento foi feito em duplicata.

Tabela 1 – Matriz de planejamento.

Variável	Nível inferior (-)	Nível superior (+)
Co-solvente	Sem co-solvente	Com co-solvente
Solvente de eluição	DCM	Acetona/ DCM
Volume de solvente de eluição	2 mL	4 mL

Foi necessário fazer quadruplicata do PC e não triplicata como de costume, devido à presença de variáveis qualitativas como co-solvente (avaliação da necessidade de utilizar ou não co-solvente, com o intuito de evitar a adsorção dos analitos nas paredes do recipiente de coleta) e tipo de solvente de eluição. A partir das definições das variáveis e dos níveis foi gerada a matriz experimental (Tab. 2).

Foi preparada uma solução estoque de 100 mg/L dos HPAs. Para cada estudo 100 mL (10 ng HPAs/mL) de amostras em duplicatas foram preparadas com as percentagens do respectivo co-solvente. O efeito da velocidade de fluxo sobre a recuperação dos HPAs foi estudado através dos fluxos de 10 e 15 mL/min. Foram avaliados como solventes de eluição dos HPAs nos cartuchos de EFS diclorometano e acetona/diclorometano (DCM) (1:1, v/v) nos volumes de 2x1 e 4x1 mL.

Tabela 2 – Matriz experimental.

Experimento	Co-solvente	Solvente de eluição	Volume de eluição (mL)
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	-	-
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	+	+
9 (PC)	+	+	3
10 (PC)	+	-	3
11 (PC)	-	+	3
12(PC)	-	-	3

O condicionamento dos cartuchos de EFS foi realizado pela passagem de 10 mL de água e, em seguida, 10 mL de água mais co-solvente. As amostras foram então percoladas através dos cartuchos C18 500 mg em fluxos de 10 e 15 mL/min. Após, serem lavados com 10 mL de água Milli-Q, os cartuchos foram centrifugados por 45 min a 6000 rpm e, para garantir a ausência de água, mantidos por 10 min sob fluxo de nitrogênio ultrapuro. A eluição foi conduzida através da passagem do solvente orgânico com volumes de 2x1 ou 4x1 mL, a um fluxo entre 1 e 2 mL/min. Em seguida, as amostras tiveram seus volumes reduzidos para 0,5 mL, utilizando-se fluxo de nitrogênio.

2.3. Análise por CG

Foi utilizando cromatógrafo gasoso, modelo CP-3800-Varian, interfaciado com detector de ionização por chama (DIC), com uma coluna DB-5 J&W Scientific (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de filme) acoplada. A temperatura do injetor e detector era de 280 e 300 °C, respectivamente. A temperatura de programação teve início a 85 °C permanecendo por 5 min, aumentando para 120 °C a uma taxa de 30 °C/min, em seguida para 230 °C a uma taxa de 5 °C/min, e, finalmente, para 305 °C a 3 °C/min. Foram injetados 2 µL de amostra no modo “split” (1:20), utilizando hidrogênio como gás de arraste a um fluxo de 1,0 mL/min. Para melhorar a definição, principalmente dos últimos HPAs eluídos da coluna, foi utilizado um programa de pressão (início em 53 até 98 kpa a uma taxa de 2 kpa/min).

3. Resultados Parciais e Discussão

3.1. Adição de co-solvente na amostra

Primeiramente fez-se adição da acetona como co-solvente na amostra. Os resultados estão expressos na Figura 1. A acetona foi superior, principalmente na recuperação dos HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos.

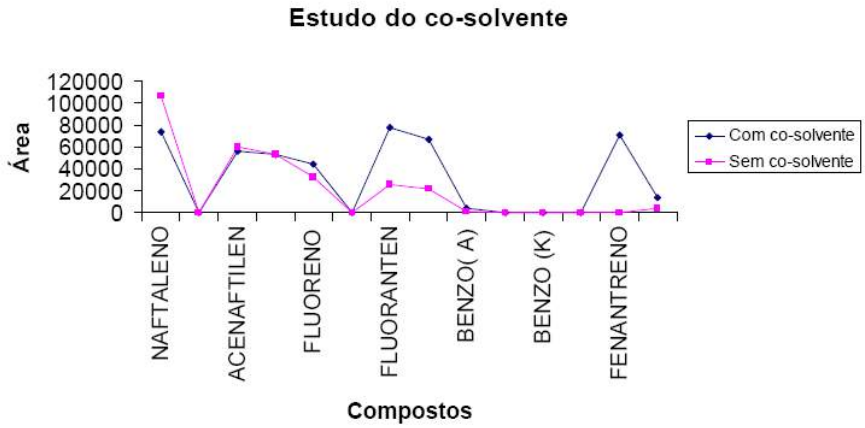


Figura 1 - Estudo da adição acetona como co-solvente à amostra.

3.2. Efeito da razão de fluxo na percolação de HPAs nos cartuchos de EFS

Na Figura 2 pode ser verificado um decréscimo na recuperação de NAP, ACE e ANT com o aumento do fluxo de percolação. Por outro lado, a recuperação é maior para FLR, PYR e BaP quando o fluxo é aumentado para 15 mL/min.

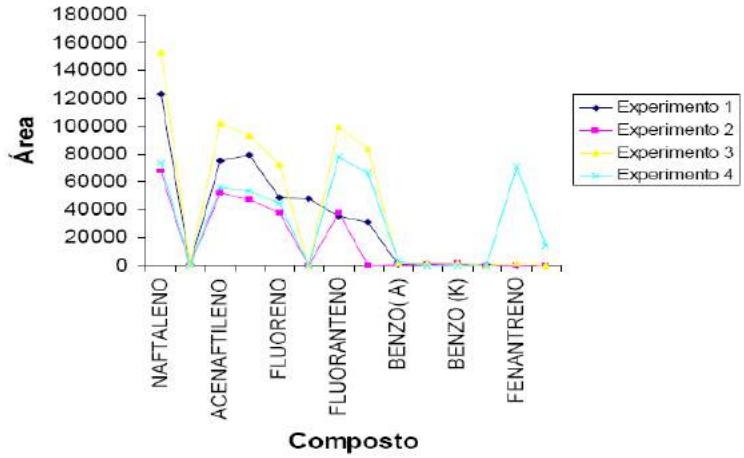


Figura 2 – Estudo da variação dos parâmetros (solvente de eluição e volume de eluição) em relação à área de pico dos compostos.

Geoquímica de água numa lagoa de área urbana, Salvador-BA

Marcio de Jesus SILVA[1,2]; Karina Santos GARCIA[2,a]; Larissa Barreto PINHEIRO[2,3,c]; Jessica Beatriz Alves PALMEIRA[2,3,d]; Joil José CELINO[2,b]

1– Programa de Pós-Graduação Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), Universidade Federal da Bahia (UFBA) – msilva.quimica@gmail.com; 2– Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA) – [a]garciaks4@yahoo.com.br, [b]joil@ufba.br ; 3– Graduação em Oceonografia – [c]larissapsy@ig.com.br, [d]jessicapalmeira06@hotmail.com

Resumo
Com o objetivo de avaliar a qualidade da água do Dique do Tororó, situado na cidade do Salvador (BA) foram analisados os parâmetros físicos e químicos de amostras coletadas na superfície em 20 estações de amostragem. Dados obtidos *in* situ e laboratoriais revelaram que a concentração de fósforo total, nitrato e amônio, como também o valor de pH estavam acima do valor de referência do CONAMA. A análise estatística multivariada revela uma forte correlação positiva entre os compostos nitrogenados (NH_3, NH_4^+ e NO_3^-), temperatura, pH, oxigênio dissolvido e fósforo total, como componente principal. O agrupamento hierárquico representou dois grupos com uma forte ação da atividade antrópica na região nos pontos das margens e do centro da lagoa. Sendo assim, mais estudos devem ser realizados, afim de que possam determinar um padrão da distribuição dos parâmetros analidados.

Palavra-chave: Água superficial, Qualidade, Estatística multivariada, Físico-químicos

Abstract
Aiming to evaluate the water quality of the Dique do Tororo, situated in the city of Salvador (BA) were analyzed for physical and chemical properties of surface samples collected at 20 sampling stations. Data obtained in situ and laboratory findings revealed that the concentration of total phosphorus, nitrate and ammonium, as well as the pH value was above the reference value of CONAMA. Multivariate statistical analysis shows a strong positive correlation between nitrogen compounds (NH_3, NH_4^+ and NO_3^-), temperature, pH, dissolved oxygen and total phosphorus as the main component. The hierarchical clustering represented two groups with a strong action of human activity in the region in sections of the border and the center of the pond. Therefore, more studies should be conducted so that they may establish a pattern of distribution of analyzed parameters.

Keywords: Surface water, quality, multivariate statistics, physical chemistry

1. Introdução

A contaminação de um corpo hídrico está associada às atividades antrópicas realizadas em seus domínios, pois um crescimento populacional desordenado nas áreas urbanas gera agressões ao meio ambiente. Contudo é de fundamental importância traçar diretrizes com o intuito de adequação frente aos requisitos para a qualidade da água. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar, através dos parâmetros físicos e químicos, com base na estatística multivariada, a qualidade da água do Dique do Tororó: espaço turístico com diversas atividades de lazer e subsistência, como a pesca.

2. Materiais e Métodos

Foram estabelecidas 20 estações de amostragem, com a finalidade de determinar os parâmetros físicos e químicos *in situ* com a sonda multi-parâmetros Eureka HP iPAQ hx 2490c Comm, tais como: pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), condutividade, sólidos

totais dissolvidos (STD), íon amônio e nitrato, amônia total, potencial redox (Eh). A Figura 1 localiza os pontos amostrados. As amostras de água coletadas foram acondicionadas e encaminhadas para o Laboratório do Núcleo de Estudos Ambientais da UFBA para as análises químicas de fósforo total, segundo método Grasshoff et al.(1999) e carbono orgânico particulado (COP) determinado pelo método do dicromato (Strickland & Parsons, 1972) e realizada em espectrofotômetro modelo Varian Cary 50 Probe com comprimentos de onda em 880 nm e 440 nm, respectivamente. Os resultados obtidos foram comparados com os valores limites estipulados pelo CONAMA 357/2005. A análise estatística multivariada foi feita através do software Statistica versão 7.0.

Figura 1. Mapa dos pontos de amostragem

3. Resultados e Discussão

Segundo resolução n. 357/2005 do CONAMA, a classificação para a água do Dique do Tororó seria de água doce de classe III, que pode ser destinada para a pesca amadora e recreação de contato secundário. A concentração de nitrato (Fig 2a) encontra-se muito acima do valor estipulado pelo CONAMA, assim como o fósforo total e o pH (Fig 2b).

A análise estatística por agrupamento hierárquico (*Cluster*) e de componente principal (*ACP*) revela que as componentes 1 e 2 explicaram, 77,76% da variância total das variáveis (Fig. 3a). A temperatura exerce uma forte correlação com a amônia, íon amônio. A amônia pode ser convertida ao íon amônio, que é a forma preferencial de nitrogênio inorgânico para as atividades de bactérias e fungos, como também pode ser oxidada ao íon nitrato por meio de microorganismos em pH elevado. Desse modo, a amônia torna-se fonte para o íon nitrato e amônio, visto que, estas espécies tiveram uma correlação positiva.

O elevado valor do pH, apresentado na Figura 2b, favorece a formação da amônia pelos microorganismos fixadores de nitrogênio gasoso. Esse processo agregado a degradação de materiais orgânicos lançados por indivíduos que transitam nessa região ou esgotos clandestinos, é uma possível justificativa da presença nesse ambiente. O fósforo encontrado pode ser atribuído a matéria orgânica em processo de decomposição. Por outro lado, a condutividade, STD e Eh tiveram uma forte correlação negativa. A condutividade está associada diretamente ao STD, revelando um indicativo de poluição. O Eh positivo demonstra um ambiente oxidante o que justifica a sua interação com as espécies amônia e íon nitrato (Fig. 2a) e reforçada na ACP com uma correlação negativa com estes dois parâmetros.

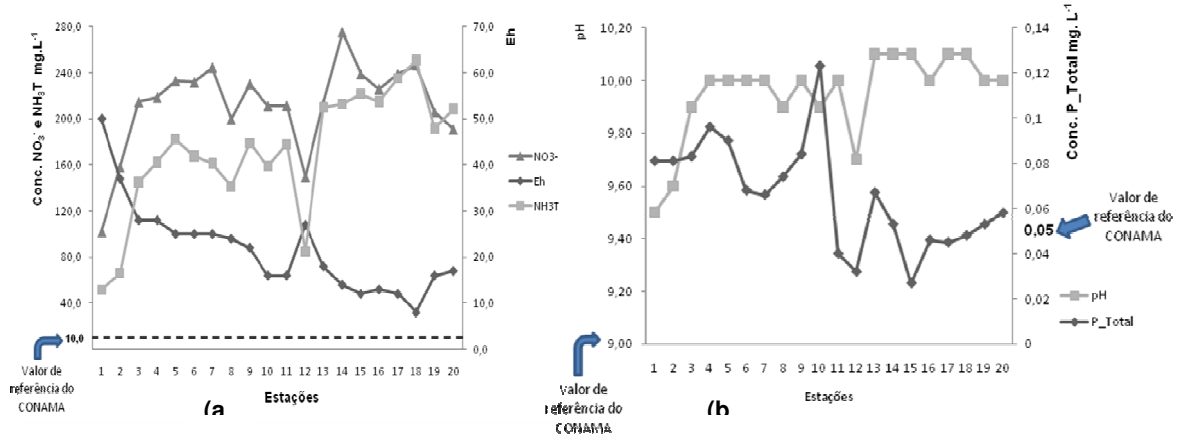


Figura 2. (a) Diagrama dos valores da concentração de amônia e nitrato, potencial redox, Eh. **(b)** Valor do pH e a concentração de fósforo total.

Nota-se a formação de dois grupos distintos com uma influência direta das componentes antrópicas: o primeiro grupo está representado pelos pontos 1, 8, 10, 3, 18, 11, 5, 17, 20, 7, 14 e 19, sendo que, os pontos 1, 3, 5, 7, 11 estão localizados na margem do lago, onde foram encontradas as maiores concentrações dos compostos nitrogenados (NH_3, NH_4^+ e NO_3^-). O segundo grupo, dado pelos pontos 12, 15, 16, 9, 4, 6, 13 e 2, no qual os pontos 12, 16 e 15 localizados no centro do lago também apresentaram concentrações elevadas para compostos nitrogenados.

A elevada concentração de nitrogênio na forma de amônia na água residual significa que houve um recente despejo de esgoto doméstico, devido à matéria orgânica não ter sido oxidada. Por outro lado, se o lançamento for antigo o nitrato se destacará, pois é a forma mais oxidada. Essa espécie foi encontrada em elevada concentração em todas as estações de amostragem.

4. Considerações Finais

Os valores da concentração de fósforo total, íon amônio e nitrato, e o pH apresentaram-se acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 estão associados a fontes de lançamentos de esgotos na lagoa do Dique do Tororó, por sua vez, o nitrato encontrado em altas concentrações que é oriundo de lançamentos antigos de esgotos domésticos e está associado à degradação da matéria orgânica. As técnicas de análise multivariada apresentaram capacidade de representar uma variação dos parâmetros estudados, com o intuito de revelar a qualidade da água de um corpo hídrico. Mais estudos devem ser feitos para determinar um padrão de distribuição dos parâmetros analisados (i.e. sazonalidade) e assim inferir as componentes que interferem em suas concentrações.

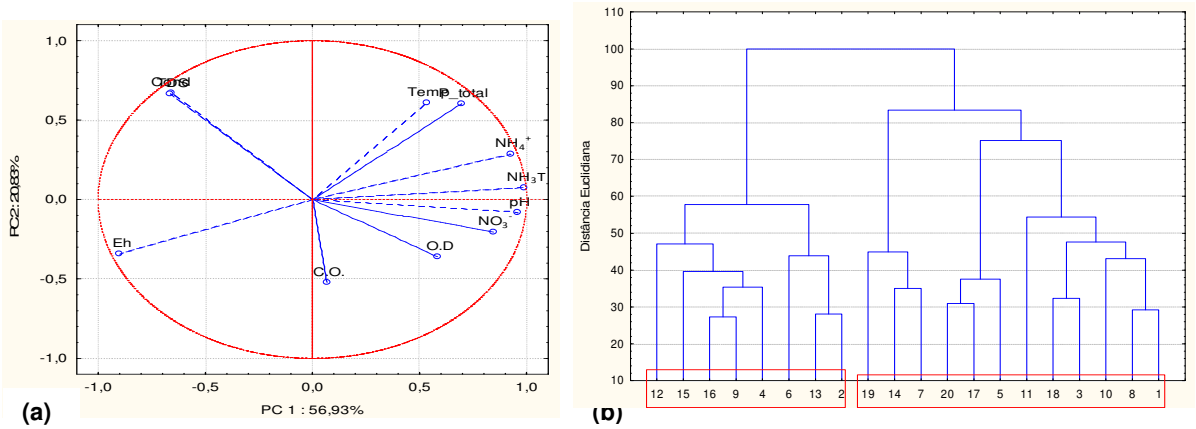


Figura 3. (a) Gráfico da componente principal. **(b)** Dendrograma pelo método de Ward, aplicado para os pontos de amostragem.

5. Referencias

CONAMA. 2005. *Resolução 357 de 18/03/2005. Dispõe sobre a classificação das águas.* Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html> . Acesso em 12/11/2010.

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K. & EHRHARDT, M. 1999. Methods of Seawater Analyses. Ed. Willey-VCH, Weinhein, 3ª edição, 599 pp.

STRICKLAND,J.D.H.; PARSONS,T.R.; 1972. A pratical handbook of seawater analysis. Bulletin Fisheries Research Board of Canada, 167: 207-211.

Aspectos geoquímicos de sedimentos da Formação Solimões (Assis Brasil, Acre).

Patricia M. PEREIRA[1], Vanda P. LEMOS[1], Laís C. TAVARES[1],Thiago A. MARTINS[1], Elizabeth RODRIGUES[2],
1- Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica (UFPA) – patricia_magalhaes@ymail.com; vplemos@ufpa.br; tiago_ufpa@yahoo.com.br; laistavares02@yahoo.com.br; 2- Faculdade de Química (UFPA) – beth@ufpa.br.

Resumo
Amostras de sedimento dos rios provenientes da formação Solimões (Assis Brasil – AC) foram estudadas com o objetivo de avaliar suas propriedades como precursores na síntese de organo-argilas a serem utilizadas em processos de tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso. As técnicas analíticas de caracterização foram: difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (espectros FTIR) e fluorescência de raios-X (FRX). As análises de DRX indicaram que as amostras apresentam como minerais principais o quartzo e minerais de argila dos grupos da esmectita e caulinita, além de feldspato e calcita. Os espectros FTIR registraram a presença de bandas características dos grupos OH internos e externos e dos grupos aluminol e silanol da esmectita e caulinita. As análises química apresentaram razões SiO_2/Al_2O_3 variando de 2.84 e 3.52.
Palavras-chave: esmectita, caulinita, DRX, Acre

A**bstract**
Sediment samples from the rivers Solimões formation (AssisBrazil - AC) were studied to evaluate its properties as precursors in the synthesis of organo-clays to be used inprocesses for organic and inorganic pollutants in environment aqueous. Analytical techniques for characterization were diffractionX-ray (XRD), Fourier transform infrared fourier (FTIR spectra) and X-ray fluorescence (XRF). Analyses of XRD indicated that the samples as the major minerals quartz and clay minerals of kaolinite and smectite groups, andfeldspar and calcite. The FTIR spectra recorded the presence of bands characteristics of OH groups internal and external groups and aluminol and silanol of smectite and kaolinite. The chemical analysis showed SiO_2/Al_2O_3 reasons ranging from 2.84 and 3.52.
Keywords: smectite, kaolinite, XRD, Acre

1- Introdução:

As amostras analisadas são sedimentos oriundos da formação Solimões, do Estado do Acre, com elevados teores de minerais de argila, quartzo e carbonatos (Almeida *et al.,* 2003), A esmectita é predominante entre os grupos de minerais de argila identificados nesses sedimentos (Silva 2008). As esmectitas, de fórmula teórica $M_x[Si_8]Al_{3,2}Fe_{0,2}Mg_{0,6}O_{20}(OH)_4$, onde M é o cátion trocável, que pode ser substituído por cátions inorgânicos ou orgânicos. A presença de cátions orgânicos transforma a natureza da argila de hidrofílica para hidrofóbica (Lee & Kim 2002), possibilitando seu uso no campo de nanocompósitos poliméricos (Silva & Ferreira 2008) com aplicabilidade em tratamentos de resíduos orgânicos e inorgânicos (Manjaiah *et al.,* 2010). A presença de cátions inorgânicos (Al, Ti, Zr, Si,Fe e Al_{13} – $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ leva à formação de complexos catiônicos inorgânicos (matriz pilarizada) que por apresentarem sítios de Brönsted-Lowry e Lewis podem ser utilizadas em diversas aplicações industriais (Guerra *et al.,* 2006)

A identificação dos minerais do grupo da esmectita, natural e modificada, é geralmente associada a reflexões basais (001), identificados por meio da expansão e

contração de suas camadas quando em contato com íons específicos, líquidos orgânicos polares e aquecimento (Riker 2005).

Este trabalho teve como objetivo principal identificar a presença do grupo da esmectita em sedimentos coletadas ao longo dos rios, próximo à BR-317 (Assis Brasil- Acre) e caracterizá-los por: difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e fluorescência de raios-X (FRX) com o intuito de avaliar a potencial aplicação destes sedimentos como material de partida na síntese de organo-argilas a serem utilizadas em processos de tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso.

2- Materiais e Métodos:

Duas amostras (S2N e S10N) provenientes de rios próximos a BR-317, município Assis Brasil, estado do Acre, foram trituradas, quarteadas e pulverizadas. A amostra total e fração argila foram analisadas por DRX: Philips X'PERT PRO PW3050, Cu λα = 1,54056 Å, 2θ= 5° a 70°, 2°/min, 40kV, 40mA e tempo de 20s. Fração argila: 2θ = 3° - 35°. Análises complementares foram realizados por FTIR: Thermo electron IR 100, 4000 a 400 cm^{-1}, 40 rotações e resolução de 2 cm^{-1} e FRX: PANalytical, Axios Minerals, tubo de raios-x cerâmico, ânodo de Rh de 2,4kW.

3– Resultados e Discussão

No difratograma da fração total (Fig. 1), em ambas as amostras, foi identificada a reflexão d_{001} dos argilominerais do grupo da esmectita. As amostras apresentaram uma mineralogia tanto de minerais de argila: esmectita, traços de caulinita e ilita, quanto minerais não argilosos: quartzo-α, feldspato e a possível presença de albita e calcita.

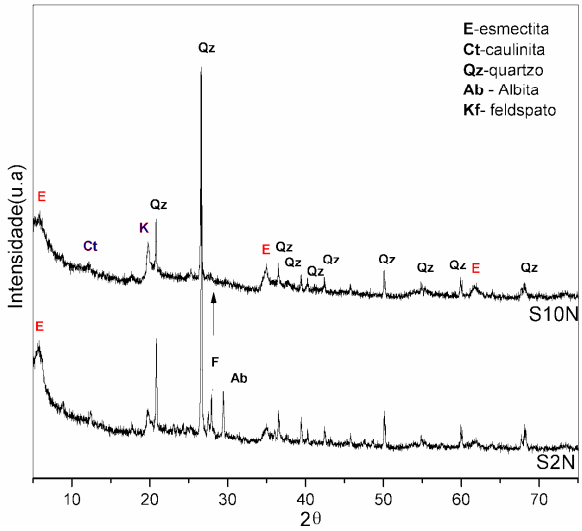


Figura 1: DRX das amostras S2N e S10N (E- esmectita, Ct- caulinita, Qz- quartzo, Ab– albita, Kf- feldspato).

Nos difratogramas da fração argila S2F e S10F (Fig. 2A e 2B), a esmectita na forma natural apresentou d_{001} ~ 15Å, expansão devido a presença de etilenoglicol d_{001} ~ 17Å sendo colapso da estrutura quando calcinada d_{001}~ 10Å. A caulinita foi identificada (natural e glicolada) pela presença do espaçamento d_{001} ~ 7Å e desaparecimento da reflexão quando aquecida, o plano d_{002} (~ 10Å) da ilita possui baixa intensidade e foi identificado em todas as etapas.

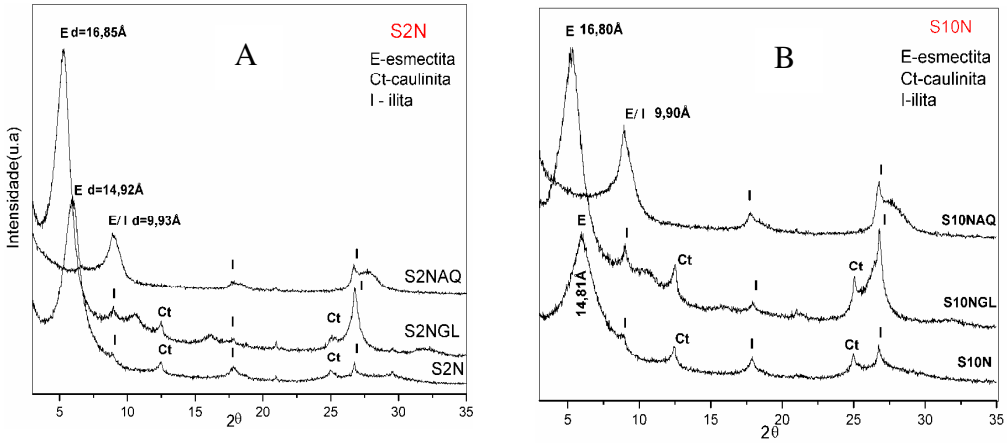


Figura 2: DRX da fração argila das amostras S2N(**A**) e S10N(**B**): S2N/S10N- seca ao ar; S2NGL/S10NGL – glicolada; S2NA/S10A – aquecida 500℃/2h.

A análise química semi-quantitativa obtida por FRX (Tab.1), para ambas as amostras indica elevados teores de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 similares aos encontrados na literatura para à esmectita (Santos 1989). O alto teor de ferro pode indicar uma composição intermediária da esmectita, entre as séries montomorilonita e beidelita-nontronita (Carrera 2008). Estes dados corroboram com os obtidos por DRX que mostraram uma redução do teor de CaO na amostra S10N, devido a ausência de feldspato e calcita.

Tabela 1: Análise química obtida por FRX para as amostras S2N e S10N.

Amostras (% p/p)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	ZrO_2	PF	Total
S2N	53,92	15,28	7,41	1,99	4,33	0,90	0,48	2,06	0,14	0,07	0,03	13,34	99,95
S10N	51,98	18,25	8,35	1,08	0,31	0,95	0,21	2,04	0,08	0,11	0,03	16,59	99,99

Os espectros FTIR das amostras S2N e S10N (Fig. 3) registraram bandas em torno de 3620 cm^{-1}, típicas das vibrações de estiramentos dos grupos OH internos e externos do grupo da esmectita e caulinita; banda em 1621 cm^{-1} correspondente à vibração de deformação da molécula de água; bandas na região próxima a 1000 cm^{-1} representantes dos grupos silanol e aluminol. A banda em torno de 870 cm^{-1} corrobora com os elevados teores

de Ferro obtidos por FRX. A presença de quartzo nas amostras é reforçada nos espectros FTIR pelos dubletos em 778/779cm^{-1} e da banda em torno de 690cm^{-1}

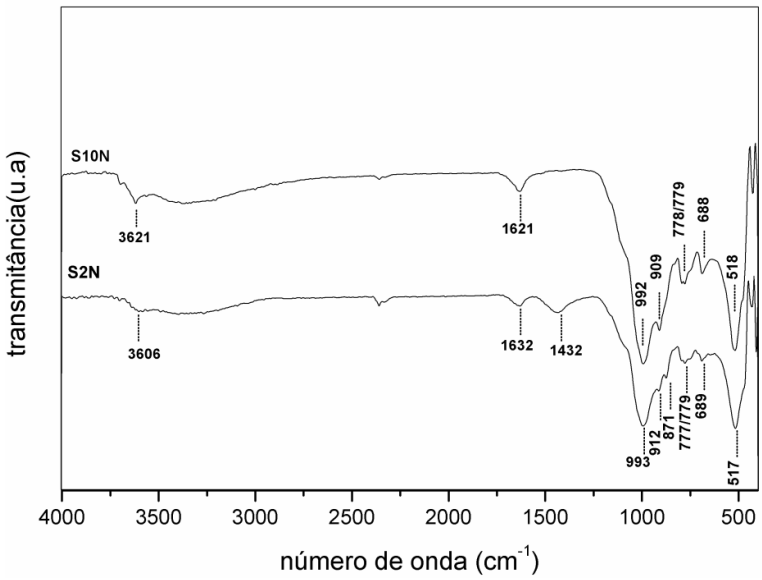


Figura 3: Espectros de FTIR: S2N e S10N.

4- Conclusões

Os dados obtidos por (DRX, FTIR e FRX) registraram a presença de esmectita como fase principal e traços de caulinita e ilita comprovados pelos teores de SiO_2 e Al_2O_3. A substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} nas folhas octaédricas é sugerida pelos elevados teores de Fe (7,41 e 8,35). A existência da série montmorilonita – nontronita beidelita parece ser intermediária e coexistente nas amostras estudadas.

Referências:

Almeida, H.D.F; Costa, M.L; Rego, J.A.R; Costa, A.M;Martins, M.M.M; Oliveira, M.S; Angélica, R. Contribuição mineralógica e química à fertilidade dos sedimentos praianos no estado do Acre. Resumos do IX Congresso Brasileiro de Geoquimica-Belém,PA. Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003. pp. 805

Guerra, D.L; Lemos, V.P; Angélica, R; Airoldi, C.Influência do método de síntese no processo de pilarização com titânio de uma esmectita da região amazônica. Cerâmica 52-232-239. 2006

Lee, S.Y & Kim, S.J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects. V.211,p.19-26. 2002.

Manjaiah, K.M; Kumar, S; Sachdev M.S; Sachedev, P; Datta, S.C. Study of clay-organic complexes. Current science, 98(7) 915-921. 2010.

Riker, S.R.L; Argilas da região de Boa Vista- Roraima: Mineralogia, Geoquímica e Aplicação tecnológica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Manaus. 204p, 2005.

Silva, A.R.V & Ferreira, H.C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtos/fornecedores nacionais e internacionais.Revista eletrônica de materiais e processos v3.3 -01-11. 2008.

Silva, T.L; Sorção de Ni e azul de metileno em esmectita de rio branco-Acre sob tratamento com cátion orgânico, dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém-Pará. 144p, 2008.

Origem, geoquímica e termometria da cimentação silicosa na Formação Teresina, Bacia do Paraná

Sara Ferreira NOMURA[1], André Oliveira SAWAKUCHI[1], Rosa Maria da Silveira BELLO[1]

1- Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo - saranomura@usp.br, andreos@usp.br, rosabell@usp.br

Resumo
A Formação Teresina (Neopermiano) na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo destaca-se por conter acentuada cimentação silicosa. Este estudo investiga a origem desta cimentação por meio da análise de inclusões fluidas em quartzo autigênico da região de Anhembi (SP). Os resultados apresentados demonstram a presença de fluidos de elevada salinidade (~14% em peso de NaCl equivalente) aprisionados à altas temperaturas (temperaturas de homogeneização > 100 °C). Assim, estes fluidos representariam um sistema hidrotermal atuante na borda da Bacia do Paraná. Considera-se que este hidrotermalismo pode estar associado à reativação permiana da Falha da Jacutinga, que afeta a Formação Teresina na região estudada, ou ser de caráter mais amplo, relacionado ao magmatismo Serra Geral de idade Eocretácea (127-137 Ma).

Palavras-chave: cimentação silicosa, Formação Teresina, Bacia do Paraná, inclusão fluida, magmatismo, hidrotermalismo.

Abstract
The Teresina Formation (Neopermian) in the eastern border of the Paraná Basin stands out due to its intense silicification. This study deals with the origin and crystallization temperatures of the autigenic silica within the Teresina Formation using fluid inclusion analysis. Our data indicate the presence of high salinity (~14% NaCl-eq. weight) and high temperature (>100°C) aqueous fluids trapped within quartz crystals. We hypothesize that these fluids can represent a hydrothermal system related to the reactivation of the Jacutinga Fault during the Neopermian or to the Early Cretaceous Serra Geral Magmatism (127-137 Ma).

Keywords: silica cements, Teresina Formation, Paraná Basin, fluid inclusions, magmatism, hydrothermalism.

1. Introdução

A Formação Teresina (Neopermiano, Bacia do Paraná) no centro-leste paulista e norte paranaense destaca-se por conter acentuada cimentação silicosa. Nesta região, a Formação Teresina compreende sucessão sedimentar terrígeno-carbonático-evaporítica depositada em mar epicontinental na porção sul do Gondwana, sendo que a sílica substitui principalmente fácies de evaporitos, coquinas, estromatólitos e calcarenitos oolíticos. Esta pesquisa teve por objetivo estimar as condições térmicas e geoquímicas dos fluidos que originaram a cimentação silicosa. Para isto, foram realizados estudos de inclusões fluidas

(petrografia óptica e microtermometria) presentes em quartzo autigênico de zonas intensamente cimentadas da Formação Teresina nas região de Anhembi (SP).

2. Resultados

Na região de Anhembi, os cristais de quartzo formam geodos no núcleo de estruturas cônicas de silexito (de altura média entre 0,5 a 1,5m), associadas à facies de siltitos laminados e calcários silicificados. No quartzo, as temperaturas de homogeneização (TH) dos fluidos variaram de 55,8 a 177,6°C, com modas em 100°C e 160°C. As temperaturas do ponto eutético (TE) apresentaram valores entre -57,8 e -43,5°C, indicando um sistema composto por H_2O + NaCl + $CaCl_2$. A salinidade indicada pelas temperaturas de fusão do gelo (TFG) (de -5,7 a -11,4°C) variou de 1,6 a 15,7% em peso de NaCl equivalente, com moda em 14,2% em peso de NaCl.

3. Discussão

A solubilidade da sílica aumenta com a temperatura, enquanto que a salinidade pode aumentar (efeito *salt-in*) ou diminuir (efeito *salt-out*) a solubilidade da sílica. Os efeitos *salt-in* e *salt-out* dependem do tipo de sal presente e da temperatura da solução aquosa. A maioria dos sais gera efeito *salt-out*, favorecendo a precipitação da sílica. Porém, este efeito decresce com o aumento da temperatura, sendo que alguns sais apresentam mudança crítica entre os efeitos *salt-out* e *salt-in* (ex. $NaSO_4$, Tc > 150°C). Os fluidos que teriam originado a cimentação silicosa na região de estudo apresentam alta salinidade (14,2% em peso de NaCl) e presença de pelo menos dois sais em solução: NaCl e $CaCl_2$. Isto sugere que os efeitos *salt-in* e *salt-out* tiveram papel importante na precipitação da sílica da Formação Teresina.

Temperaturas de homogeneização (TH) de inclusões fluidas dos cristais de quarzto estudados apresentaram modas em 100°C e 160°C. Estas temperaturas podem proporcionar condições de *salt-in* e *salt-out*, que favoreceriam a solubilização seguida de rápida precipitação de minerais silicosos. Estes valores de TH não teriam sido alcançados por soterramento sob gradiente geotérmico atual da Bacia do Paraná (20-30°C/km). Assim, uma fonte de calor adicional seria necessária para geração destes fluidos aquosos aquecidos (hidrotermalismo). Duas hipóteses são propostas para explicar a origem deste hidrotermalismo: 1) reativação permiana da Falha da Jacutinga, que afeta a Formação Teresina na região estudada; 2) associação com o magmatismo Serra Geral de idade Eocretácea (127-137 Ma).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo: 2009/52270-6), à Dra. Maria Sylvia Dantas pelas análises Raman (Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais) e à Alexandra Fernandes Oliveira (Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo (IGC – USP)), Johanna Mendéz Duque (IGC - USP) e Manuela Pinheiro Ferreira (IGC - USP) pela colaboração na aquisição de dados de campo e laboratoriais.

MINERALOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE FRAGMENTOS CERÂMICOS ARQUEOLÓGICOS DO SÍTIO JABUTI, BRAGANÇA, PARÁ.

Suyanne F. S. RODRIGUES[1], Marcondes L. COSTA[2], Maura I. SILVEIRA[3], Dirse C. KERN[4], Juergen GOESKE[5]

1- Universidade Federal do Pará (UFPA) - suyanneflavia@hotmail.com; 2- Universidade Federal do Pará (UFPA - mlc@ufpa.br; 3- Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG) - maura@marajoara.com; 4- Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG)- kern@museu-goeldi.br; 5- ZWL- juergen.goeske@werkstoffanalytik.de

RESUMO
O presente trabalho investigou a composição química e mineralógica de fragmentos cerâmicos de solos tipo Terra Preta Arqueológica do sitio Jabuti (litoral do estado do Pará), com objetivo de investigar sua composição e procedência de suas matérias primas. As amostras foram analisadas por DRX (mineralogia) e ICP-MS (composição química), cujos resultados demonstram que estes fragmentos são constituídos por quartzo, "metacaulinita", crandallita-goyazita, microclineo, anatásio e muscovita. Exceto a crandallita-goyazita, os minerais identificados são compatíveis com a geologia da região, portanto a matéria prima mineral básica é proveniente dos arredores do sítio. Por outro lado, a crandallita-goyazita se formou a partir da reação química entre a fase amorfa tipo metacaulinita das vasilhas com o fósforo e cálcio contidos nos alimentos e nas conchas empregadas como antiplástico liberados na solução de cozimento.

Palavras-chave: cerâmica arqueológica, matéria prima, TPA.

Abstract
This study investigated the chemical and mineralogical composition of ceramic fragments from Amazon Dark Earth of archaeological site Jabuti (coast of Pará state), in order to investigate its composition and origin of their raw materials. The samples were analyzed by XRD (mineralogy) and ICP-MS (chemical composition), whose results show that these fragments consist of quartz, "metakaolinite" crandallite-goyazite, microcline, muscovite and anatase. Except crandallite-goyazite, minerals identified are consistent with the geology of the region, so the basic mineral raw material comes from the vicinity of the site. On the other hand, crandallite goyazite-formed from the chemical reaction between the amorphous phase metakaolinite type of pottery with phosphorus and calcium contained in food and shells used as antiplástico released into the cooking solution.

Keywords: archeological ceramics, raw material, ADE

1. INTRODUÇÃO

Estudos mineralógicos e químicos de fragmentos cerâmicos arqueológicos (FCs) vêm se demonstrando como uma importante ferramenta para investigações de suas matérias primas, o que permite avaliar o possível intercâmbio cultural entre populações pretéritas, como aqueles provenientes de sítios com Terra Preta Arqueológica da Amazônia (TPA), porém com maiores restrições devido às alterações que sofreram com o intenso intemperismo sobreposto (Costa et al., 2004). O presente trabalho investigou neste sentido os FCs provenientes de TPA do sitio Jabuti localizado no município de Bragança, PA (UTM 22M 0550771 / 9358220).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A mineralogia dos FCs foi identificada por difração de raios x (DRX) segundo o método do pó. Utilizou-se difratômetro XPERT PRO MPD equipado com goniômetro PW 3040/60 (theta-theta) PANalitical, anodo de cobre (λCuKα1 = 1,54060). A composição química dos FCs foi determinada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) no laboratório comercial Acme Labs (grupo de análise 4A&4B).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os FCs do sítio Jabuti são constituídos por quartzo, muscovita, anatásio, microclineo e crandallita-goyazita, além de uma fase amorfa gerada a partir da calcinação dos argilominerais durante a queima da confecção das vasilhas, possivelmente metacaulinita. Exceto crandallita-goyazita, os minerais identificados são compatíveis com a geologia da região e dos arredores do sítio, portanto a matéria prima mineral básica é oriunda do entorno do sítio. Nos FCs foram encontrados moldes de conchas empregadas como antiplástico, uma parcela do quartzo coletado nas areias abundantes na área pode ter sido adicionada também com este fim (Figura 1).

Por outro lado, a crandallita-goyazita não é conhecida na região e o seu modo de ocorrência diverge por completo daquelas encontrada nos depósitos lateríticos das regiões mais distante de Jabuti. Provavelmente, crandallita-goyazita se forma a partir da reação química entre a fase amorfa (possivelmente metacaulinita) constituinte das vasilhas com P (provenientes dos alimentos, principalmente de origem animal) e Ca (alimentos e principalmente conchas empregadas como antiplástico), durante uso continuado da peça para preparo e armazenagem dos alimentos. O Ca foi substituído por Sr e mais moderadamente por Ba, ETR, U, Th. Para Schwab *et al.* (1990) há favorecimento destas substituições em condições hidrotermais, conforme apresentado por (Rodrigues, 2010).

$$2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow 4\ H_2O + 2\ Al_2Si_2O_7\ (550℃)$$

(caulinita) (metacaulinita)

$$CaCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow CO_2 + H_2O + CaHPO_4$$

(calcita)

$$CO_{2\,(g)} + H_2O \rightarrow H_2CO_{3\,(aq)}$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow 2HCO_3^- + Ca^{2+}$$

$$3Al_2Si_2O_7 + 4H_3PO_4 + 13H_2O + 2Ca^{2+} \rightarrow 2CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 + 6Si(OH)_4 + 4H^+$$

Metacaulinita Crandallita

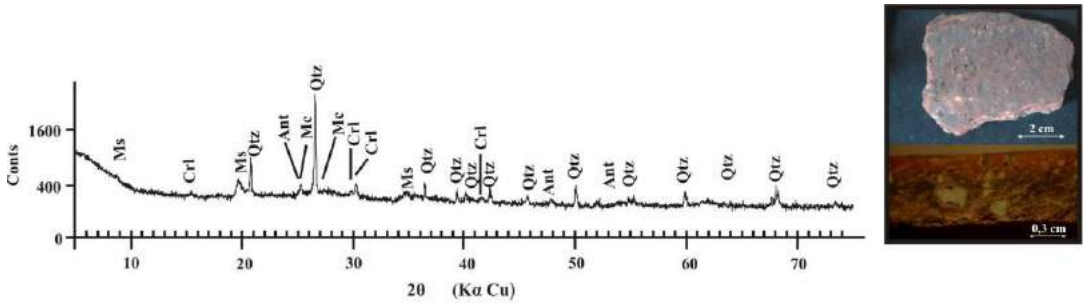


Figura 1: Minerais identificados por difração de raios X conforme difratograma típico dos FCs de Jabuti: Crandallita-goyazita (Crd); Quartzo (Qtz): Muscovita (Ms); Anatásio (Ant). Ao lado uma imagem de um FC.

A química das cerâmicas dominada por SiO_2 e Al_2O_3 reflete a mineralogia a base de quartzo e metacaulinita, e teores de P_2O_5 muito elevados quando comparados a cerâmicas de sítios arqueológicos da África do Sul (0,007 a 1,18% P_2O_5) (Legodi & Waal, 2007), da Grécia (0,08 a 0,21% P_2O_5) (Iordanidis *et al.*, 2009), mesmo de outros sítios TPA (Tabela 1) estão como crandallita-goyazita e outros fosfatos de alumínio amorfos.

Ao confrontar as concentrações dos elementos maiores, menores e traços com a média da Crosta Terrestre Superior (Wedepohl, 1995) e a PAAS (Taylor & McLennan, 1985) destacam-se enriquecimento de P, Ca, Sr, e mais moderadamente de Ba, ETR, U,Th, aqui correlacionados com crandallita-goyazita.

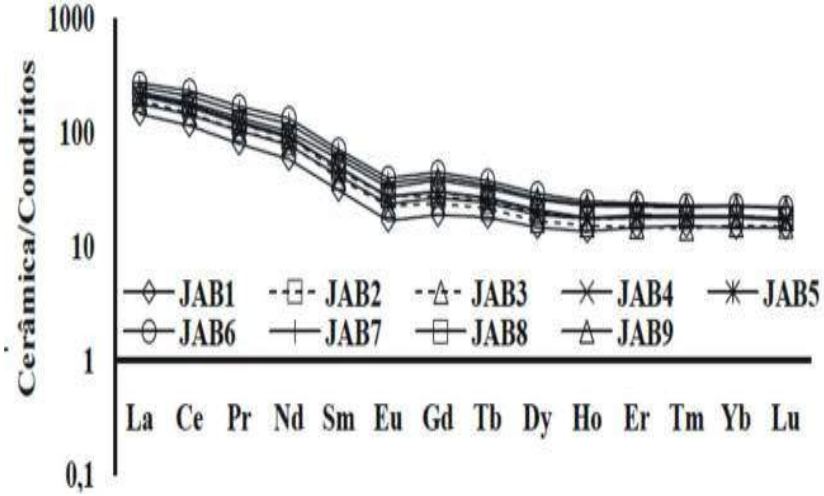


Figura 2: Normalização das concentrações dos ETR nos FCs em relação aos condritos utilizando dados de Evensen *et al.* (1978).

As concentrações de ETR nos FCs quando normalizados aos condritos (Evensen *et al.*, 1978) exibem claro enriquecimento dos ETR leves, mais moderadamente ETR pesados, e anomalia negativa de Eu (Figura 2), característico de rochas graníticas ou intermediárias, ou rochas sedimentares que tiveram como material fonte estas rochas, um fato observado na região. Isto mostra, portanto que a matéria prima básica empregada na confecção das vasilhas cerâmicas teve esses materiais geológicos como fonte principal.

Tabela 1: Composição química dos fragmentos comparados com fragmentos de outros sítios da região Amazônica, Crosta Terrestre Superior e PAAS.

mg.Kg^{-}	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	P.F	Sr	Ba	ETR	Th	U
Média	**41,59**	**19,48**	**5,26**	**0,58**	**1,28**	**0,16**	**0,74**	**1,13**	**7,75**	**0,02**	**21,6**	**1263,9**	**340**	**247,1**	**18,4**	**3,51**
Mínimo	**31,09**	**17,13**	**4,52**	**0,37**	**0,45**	**0,10**	**0,52**	**1,08**	**4,38**	**0,01**	**12,7**	**108,7**	**272**	**165,4**	**16,7**	**2,9**
Máximo	**54,31**	**22,07**	**6,30**	**0,81**	**2,12**	**0,19**	**0,90**	**1,25**	**11,16**	**0,03**	**17,9**	**3466,2**	**372**	**336,6**	**21,2**	**3,9**
C.P[1]	65,55	16,37	5,79	0,63	0,43	0,69	0,9	0,86	2,37	0,01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Q.T[2]	56,53	17,36	3,43	0,42	0,04	0,06	1,27	1,01	1,34	0,01	18,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CTS[3]	64,9	14,60	4,4	2,24	4,12	3,46	3,45	0,52	0,15	0,07	n.a.	316	668	144,4	10,3	2,5
PASS[4]	62,80	18,90	6,50	2,20	1,30	1,20	3,70	1,00	0,16	0,11	n.a.	200	650	182,8	14,6	3,1

1) Cachoeira-Porteira; Costa *et al.* 2004; (2) Quebrada Tacana, Costa *et al.*, 2011; (3) Média crustal (Wedepohl, 1995); (4) Argilas australianas pós- arqueanas (Taylor & McLennan, 1985); n.a.: não analisado.

4. CONCLUSÕES

Os fragmentos de cerâmica arqueológica provenientes do sitio Jabuti são constituídos por quartzo, metacaulinita muscovita, microclineo e anatásio. E ainda, crandallita-goyazita resultante das reações entre as paredes das panelas com o fósforo (dos alimentos, principalmente de origem animal e o cálcio (conchas e mesmo alimentos) durante o uso continuado para cozimento e armazenagem de alimentos. A mineralogia (exceto crandallita-goyazita) é compatível com a geologia local indicando que a matéria prima mineral básica é proveniente dos arredores do sitio. Possivelmente, derivada de rochas graníticas ou intermediárias, ou rochas sedimentares que tiveram como material fonte estas rochas.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Costa M., Morcote-Rios G., Silva M., Silva G., Valdes U. 2011: Mineralogy and chemistry of archaeological ceramic fragments from Archaeological Dark Earth site in Colombian Amazon. Revista da Escola de Minas **64:** 17-23.

Costa, M.L., Kern, D.C., Pinto, A.H.E., Souza, J.R.T. 2004. The ceramic artifacts in archaeological black earth from Lower Amazon Region, Brazil: Mineralogy. Acta Amazonica **34** (2): 165-178.

Evensen, N.M.; Hamilton, P.J.; O'nions, R.K. 1978. Rare earth abundaces in chondritic meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta, **42**: 1199-1212.

Iordanidis, A. Garcia-Guinea, J, Karamitrou-Mentessidi, G. 2009. Analytical study of ancient pottery from the archaeological site of Aiani, northern Greece. Materials Characterization **60**: 292 – 302.

Legodi, M. A & Waal, D. 2007. Raman spectroscopic study of ancient South Africandomestic clay pottery. Spectrochimica Acta Part A **66**: 135–142.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta, **59**: 1217-1232.

Rodrigues, S.F.S. 2010. Mineralogia, química e fertilidade potencial de fragmentos cerâmicos de Terra Preta Arqueológica do Sítio Jabuti (Bragança, Pará). Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 130p

Schwab, R.G. Herold, H.; Götz, C., Oliveira, N.P. 1990. Compounds of the cradallite type: synthesis and properties of pure goyzite gorceixite and plumbogummite. Neues Jahrbuch Mineralogie Monatshefte, **H3**: 113-126.

Taylor, R.; Mclennan, S.M. 1985. The Continental crust: Its Composition and Evolution, Blackwell, Oxford, 307 p.

Composição química do solo e de fragmentos cerâmicos do Sítio Terra Preta Arqueológica da Mata (São Luís-MA)

Uibirá Sena SILVA[1], Marcondes Lima da COSTA[2], Dirse Clara KERN[3]
1- Instituto de Geociências/Universidade Federal do Pará (UFPA) – uibirasena@yahoo.com.br; 2- Instituto de Geociências/Universidade Federal do Pará (UFPA) – mlc@ufpa.br; 3- Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) – kern@museu-goeldi.br

Resumo
O Sítio Arqueológico da Mata, localizado em São José de Ribamar (MA), é do tipo Terra Preta Arqueológica (TPA). O solo apresenta composição química diferente da encontrada em outros Sítios Arqueológicos da Amazônia, destacando-se pelos elevados teores de SiO_2 (91,94%), e consequentemente, teores muito baixos de Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MgO, CaO, e K_2O. Os fragmentos cerâmicos, por sua vez, se assemelham à composição química geral encontrada em fragmentos de outros Sítios amazônicos, inclusive com altos teores de fósforo, indicando matéria-prima similar para sua confecção, podendo ainda, devido ao processo de intemperismo, contribuir para a fertilidade do solo TPA.

Palavras-chave: Terra Preta Arqueológica, fragmentos cerâmicos, Sítio da Mata.

Abstract
The Archaeological Site of Mata, located in São José de Ribamar (MA), is Amazonian Black Earth (ABE) type. The soil present different chemical composition from that found in others Amazonian Archaeological Sites, distinguishing due its high amounts of SiO_2 (91,94%), and therefore, smaller quantities of Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MgO, CaO, e K_2O. The ceramic fragments, on the other hand, resemble, in the general chemical composition, with ceramic fragments from other Amazonian Sites, including high amounts of phosphorous, indicating a similar raw material used on its confection, which may also, due weathering process, contribute to ABE soils fertility.

Keywords: Amazonian Black Earth, ceramic fragments, Sítio da Mata.

1. Introdução

Ocorrências de solos tipo Terra Preta Arqueológica (TPA) tem sido encontradas em várias partes da região amazônica e são objetos de pesquisas por arqueólogos, pedólogos, antropólogos e mais recentemente tem recebido atenção das técnicas de geologia, mineralogia e química. Uma das propriedades ressaltadas por todos os estudiosos que a investigam, é a sua elevada fertilidade, que contrasta com a baixa fertilidade e elevada acidez da maioria dos solos da Amazônica tropical (COSTA *et al.*, 2009a; FALCÃO *et al.*, 2009; KERN *et al.,* 2009). Os fragmentos cerâmicos contidos nestes solos tornaram-se motivo de pesquisas recentes, voltadas para sua caracterização mineralógica e química. Coelho *et al.* (1996), Costa & Kern (1999), Costa *et al.* 2004, 2009b, 2011), entre outros, encontraram teores elevados de fósforo nas cerâmicas arqueológicas da Amazônia. Neste contexto, o presente trabalho discute a composição química do solo das TPA e de seus fragmentos cerâmicos em sítios situados na zona de transição floresta-savana, no Sítio Arqueológico da Mata, às proximidades da cidade de São Luís, Maranhão, para avaliar a sua importância na formação e fertilização das TPA, conforme discutido por Coelho *et al.* (1996), Costa *et al.* (2004, 2011), entre outros.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de Estudo

O Sítio da Mata está situado no Município de São José de Ribamar, integrante da Região Metropolitana de São Luís, porção norte do Estado do Maranhão, na borda oeste da região amazônica. Por se tratar de área costeira, sofre forte influência marinha. A vegetação local é caracterizada por capoeira alta, com predominância de palmeiras de babaçu e tucumã, e alguns focos de árvores frutíferas na porção sudeste do Sítio (Scientia, 2010).

2.2. Trabalho de Campo

Após o delineamento do Sítio de TPA, foi definida uma malha de amostragem com linhas distantes 20m entre si. Nas interseções da malha foram feitas sondagens de 1m X 1m, até a profundidade em que não mais se observou material arqueológico, representados principalmente por fragmentos cerâmicos (FC). Após a descrição do perfil de TPA, procedeu-se a coleta de amostras de solo conforme Lemos e Santos (2002), e FC. Esta etapa foi desenvolvida por pesquisadores do Museu Paraense Emílio Geoldi, Scientia Consultoria Ltda, e Centro de Pesquisa de História Natural e Arqueologia do Maranhão.

As amostras de solo foram secas, destorroadas e passadas em peneira de malha 2mm. O material passante obtido foi posteriormente pulverizado. Os FC foram higienizados para a retirada do solo aderido à sua superfície. Em seguida, parte dos fragmentos foi selecionada e pulverizada. As amostras de solo e cerâmica pulverizadas foram submetidas à análise química total junto à Acme Analítica Laboratórios Ltda (método 4A-4B).

3. Resultados e discussão

3.1. Os solos da TPA

Os solos TPA do Sítio da Mata são constituídos principalmente por SiO_2, em média 92% em peso, valor muito superior ao encontrado no Sítio Raimundo (46%) (Silva, 2010) e no Sítio Manduquinha (62,5%) (Costa & Kern, 1999), certamente indicando o domínio de quartzo como principais grãos silto-arenosos deste solo. Em seguida destacam-se os teores de Al_2O_3 (3,3%), que normalmente constitui a caulinita, presente na maioria destes solos, mas muito abaixo dos teores encontrados nos Sítios Raimundo e Manduquinha. Os teores de Fe_2O_3 e o TiO_2 encontram-se abaixo de 1%, também inferiores aos valores dos Sítios de Caxiuanã. Os demais componentes (MgO, CaO, K_2O e P_2O_5) estão em valores próximos ao limite de detecção, também aquém dos demais solos TPA. As concentrações dos elementos maiores nas TPAs dos Sítios da Mata, Raimundo e Manduquinha são mostradas na Tabela 1. Nota-se que o Sítio Arqueológico da Mata é quimicamente muito distinto dos clássicos Sítios de Caxiuanã. Isso sugere um desenvolvimento de solo TPA sobre substrato arenoso/siltoso derivado de rocha ou sedimento de igual granulometria e mineralogia.

Tabela 1 - Composição química das TPA no Sítio da Mata-São Luís e nos Sítios Raimundo e Manduquinha-Caxiuanã

Analito	Sítio da Mata	Sítio Raimundo[1]	Sítio Manduquinha[2]
SiO_2	91,94%	45,9%	62,5%
Al_2O_3	3,29%	21,8%	22,1%
Fe_2O_3	0,7%	3,5%	2,8%
TiO_2	0,43%	2,2%	1,1%
MgO	0,03%	0,16%	1,3%
CaO	0,05%	0,74%	0,24%
Na_2O	n.d.	0,1%	0,23%
K_2O	0,03%	0,02%	0,18%
P_2O_5	0,04%	0,18%	0,07%

1 - Carmo (2008); 2 - Costa e Kern (1999); n.d. - não detectado

3.2. Fragmentos Cerâmicos - FC

A composição química dos FC é, por sua vez, comparável em termos gerais com a maioria dos FC investigados (Coelho *et al.*, 1996; Costa *et al.*, 2004, 2009b, 2011). São basicamente formados de SiO_2, o Al_2O_3 e Fe_2O_3, como é relatado por Costa *et al.* (2011), em diversos Sítios Arqueológicos, tanto na Amazônia Brasileira como na Amazônia Colombiana. MgO, CaO, Na_2O e K_2O apresentaram valores semelhantes aos de FC de outros Sítios da Amazônia. Também contém teores de fósforo semelhantes aos observados nos FC de Cachoeira-Porteira (Costa *et al.*, 2004) e Manduquinha (Coelho *et al.*, 1996) (Tabela 2), o que sugere que a matéria-prima básica não variou muito entre os artefatos estudados e comparados, dominando materiais argilosos ricos em caulinita (Sítio da Mata), além de illita, encontrada em outros Sítios.

Tabela 2 - Composição química dos fragmentos cerâmicos do Sítio da Mata-São Luís, do Sítio Cachoeira-Porteira-Oriximiná e do Sítio Manduquinha-Caxiuanã

Analito	Sítio da Mata	Cachoeira-Porteira[1]	Manduquinha[1]
SiO_2	53,48%	65,5%	71,35%
Al_2O_3	17,7%	16,37%	8,6%
Fe_2O_3	4,79%	5,79%	4,54%
TiO_2	1,16%	0,86%	0,4%
MgO	0,47%	0,63%	0,26%
CaO	0,22%	0,43%	0,19%
Na_2O	0,13%	0,69%	0,98%
K_2O	0,56%	0,9%	0,59%
P_2O_5	1,2%	2,37%	1,31%

1 - Costa *et al.* (2011)

4. Conclusões

As Terras Pretas do Sítio da Mata apresentam constituição química muito diferente em relação aos solos TPA de outros Sítios estudados na Amazônia. Os elevados teores de SiO_2 em relação ao Al_2O_3 podem indicar pequenas quantidades da fração argila, representada pela caulinita, o que impede a fixação de muitos nutrientes dissolvidos na solução do solo. Elementos como Mg, Ca, K e P encontram-se em concentrações muito baixas, <0,1%.

Os fragmentos cerâmicos do Sítio da Mata apresentaram composição química similar à de outros Sítios de TPA amazônicos, formados fundamentalmente por SiO_2 e Al_2O_3, representando uma matéria prima argilosa para sua confecção. Da mesma forma que os FC de outros sítios TPA também contém elevadas concentrações de P_2O_5, que podem, ao se decomporem, ser fonte potencial de fósforo, além de Ca, Mg e K para o solo TPA, melhorando sua fertilidade.

5. Referências

CARMO, M.S. 2008. *Transferência química na cadeia solo-mandioca-cabelo humano na região de Caxiuanã (Estado do Pará) e sua importância ambiental.* 238f: il. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

COELHO, S.R.C.; COSTA, M.L.; KERN, D.C. 1996. *Mineralogia e composição química dos fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Manduquinha em Caxiuanã (Portel-PA)*. In: V Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém, p 234-237.

COSTA, J.A.; KERN, D.C.; COSTA, M.L.; RODRIGUES, T.E.; KÄMPF, N.; LEGMANN, J.; FRAZÃO, F. J. L. 2009a. *Geoquímica das Terras Pretas Amazônicas.* In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.; LIMA, H.N.; WOODS, W.I. (Ed). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas.* Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus.

COSTA, M.L. & KERN, D.C. 1999. *Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil.* Journal of Geochemical Exploration, 66: 369-385.

COSTA, M.L., KERN, D.C., PINTO, A.H.E., SOUZA, J.R.T. 2004. *The ceramic artifacts in archaeological black earth from Lower Amazon Region, Brazil: chemistry and geochemical evolution.* Acta Amazonica, Manaus, v.34, n.3, p.375-386.

COSTA, M.L.; RIOS, G. M.; SILVA, M.M.C.; SILVA, G.J.; VALDES, U.M. 2011. *Mineralogy and chemistry of archaeological ceramic fragments from Archaeological Dark Eart Site in Colombian Amazon.* REM: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, n64(1), p17-23.

COSTA, M.L.; CARMO, M.S.; OLIVEIRA, E.C.; LIMA, H.; KERN, D.C.; GOESKE, J. 2009b. *A mineralogia e composição química de fragmentos de cerâmicas arqueológicas em sítios de terra preta de índio*. In: TEIXEIRA, W., MADARI, B., KERN, D.C., BENITES, V., FALCÃO, P.S. (Ed). *As Terras Pretas de Índio - caracterização e manejo para a formação de novas áreas*. Embrapa, Manaus.

FALCÃO, N.; MOREIRA, A.; COMENFORD, N.B. 2009. *A fertilidade dos solos de Terra Preta de Índio da Amazônia Central.* In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.; LIMA, H.N.; WOODS, W. I. (Ed). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas.* Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus.

KERN, D.C.; KÄMPF, N.; WOODS, W.I.; DENEVAN, W.M.; COSTA, M.L.; FRAZÃO, F.J.L.; SOMBROEK, W. 2009. *Evolução do conhecimento em Terra Preta de Índio.* In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.; LIMA, H.N.; WOODS, W.I. (Ed). *As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas.* Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus.

LEMOS, R.C.; SANTOS, R.D. 2002. *Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo*. 4 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 83p.

SCIENTIA. 2010. Resgate dos sítios arqueológicos identificados no trajeto da Linha de Transmissão São Luís II – São Luís III/MA. Relatório final das atividades de campo.

SILVA, G.J.S. 2010. *Mineralogia, química e avaliação da fertilidade potencial de fragmentos cerâmicos de sítio de Terra Preta: Caxiuanã, Juruti, Barcarena e Quebrada Tacana.* 94f.: il. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

Estudo comparativo da distribuição mineralógica da Mina de Alegria usando dados de microscopia ótica e de cálculo normativo

Vander MOL, Diniz RIBEIRO

VALE - vander.mol@vale.com, diniz.ribeiro@vale.com

Resumo
Este trabalho mostra a similaridade entre resultados das proporções mineralógicas calculadas por dois diferentes métodos: mineralogia ótica descritiva e cálculo normativo a partir dos dados das análises químicas. As amostras utilizadas são representativas do depósito de ferro em formações ferríferas bandadas (FFB) localizado na Mina de Alegria, Complexo Minerador de Mariana – MG. Foram utilizadas noventa e seis amostras, procedentes de quarenta furos de sondagem diamantada, sendo todas de itabirito silicoso. Com base nesses dados é possível estimar a mineralogia de todo o modelo geológico e prever o percentual aproximado dos tipos mineralógicos, possibilitando o melhor reconhecimento do recurso mineral e variabilidade do ROM além de embasar novos estudos tecnológicos.
Palavras-chave: mineralogia, cálculo normativo, descrição ótica

Abstract
This work shows the similarity between the results of mineralogical proportions calculated by two different methods: optical mineralogy and descriptive normative calculation using data of chemical analysis. The samples used are representative of iron deposits in banded iron formations (BIF) located in the Alegria Mine, Mariana Mining Complex - MG. There was used ninety-six samples of diamond drill holes of siliceous itabirite. Based on these data it is possible to estimate the mineralogy of the whole geological model and to predict the approximate percentage of mineralogical types, enabling better recognition of the mineral resource and ROM variability as well as supporting new technology studies.
Keywords: mineralogy, normative calculation, optical description

1. Introdução

A caracterização mineralógica pode ser utilizada como mais uma variável para a diferenciação dos tipos de itabiritos. A caracterização e posterior classificação, pode ser obtida de duas maneiras diferentes, com resultados semelhantes, porém, com métodos complementares, levando-se em consideração a textura/estrutura e a composição química dos minerais componentes dos itabiritos. A caracterização, mapeamento e estimativa dessa variável, além do aumento do conhecimento geológico do depósito pode ser utilizada também na previsibilidade e otimização das rotas de processo.

O Modelo Mineralógico Ótico utiliza a quantificação mineralógica através da descrição ótica de seções polidas feitas de material pulverizado de alíquotas representativas de frações granulométricas de itabiritos. Com esse modelo pode-se avaliar as características físicas e químicas dos litotipos itabiríticos e sua composição mineralógica. A utilização do microscópio ótico permite separar os grãos baseando-se nas propriedades

óticas de acordo com o tipo de mineral e/ou sua característica textural. (Figura 01). Porém, esse método apresenta desvantagens com relação ao tempo para o levantamento dos dados, dificuldade de interpretação, mão de obra restrita e custos elevados. Como a contagem dos grãos minerais é feita com base na área seccionada dos grãos da amostra polida, torna-se necessário fazer uma correção da proporção mineralógica por superfície para a base mássica. Essa correção é feita por cálculo estequiométrico usando os resultados químicos e a fórmula química padronizada de cada mineral.

O Modelo Mineralógico Normativo utiliza o cálculo feito a partir dos resultados das análises químicas, segundo técnica adaptada de *Voicu et. al.* (1997). Neste método as composições químicas são transformadas em normas mineralógicas, segundo uma ordem, de acordo com as principais fases minerais primárias e secundárias presentes nas FFB do QF: magnetita, hematita, goethita, quartzo, caulinita, apatita, talco, wavelita e gibbsita (Figura 02)

Por outro lado, na quantificação que utiliza o cálculo normativo, permite a utilização de análises químicas já existentes, determinando as proporções mineralógicas, sendo um método indireto e de custo baixíssimo. A desvantagem desse método é o fato não detectar variações de textura em minerais com mesma composição química, além de estar limitado a paragênese pré-definida.

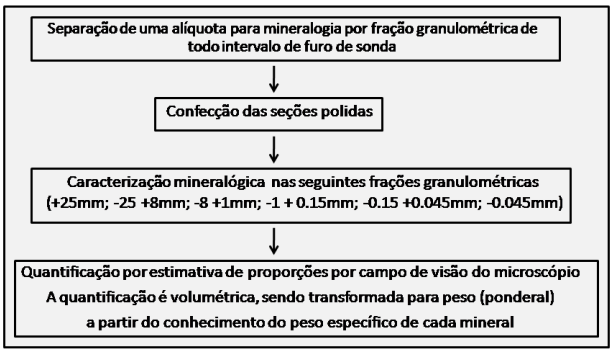


Figura 01: Descrição Ótica de Seção Polida

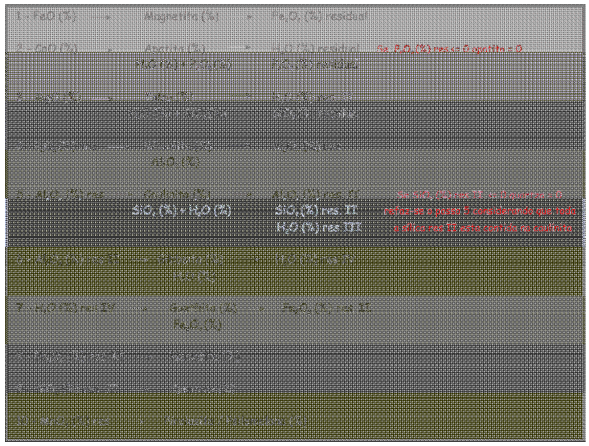


Figura 02: Paragênese utilizada no Cálculo Normativo

2. Comparação entre Modelo Mineralógico Ótico e Modelo Mineralógica Normativo

Para a comparação entre os dois métodos, foi utilizada a mesma base de dados, com noventa e seis amostras procedentes de quarenta furos de sondagem diamantada, todas de itabirito silicoso – IF.

Os parâmetros estatísticos médios da massa mineral obtida, em porcentagem, pelos dois métodos é mostrada na tabela 01. Os coeficientes de correlação entre (i) hematita especular + martita (Gráfico 01), (ii) magnetita (Gráfico 02) e (iii) goethita (Gráfico 03) entre amostras analisadas pelos dois métodos foram de 0,80; 0,91 e 0,84, respectivamente.

	Modelo Normativo			Modelo Ótico		
	HC's+HM	MA	GO+GT	HC's+HM	MA	GO+GT
N Amos	96	96	96	96	96	96
Média	67.02	8.63	24.35	70.57	15.08	14.35
Mediana	70.50	3.90	21.26	77.66	4.08	12.82
Mínimo	16.61	0.64	2.42	14.34	0.03	0.98
Máximo	95.87	35.92	71.33	94.23	78.82	55.01
1º Quartil	59.29	1.95	14.09	57.57	0.75	6.68
3º Quartil	77.81	10.04	31.98	86.64	24.55	18.99
Des Padrão	16.51	9.66	14.14	20.51	20.98	10.18
Coef.Var	24.64	111.92	58.07	29.07	139.13	70.93

Tabela 01: Parâmetros estatísticos obtidos pelos dois métodos de caracterização mineral (valores em %)

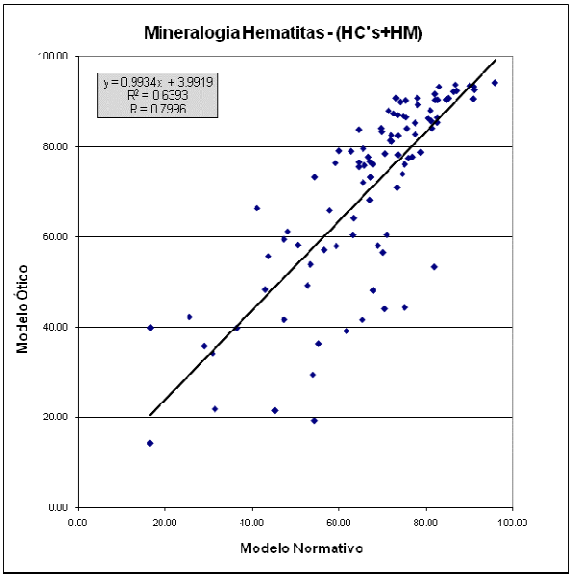


Gráfico 01: Gráfico de correlação entre as amostras de hematita especular + martita (cálculo normativo x modelo ótico)

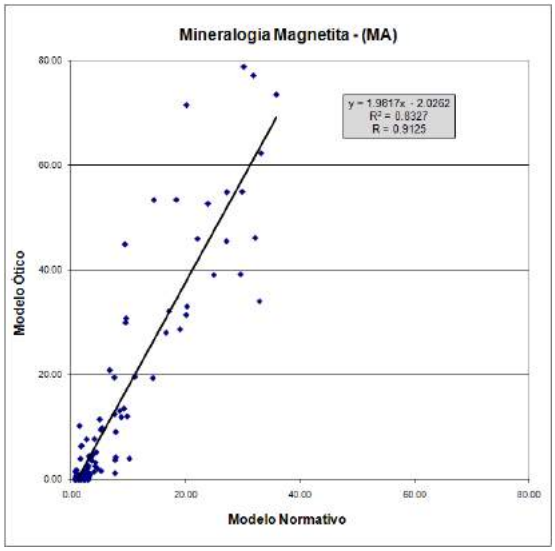


Gráfico 02: Gráfico de correlação entre as amostras de magnetita (cálculo normativo x modelo ótico)

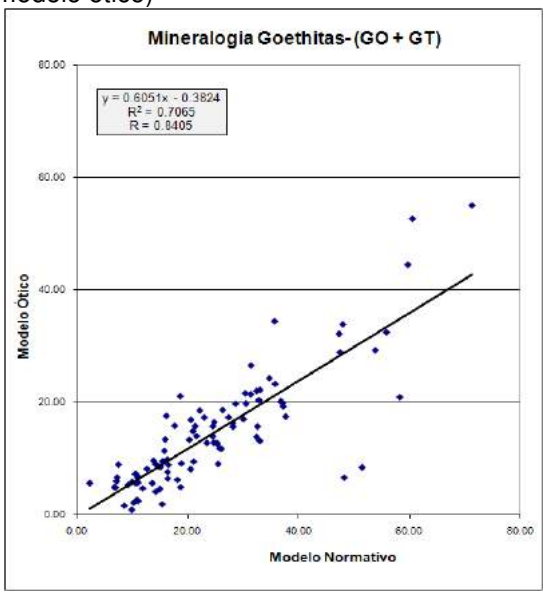


Gráfico 03: Gráfico de correlação entre as amostras de goethita (cálculo normativo x modelo ótico)

3. Resultados

Devido às boas correlações entre os métodos, as amostras com análises químicas podem ser usadas para o cálculo normativo e os resultados utilizados na estimativa dos recursos em áreas onde não existem estudos por mineralogia ótica, ampliando assim a base de dados e aumentando a reserva caracterizada mineralogicamente.

A caracterização mineralógica obtida com o método normativo pode ser utilizada como variável na estimativa do modelo tridimensional de blocos, permitindo prever o comportamento do minério e otimizar as rotas de processo de beneficiamento, revertendo em melhor aproveitamento do depósito.

Com base nesses dados é possível estimar todo o modelo geológico e prever o percentual aproximado dos tipos mineralógicos, possibilitando o melhor reconhecimento do recurso mineral e variabilidade do ROM embasando novos estudos tecnológicos.

4. Referência

VOICU, G., BARDER, M. and VOICU, D., 1997 - Mineralogical Norm Calculations Applied to Tropical Weathering Profile - Mineral Magazine, vol 61, pp. 185-196

Determinação da composição inorgânica elementar de vinhos por ICP-MS

Margareth Sugano NAVARRO, Jacinta ENZWEILER

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – msugano@ige.unicamp.br; jacinta@ige.unicamp.br

Resumo
Este estudo apresenta dados preliminares da composição química inorgânica de vinhos brasileiros de um mesmo produtor, mas de diferentes *Terroirs*. Foram realizadas determinações de 57 elementos químicos de amostras de vinho utilizando a espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado por indução (ICP-MS) para avaliar a possibilidade de discriminar os vinhos analisados em função da região dos respectivos vinhedos. Os resultados obtidos para os elementos maiores (concentrações acima de 10 mg/L) não apresentaram diferenças significativas entre os diferentes vinhos. Os resultados de elementos menores (entre 0,1 e 10 mg/L) e traços (<0,1 mg/L) indicam algumas diferenças entre os vinhos analisados. Os resultados do grupo dos lantanídeos (Ln) ilustram a influência da proveniência e assim como do processo de produção. Grandes diferenças foram observadas entre as amostras produzidas na região sul (Vale dos Vinhedos, Campos de Cima da Serra e Campanha) quando comparadas com uma amostra proveniente da região nordeste (Vale do São Francisco).

Palavras-chave*:* Vinho, ICP-MS, geoquímica

Abstract
This study presents preliminary data of the inorganic chemical composition Brazilian wines from a single producer but from different *Terroirs*. Fifty-seven elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to evaluate if the analyzed wines could be discriminated according to the respective vineyards provenance. The results showed no significant differences among major elements (concentrations above 10 mg/L) in the analyzed wines. The results of minor (between 0.1 and 10 mg/L) and trace elements (<0.1 mg/L) indicate some differences between the wines. The results of the lanthanides (Ln) group illustrate the influence of provenance of grapes as well as the production process. Large differences were observed between samples produced in the south (Vale dos Vinhedos, Campos de Cima da Serra and Campanha) compared with a sample from the northeast region (Vale do São Francisco).

Keywords: Wine, ICP-MS, geochemistry

1. Introdução

A composição química de vinhos é complexa e depende de muitos fatores, como o tipo de solo, a variedade de uva, o manejo de sua produção, fatores climáticos e processos de vinificação. Portanto, é muito difícil, ou impossível, certificar quantitativamente a origem de uma garrafa de vinho a partir de análises químicas.

Na década de 90, diversos estudos sugeriram que as concentrações de elementos-traço em vinhos poderiam ser utilizadas para estudos de proveniência. A habilidade de discriminar vinhos pela região utilizando a distribuição apresentada pelos elementos-traço sugere que haja um controle de mobilidade dos elementos da rocha para o solo e do solo para a uva (Almeida & Vasconcelos, 2003). Portanto, o padrão de distribuição de elementos químicos em um vinho seria reflexo da composição do solo. Entretanto, outros fatores já

citados podem mudar a composição multielementar do vinho e comprometer a relação direta com a composição do solo.

Para que componentes inorgânicos sejam utilizados como indicadores de proveniência, a concentração de um grupo de elementos deve ser dependente apenas (ou principalmente) da composição do solo da região de cultivo e não ser influenciada significativamente pela variedade e a safra da uva, e pelos processos de produção, envelhecimento, transporte e armazenamento do vinho.

Neste trabalho foram realizadas medidas preliminares das concentrações de 57 elementos químicos, incluindo maiores, menores e traços, em amostras de vinho de um produtor que os denominou como *Terroirs* do Brasil. Essa análise preliminar possui como objetivo principal obter uma visão geral da composição inorgânica das amostras de vinho em termos de concentrações elementares e identificar possíveis elementos (ou grupos de elementos) que diferenciem os vinhos por região de produção das uvas.

2. Materiais e métodos

2.1. Amostras

Características básicas das amostras utilizadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras de vinhos *Terroir* do Brasil

Nome	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9
Tipo da uva	Cabernet Sauvignon /Merlot	Cabernet Sauvignon /Merlot	Merlot	Cabernet Sauvignon /Merlot	Pinot Noir	Merlot	Cabernet Sauvignon	Cabernet Sauvignon /Merlot/ Petit Verdot	Shiraz
Safra	2006	2006	2008	2005	2009	2009	2005	2008	2008
Terroir	Vale dos Vinhedos	Vale dos Vinhedos	Vale dos Vinhedos	Vale dos Vinhedos	Campos de Cima da Serra	Campos de Cima da Serra	Campanha	Campanha	Vale do São Francisco
Processo	-	-	Não filtrado	Não filtrado	Não filtrado	Filtrado	Não filtrado	Filtrado	-

Alíquotas de 0,5 mL das amostras de vinho foram transferidas para frascos plásticos de digestão de 15 mL e pesadas com balança analítica. Foram adicionados 5 mL de HNO_3 destilado e procedeu-se com aquecimento a 50 °C por 2 horas. Elevou-se a temperatura para 110 °C até completar a evaporação. Os resíduos foram dissolvidos em 1 mL de HNO_3 10% v/v e as soluções avolumadas gravimetricamente a 10 mL com água ultra-pura.

2.2. Instrumentação analítica

As medidas foram realizadas em equipamento ICP-MS modelo X Series II (Thermo, Alemanha). O equipamento foi ajustado de modo a maximizar as intensidades e minimizar a formação de óxidos e íons bivalentes. O modo convencional de operação foi utilizado para

medir os isótopos ^{7}Li, ^{9}Be, ^{11}B, ^{23}Na, ^{25}Mg, ^{71}Ga, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{93}Nb, ^{98}Mo, ^{107}Ag, ^{121}Sb, ^{133}Cs, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{143}Nd, ^{147}Sm, ^{151}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb, ^{175}Lu, ^{180}Hf, ^{181}Ta, ^{182}W, ^{205}Tl, ^{208}Pb, ^{209}Bi, ^{232}Th e ^{238}U. A câmara de colisão (CCT – Collision Cell Technology, com He/H_2) foi utilizada para minimizar interferências moleculares e medir os isótopos ^{27}Al, ^{29}Si, ^{39}K, ^{43}Ca, ^{45}Sc, ^{49}Ti, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{54}Fe, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{66}Zn, ^{74}Ge, ^{75}As, ^{78}Se, ^{114}Cd e ^{118}Sn.

As curvas de calibração foram obtidas medindo soluções multilementares preparadas a partir de soluções monoelementares de 10 µg/g (High Purity Standards, EUA). Os elementos Re e In foram utilizados como padrão interno, nos modos de operação convencional e CCT, respectivamente.

3. Resultados

Os resultados preliminares obtidos no presente trabalho (dados não apresentados) indicaram diferenças significativas de concentração de alguns elementos entre a amostra de vinho oriunda da região nordeste do Brasil (Vale do São Francisco) e amostras da região Sul (Vale dos Vinhedos, Campos de Cima da Serra e Campanha).

A comparação entre as amostras provenientes apenas da região Sul exige maior atenção. As amostras em estudo possibilitam a avaliação de dois fatores. O primeiro consiste em verificar se há diferenças nas concentrações dos elementos de acordo com as regiões de produção. O segundo fator consiste em avaliar variações causadas pelo processo de filtração. Os elementos maiores Ca, K, Mg, Na e Si e os menores B e Mn, em geral, não apresentaram diferenças significativas. Os elementos menores Al, Ba, Fe, Rb, Sr e Zn parecem indicar diferenças entre as regiões e também entre variedades de uvas.

O diagrama da Figura 1(a) apresenta os resultados obtidos para os lantanídeos normalizados em relação aos valores de condrito nas amostras em estudo. É possível observar as diferenças nos padrões dos Ln entre as regiões nordeste e sul, e mais sutis entre os vinhos oriundos de uvas dessa última região. A Figura 1(b) ilustra a influência do processo de filtração nas concentrações dos Ln. A utilização de bentonita como elemento filtrante é comum em processos de produção de vinho. Jakubowski *et al.* (1999) realizaram experimentos utilizando uma amostra de vinho controle e diferentes bentonitas e observaram aumentos de mais de uma ordem de magnitude nos extratos. As informações disponibilizadas pelo produtor indicam quais vinhos não são filtrados, enquanto outros passam por filtração intermediária, mas a composição do meio filtrante não foi informada. Comparando pares de amostras de uma mesma região que foram filtradas e que não foram filtradas, observa-se um enriquecimento dos Ln nas primeiras. Os vinhos filtrados apresentaram concentrações elevadas e de mesma magnitude, impossibilitando a distinção

entre as diferentes regiões. A filtração claramente causa elevação dos teores originais desses elementos prejudicando a utilização dos ETR como indicadores de proveniência. Porém é interessante ressaltar que, mesmo após o enriquecimento causado pela filtração, ainda é possível visualizar a pequena anomalia de Ce existente nas amostras de Campos de Cima da Serra. Os valores para os ETR pesados nas amostras não filtradas estão muito próximos aos limites de detecção, justificando assim os valores fora da linha de tendência principalmente para os elementos Dy e Er na amostra não filtrada de Campos de Cima da Serra.

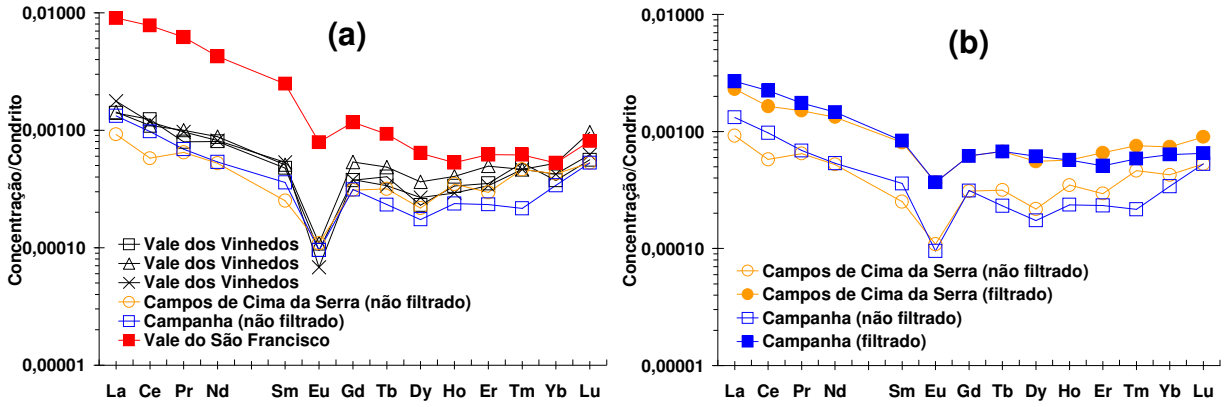


Figura 1: Concentrações dos lantanídeos nas amostras de vinhos, normalizadas ao condrito (Taylor e McLennan, 1985). (a) Vinhos de diferentes *Terroirs* e (b) Influência da filtração.

Os demais elementos-traço determinados apresentaram concentrações coerentes às reportadas na literatura (Catarino *et al.*, 2007). A análise de um número maior de amostras de vinhos, de diferentes variedades de uvas e safras, da composição mineralógica e química dos solos dos vinhedos e dados sobre o manejo dos vinhedos e a produção dos vinhos poderá resultar numa avaliação mais consistente das observações preliminares apresentadas.

4. Referências

Almeida, C.M.R. & Vasconcelos, M.T.S.D. (2003) Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin. J. Agric. Fd Chem., **51**: 4788–4798.

Catarino, S.; Curvelo-Garcia, A.S.; Sousa, R.B. (2007) Contaminant elements in wines: a review. Ciência e Técnica Vitivinícola **22** : 45-61.

Jakubowski, N.; Brandt, R.; Stuewer, D.; Eschnauer, H.R.; Görtges, S. (1999) Analysis of wines by ICP-MS: is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? Fresenius J. Anal. Chem. **364**: 424–428.

Taylor S.R. e McLennan S.M. (1985). The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific (Oxford), 298 pp.

Geoquímica dos metacarbonatos do Escudo Sul-rio-grandense

Leonardo P. NEIS[1]*, Ana M. MIZUSAKI[1], André W. BORBA[2], Edinei KOESTER[1]

1- Instituto de Geociências –Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – leo_p_n@yahoo.com.br; ana.mizusaki@ufrgs.br; koester@ufrgs.br; 2- Ministério Público RS – awborba@mp.rs.gov.br –* bolsista IC CNPq

Resumo
O estudo das rochas carbonáticas tem se mostrado cada vez mais necessário para o entendimento de bacias sedimentares. Para isso, foram amostradas três sucessões de carbonatos, duas delas na região centro-sul do estado, próximo a cidade de Caçapava do Sul e a outra no extremo sul, próximo a cidade de Arroio Grande. As amostras foram submetidas a análises químicas visando elementos maiores, menores e traço para serem separadas geoquimicamente. Foramfeitas, também, análises por difração de raios-X, análises isotópicas de Sr e confeccionadas lâminas petrográficas. Os dados de geoquímica da primeira sucessão carbonática (da região de Caçapava do Sul) foram interpretados e indicam que: as amostras de cor clara (mármores) mostram de forma marcante, menores teores de Al_2O_3, FeO, MnO, K_2O, Na_2O, P_2O_5 e TiO_2; teores de CaO e MgO são consideravelmente elevados quando comparados com as amostras de cor escura; teores de CaO e MgO apresentados pelas amostras de cor clara indicam tratar-se de rochas carbonáticas com elevado grau de pureza justificando a sua mineração. Por fim, um comparativo entre essas três sucessões sera feito com o objetivo de propor um modelo de deposição desse material e possíveis idades.

Palavras-chave: Estratigrafia química, Metacarbonatos, Escudo sul-rio-grandense, Geoquímica

Abstract
The carbonate rocks study has become more necessary to the understanding of sedimentary basins. For that, three carbonate sequences were sampled, two of them from the south-central region of the Rio Grande do Sul state, near Caçapava do Sul city, and the other from the southern, near Arroio Grande city. The samples were analyzed in terms of major,minor and trace element to be geochemistry separated. Also, were done X-ray diffraction and isotopic analysis of Sr, besides the preparation of petrographic thin sections. The geochemical data from the first carbonate sequence (from the Caçapava do Sul region) were interpreted and shows that: the white colored samples (marbles) shows low levels of Al_2O_3, FeO, MnO, K_2O, Na_2O, P_2O_5 e TiO_2; levels of CaO and MgO of the white colored samples confirm to be carbonate rocks with high purity justifying its mining. In the end, a comparative of this three sequences will be done with the objective of propose a deposition model of this material and possible ages.

Keywords: Chemical stratigraphy, Metacarbonates, Sul-rio-grandense shield, Geochemistry

1. Introdução

O estudo das rochas carbonáticas (pouco feito no passado) tem sem mostrado cada vez mais necessário para o perfeito entendimento das bacias sedimentares e sua relação com a estratigrafia. Nesse sentido, foram escolhidas três áreas no Escudo Sul-rio-grandense onde afloram carbonatos (com maior ou menor grau de metamorfismo e composições químicas diferentes) com o objetivo de desenvolver, aprimorar e aplicar as técnicas de estratigrafia química e isotópica para facilitar a construção de um modelo deposicional da bacia e sua possível idade.

Nesse resumo serão apresentados dados da região de Caçapava do Sul, que já possui resultados prontos. As demais áreas estão passando pela etapa de obtenção e interpretação dos dados de análises.

2. Localização e Geologia da área

Foram selecionadas três áreas de estudo. Duas delas ficam na região centro-sul do estado do Rio Grande do Sul, perto da cidade de Caçapava do Sul. A outra área está localizada na região sul do estado, praticamente no limite do Escudo Sul-rio-grandense com a Planície Costeira, próxima a cidade de Arroio Grande. As áreas podem ser visualizadas abaixo, na Figura 1.

Figura 1 - Mapa localizando as áreas de estudo.

A geologia da área de Caçapava do Sul (que pode ser visualizada na Figura 2) é composta, de uma maneira geral, pelo granito Caçapava do Sul, circundada pelo Complexo Metamórfico Passo Feio (metapelitos, xistos quartzo-feldspáticos, quartzitos e meta-vulcânicas subordinadas). Completam a área coberturas sedimentares e vulcano-sedimentares (como pelitos e arenitos, tufos e vulcânicas básicas; riolitos, traquitos, dacitos; conglomerados polimíticos; folhelhos e argilitos).

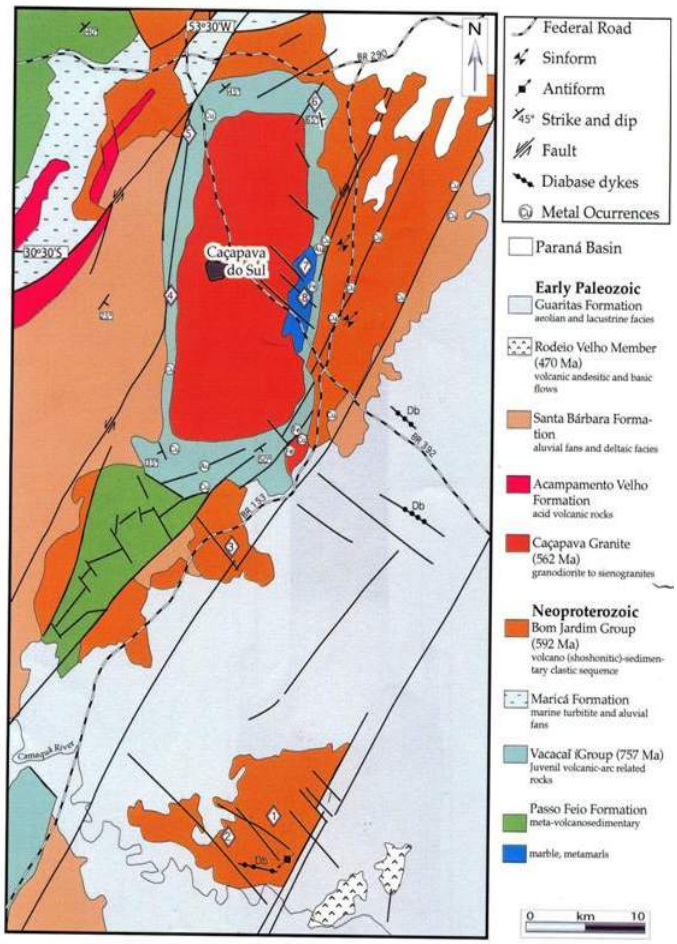


Figura 2- Mapa geológico da área de Caçapava do Sul. Em azul escuro a área de estudo do projeto. (modif. de Ribeiro and Carraro, 1971; Camozzato, 1987).

3. Resultados

O perfil colunar obtido na area analisada (como pode ser visto na *figura3*) mostra uma alternância de camadas centimétricas de carbonatos de cor esbranquiçada com indícios de metamorfismo de baixo grau intercaladas com camadas centimétricas de uma rocha aparentemente mais siliciclástica e de cor cinza escuro/preta com presença, em alguns pontos de certa xistosidade.

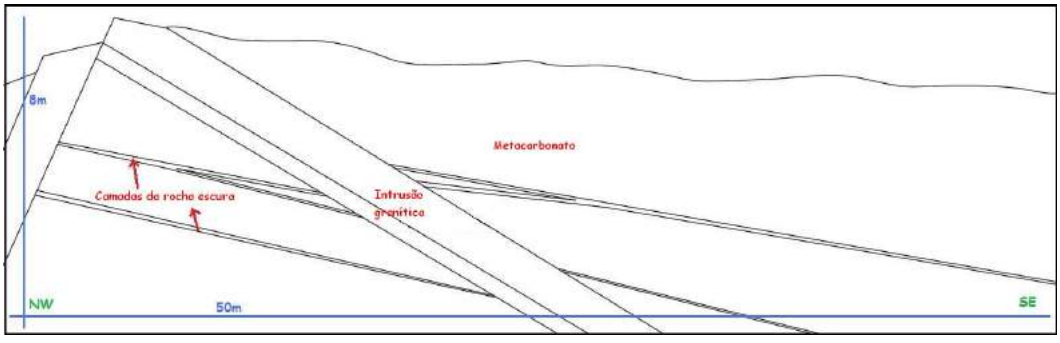


Figura 3 – Croqui do afloramento visitado em campo.

Em termos de composição química, os dados analíticos apresentados na *Tabela 1* mostram que existe uma separação em termos químicos destas camadas de cores diferenciadas. Conforme pode ser observado nos diagramas de dispersão, verifica-se:

- as amostras de cor clara mostram de forma marcante, menores teores de Al_2O_3, FeO, MnO, K_2O, Na_2O, P_2O_5 e TiO_2;
- teores de CaO e MgO são consideravelmente elevados quando comparados com as amostras de cor escura;
- teores de CaO e MgO apresentados pelas amostras de cor clara indicam tratar-se de rochas carbonáticas com elevado grau de pureza justificando a sua mineração;
- teores de FeO, MnO, K_2O, Na_2O, P_2O_5 e TiO_2 são sensivelmente mais elevados nas amostras de cor escura que, conjuntamente com o alto SiO_2 verificado mostram tratar-se de amostras siliciclásticas e não de carbonatos.

Tabela 1 – Proporção de elementos em cada amostra. FID 01, 03 e 05 são metacarbonatos. FID 02 e 04 são rochas siliciclásticas de coloração cinza escuro/preto.

	FID 01	FID 02	FID 03	FID 04	FID 05
SiO2	1,81	53,09	2,5	41,04	1,27
Al2O3	0,33	10,21	0,35	15,02	0,13
CaO	31,26	2,89	31,44	2,44	31,24
Fe2O3	0,22	12,54	0,24	11,13	0,49
Cr2O3	<0.002	0,2	0,002	0,24	<0.002
MgO	20,49	11,4	20,36	16,59	20,37
MnO	0,02	0,07	0,01	0,06	0,03
K2O	0,13	0,08	0,13	4,25	0,02
Na2O	0,02	<0.01	0,01	1,77	0,01
P2O5	<0.01	0,34	<0.01	0,54	<0.01

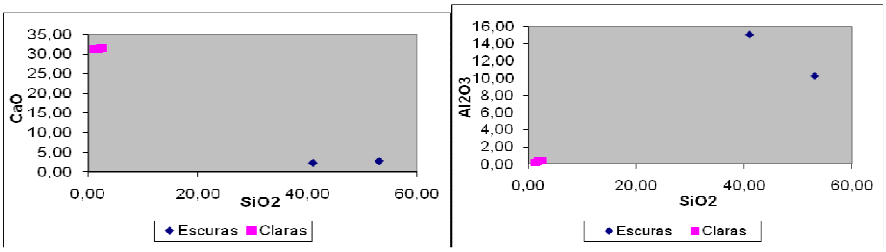


Figura 4 – Diagramas CaO x SiO_2 e Al_2O_3 x SiO_2 mostrando separação das rochas escuras (siliciclásticas) das claras (carbonáticas).

Referências

Camozzato, E. 1987. Projeto mapas metalogenéticos e de previsão de recursos minerais: Cachoeira do Sul, folha SH.22-Y-A. Brasília. DNPM.

RIbeiro, M., Carraro, C.C. 1971. Geotectonic map of the Caçapava do Sul region – R.S. Brazil. Porto Alegre . UFRGS.

Characterization and Application of Tourmaline and Beryl from Brazilian Pegmatite in Adsorption Process

Denis L. GUERRA[1], Weber LARA[1], Fabiano TRINDADE[1], Paulo H.F. CONCEIÇÃO[1], Gabriele H. VILLARI[1], Vitor Rodrigues RIBEIRO[1], Adriano C. BATISTA[2]

(**1**) Federal University of Mato Grosso, DRM-ICET-UFMT, Mato Grosso, Cuiabá, Brazil 78060-900 - denis@cpd.ufmt.br and dlguerra@pq.cnpq.br, weberlara@hotmail.com, fabianotrindade@yahoo.com.br, paulomoche@hotmail.com, gabi.1906@hotmail.com, vrodrigues@hotmail.com; (**2**) Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Rio de Janeiro, Brazil 28013 02. - adrianocorrea77@gmail.com

Abstract
In this study, the original tourmaline and beryl mineral samples have been collected from a Brazilian pegmatite. The objective of this study was to examine the adsorption behavior of uranyl from aqueous solution on Brazilian ciclosilicate samples. The ciclosilicate samples were characterized X-ray diffraction, and nitrogen adsorption-desorption. The ability of these minerals to remove the U(VI) from aqueous solution was followed by a series of adsorption isotherms, using a batchwise process. The maximum number of moles adsorbed was determined to be 2.95 and 2.60 mmol g^{-1} for beryl and tourmaline mineral samples, respectively.
Keywords*:* Beryl, Tourmaline, Adsorption, Uranyl.

Resumo
Neste estudo, amostras originais de turmalina e berilo foram coletadas em pegmatito brasileiro, O objetivo deste estudo foi examinar a capacidade de adsorção das amostras dos ciclosilicatos com urânio, em solução de etanol com técnica de batelada, em solução aquosa foi verificado um aumento significativo na capacidade de adsorção destes minerais. As amostras de cilcosilicatos foram caracterizadas por difração de raios-x e adsorção- desorção de nitrogênio O número máximo de moles adsorvidos foi determinado em 2,95 e 2,60 mmol g^{-1} para os minerais berilo e turmalina, respectivamente.
Palavras-chave: Berilo, Turmalina, Adsorção, Urânio.

1. Introduction

Ciclosilicates have low water permeability, high swelling and high sorptivity for radionuclides, such as uranyl, which make its application particularly suitable for cation removal from aqueous medium. The mobility of radionuclides in the groundwater systems is of concern in assessing the possible impacts of activities such as uranium mines and industrial activity. Under environmental conditions, uranium is typically present in the hexavalent oxidation state, and adsorption of uranyl oxocation [$U(VI)O_2^{2+}$] on ciclosilicate surfaces is presumed to retard uranium mobility in subsurface environments [1-3].

2. Materials and Methods

The ciclosilicate samples used in this investigation were obtained from Governador Valadares and Araçuaí regions in northeastern Minas Gerais State, Brazil. The natural beryl

and tourmaline samples were named BER and TOU, respectively. The less than 5-cm-long crystals show prismatic habit with basal pinacoid and color varying from dark blue to greenish blue. The natural ciclosilicate samples were activated in a stream of dry nitrogen by heating at 423 ± 1 K for 10 h and used immediately.

The adsorption experiments were performed through the batchwise method by suspending a series of 20 mg samples of the solid, in 20.0 cm^3 aqueous solutions of metal at concentrations varying from 0.100 to 4.50 mmol dm^{-3}, under orbital stirring for 24 h at 298 ± 1 K [4,5]. The solid was separated by centrifugation and from the supernatant were carefully pipetted samples for metal determination. The transition metallic ion final concentrations were determined by a Perkin Elmer Flame Atomic Absorption Spectrometer model Analyst 200 using air-acetylene flame.

X–ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded with a Philips PW 1050 diffactometer using CuKα (0.154 nm) radiation in the region in the between 1 to 60° (2θ) at a speed of 2 ° per min and in steps of 0.050°.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas were obtained from nitrogen adsorption/desorption in a Micromeritics ASAP 2000 BET surface analyzer system. The mesopore size distribution was obtained by applying the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method to the adsorption branch of the isotherm.

3. Results

The results of X-ray diffraction of beryl and tourmaline samples are present in Fig. 1a and 1b, respectively. The determination of the total compositions of pristine natural ciclosilicate samples was carried out on oriented mounts, exhibiting mainly beryl (BER), tourmaline (TOU), besides the existence of quartz in low concentration, as show in Fig. 1a and 1b, in agreement with the elemental analysis. These considerations are based on chemical analyses and characteristics X-ray diffraction peaks of these minerals. From diffraction patterns, the d_{001} values were determined. The d_{001} values for BER and TUR were 0.6368 and 0.7984 nm, respectively. The ciclosilicate samples presented a high degree of crystallinity, which was calculated by using Biscaye equation, as listed in Table 1. A unit cell parameter, a_0, was calculated using the following equation (Eq. 1) [4].

$$a_0 = \frac{2d_{001}}{\sqrt{3}} \qquad (1)$$

The values of unit cell obtained were in concordance to values in the literature for both ciclosilicates. The variation of unit cell parameters with temperature has been reported for a synthetic beryl [5].

The nitrogen adsorption-desorption data for ciclosilicates are listed in Table 1. The nitrogen BET data were used to calculate the specific surface areas for comparative purpose. The pore size distribution in the mesopore region was obtained by applying the BJH method from the nitrogen isotherms at 77 K. The ciclosilicate mineral possessed low surface area, a pore volume and BJH pore diameter, typical values of surfactant-assembled structures. The wall thickness (WT) (Eq. 2) for beryl and tourmaline samples was calculated using the following equation [4]. The present values of surface are in agreement with those reported before in the 0.19 to 0.39 m^2g^{-1} interval for beryl [6] and 8.78 to 10.50 m^2g^{-1} interval for tourmaline [7].

$$WT = \frac{2d_{001}}{\sqrt{3}} - \text{BJH average pore diameter} \qquad (2)$$

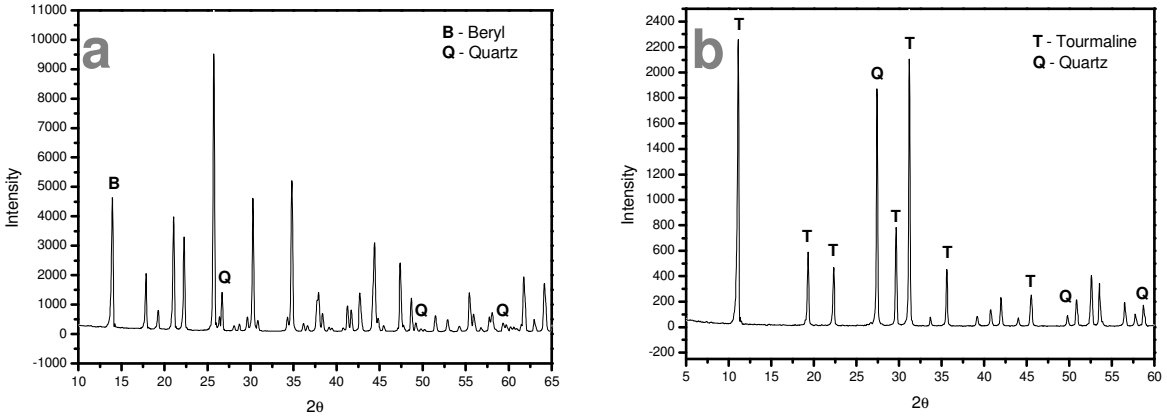


Figure 1. X–ray diffraction patterns for beryl (a) and tourmaline (b) samples.

Table 1. Beryl and tourmaline characterization data and comparison with different occurrences.

Sample	d_{001} (nm)	SA_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	BJH_{APD} (nm)	a_0 (nm)	WT (nm)	Crystallinity
BER	0.6368	0.39	0.12	0.7353	0.6153	0.8878
TUR	0.7984	10.25	0.16	0.9219	0.7619	0.8768

Analysis of the equilibrium data is essential to develop an equation which precisely represents the results and which precisely represents the results and which can be used for design purposes. The metal adsorption on Brazilian ciclosilicate samples are shown in Fig. 2. The influence of the reactive groups on the inorganic structure is clearly reflected in adsorption isotherms due to different basic center attached to the surface of ciclosilicates, as outlined by the saturation process [8]. Based on the structural features presented by basic groups on ciclosilicate surfaces, the adsorption can be related directly to the available OH

atoms. The Sips non-linear adsorption model was used to explain the significant capacity of these ciclosilicates to quantify uranyl interactions on these inorganic structures.

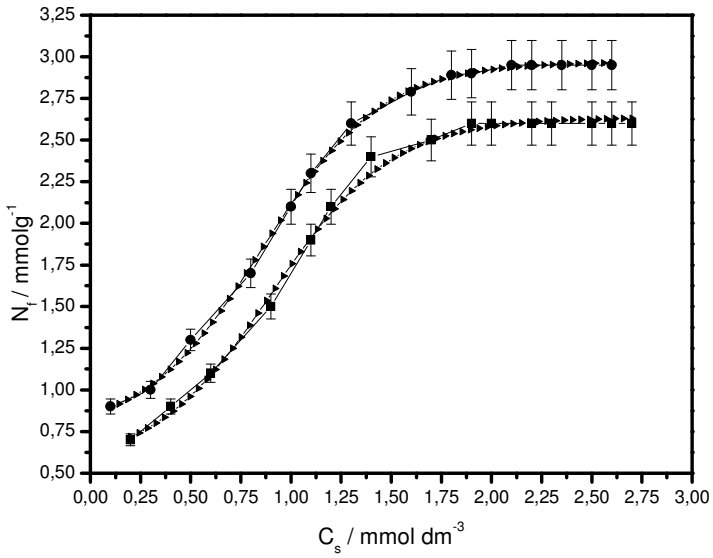


Figure 2- Effect of concentration on U(VI) adsorption onto natural ciclosilicate samples from aqueous solution: BER (●) and TOU (■) (mineral 1.0 g dm^{-3}, time 100 minutes and controlled temperature in 298 ± 1K) –Isotherms calculated with non-linear method (►).

Acknowledgements

The authors are indebted to CNPq for fellowships and FAPESP for financial support.

References

[1] Borovec, Z., Chem. Geol. 32 (1981) 45–58.
[2] Arnold, T., Zorn, T., Zänker, H., Bernhard, C., Nistche, H., J. Contam. Hydrol. 47 (2001) 219–231.
[3] Arai, Y., McBeath, M., Bargar, J.R., Joye, J., Davis, J.A., Geochimica 70 (2006) 2492–2509.
[4] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024–6036.
[5] Morosin, B., Acta Cryst. B28, (1972) 1889.
[6] Kini, K.A., Manser, R.M., Joy, A.S., J. Phys. Chem. 72 (1968) 2127–2129.
[7] Jiang, K., Sun, T.-H., Sun, L.-N., Li, H.-B., J. Environ. Sci. 18 (2006) 1221–1225.
[8] Manohar, D.M. Noeline, B.F., Anirudhan, T.S., Appl. Clay Sci. 31 (2006) 194-2006.

Application of Tourmaline and Beryl from Brazilian Pegmatite in Adsorption Process with Divalent Toxic Metals

Denis L. GUERRA[1], Silze P. OLIVEIRA[1], Paulo H.F. CONCEIÇÃO[1], Gabriele H. VILLARI[1], Vitor Rodrigues RIBEIRO[1], Adriano C. BATISTA[2]
(**1**) Federal University of Mato Grosso, DRM-ICET-UFMT, Mato Grosso, Cuiabá, Brazil 78060-900 - denis@cpd.ufmt.br and dlguerra@pq.cnpq.br, silze_8@hotmail.com, paulomoche@hotmail.com, gabi.1906@hotmail.com, vrodrigues@hotmail.com; (**2**) Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Rio de Janeiro, Brazil 28013 02 - adrianocorrea77@gmail.com

Abstract
In this study, the original tourmaline and beryl mineral samples have been collected from a Brazilian pegmatite. The objective of this study was to examine the adsorption behavior of Brazilian ciclosilicate samples, towards divalent metals (Pb^{2+}, Mn^{2+}, and Zn^{2+}) in ethanol solution has been studies by a batch technique. In aqueous solution there was a significant adsorption increase with the temperature and pronounced synergistic effects were observed. The maximum number of moles adsorbed was determined to be 12.48 and 11.49 mmol g^{-1} for systems Pb^{2+}/beryl and Pb^{2+}/tourmaline, respectively.
Keywords*:* Beryl, Tourmaline, Adsorption, Heavy metals.

Resumo
Neste estudo, amostras originais de turmalina e berilo foram coletadas em pegmatito brasileiro, O objetivo deste estudo foi examinar a capacidade de adsorção das amostras dos ciclosilicatos com metais divalente (Pb^{2+}, Mn^{2+} e Zn^{2+}), em solução de etanol com técnica de batelada, em solução aquosa foi verificado um aumento significativo na capacidade de adsorção destes minerais. O número máximo de moles adsorvidos foi determinado em 12,48 e 11,49 mmol g^{-1} para os sistemas Pb^{2+}/berilo e Pb^{2+}/turmalina, respectivamente.
Palavras-chave: Berilo, Turmalina, Adsorção, Metais pesados.

1. Introduction

In this study, the original tourmaline and beryl mineral samples have been collected from a Brazilian pegmatite. The objective of this study was to examine the adsorption behavior of Brazilian ciclosilicate samples, towards divalent metals (Pb^{2+}, Mn^{2+}, and Zn^{2+}) in ethanol solution has been studies by a batch technique. The Langmuir expression for adsorption isotherm was applied in order to determine the adsorption capacity to form a monolayer and the constant related to the adsorption intensity. In aqueous solution there was a significant adsorption increase with the temperature and pronounced synergistic effects were observed. The maximum number of moles adsorbed was determined to be 12.48 and 11.49 mmol g^{-1} for systems Pb^{2+}/beryl and Pb^{2+}/tourmaline, respectively. The energetic effects caused by metal cation adsorption were determined through calorimetric titrations. Thermodynamics indicated the existence of favorable conditions for such Pb^{2+}–, Mn^{2+}–, and Zn^{2+}–OH interactions.

2. Materials and Methods

The ciclosilicate samples used in this investigation were obtained from Governador Valadares and Araçuaí regions in northeastern Minas Gerais State, Brazil. The natural beryl

and tourmaline samples were named BER and TOU, respectively. The less than 5-cm-long crystals show prismatic habit with basal pinacoid and color varying from dark blue to greenish blue. The natural ciclosilicate samples were activated in a stream of dry nitrogen by heating at 423 ± 1 K for 10 h and used immediately.

The adsorption experiments were performed through the batchwise method by suspending a series of 20 mg samples of the solid, in 20.0 cm^3 aqueous solutions of metal at concentrations varying from 0.100 to 4.50 mmol dm^{-3}, under orbital stirring for 24 h at 298 ± 1 K [4,5]. The solid was separated by centrifugation and from the supernatant were carefully pipetted samples for metal determination. The transition metallic ion final concentrations were determined by a Perkin Elmer Flame Atomic Absorption Spectrometer model Analyst 200 using air-acetylene flame. Hollow cathode lamps of Pb^{2+} (λ=217.00 nm, analytical line=283.30 nm), Mn^{2+} (λ=279.48 nm, analytical line=403.08 nm), and Zn^{2+} (λ=213.86 nm, analytical line=307.59 nm) of the same manufacturer, was used as radiation source.

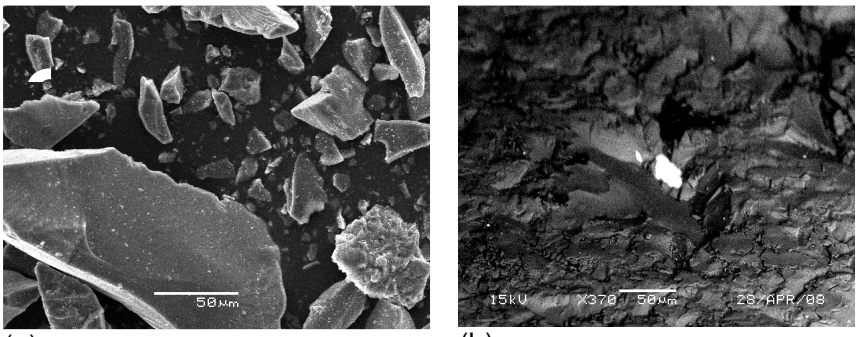
The natural ciclosilicate samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in JEOL microscope, model JEOL JSM 6360LV, using an acceleration voltage of 20 kV and magnification ranging from 300 to 370 fold.

3. Results

Beryl forms typical hexagonal crystals with a columnar habit, usually 1 to 6 cm but up to 13 cm in size (Fig. 1a), in association with blocky quartz crystals. The beryl crystals are semi-transparent, color varying from dark blue to greenish blue and the tourmaline crystals are opaque with pale green to yellow-green color (Fig. 1b). Rarely, tourmaline crystals occur with dark green, finely-crystalline Fe(III)-rich biotite–chlorite aggregates in the Brazilian pegmatite. The beryl and tourmaline crystal samples are commonly partially altered, typical SEM image of powder beryl and tourmaline ciclosilicates are presented in Figures 1a and 1b, respectively. These micrographs reveal the heterogeneous nature of surface morphology of the two ciclosilicate samples which also shows that beryl crystals possess a needle like morphology [11]. The lacerated crystals like morphology of crystallites of ciclosilicates can be explained on the bases of nucleation and crystallization rate processed in the depositional ambient or/and geological formation [12]. The crystals present some quartz crystals and imperfections in the crystal surface, which indicate the presence of macroporous and microporous structure. These should contribute a little bit to the diffusion of the adsorbate species to the silicate adsorbent surfaces.

The adsorption data for metals uptake versus contact time for a fixed adsorbent amount is shown in the Figures 2a-d, giving identical abrupt increases in adsorption at low times before reaching the plateaus. According to these data, equilibrium is achieved at

around 70, 80, and 110 minutes for systems Pb^{2+}/BER, Mn^{2+}/BER, and Zn^{2+}/BER, respectively and 80, 90, 120 minutes for systems Pb^{2+}/TOU, Mn^{2+}/TOU, and Zn^{2+}/TOU, respectively. However, to be sure on the best adsorption conditions at higher concentrations levels, to obtain equilibrium at the solid/liquid interface, all the experiments were carried out with 70 minutes of contact time. This short time period required to attain equilibrium suggests an excellent affinity of the divalent metals for these ciclosilicates from aqueous solution. In order to study the specific rate constant of Pb^{2+}, Mn^{2+}, and Zn^{2+}–ciclosilicates systems, a Lagergren pseudo-second-order rate equation was used to simulate the kinetic adsorption of metals on the ciclosilicates.



(a) (b)

Figure 1- Crystals and scanning electron micrographs of ciclosilicate samples: Beryl (a) and tourmaline (b).

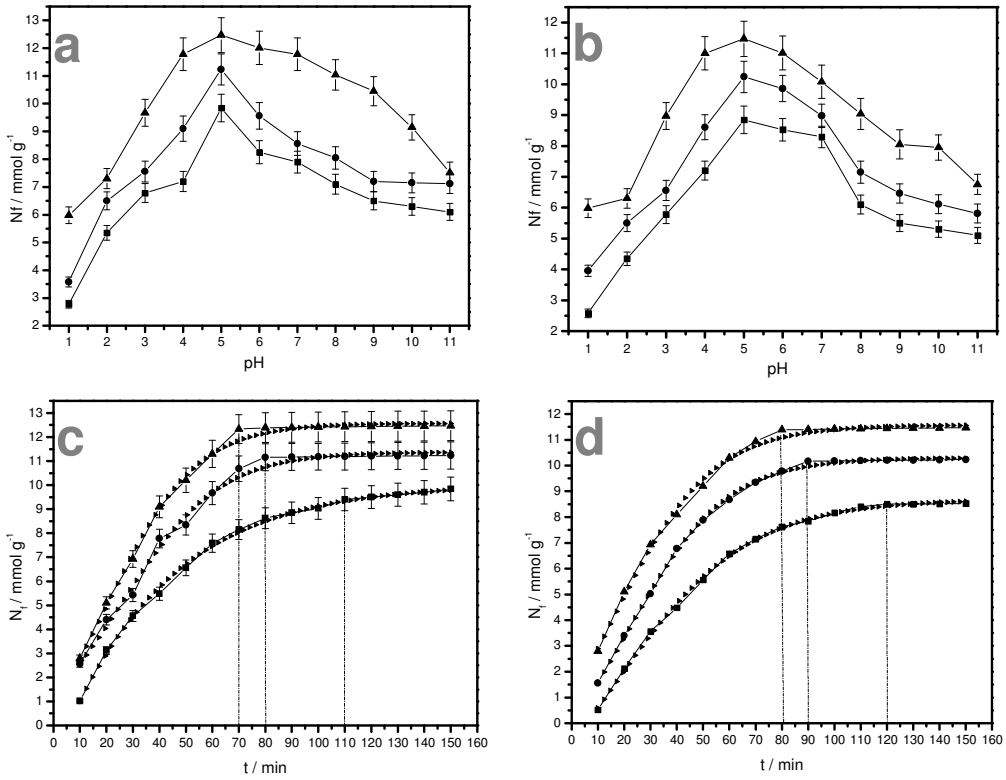


Figure 2- Effect of pH (TOU a,c and BER b,d) and contact time on divalent metals adsorption onto natural ciclosilicate samples from aqueous solution: Pb^{2+} (▲), Mn^{2+} (●), and Zn^{2+} (■) (mineral 1.0 g dm^{-3},

time 100 minutes and controlled temperature in 298 ± 1K) –Isotherms calculated with non-linear method (►).

Where k_2 is the pseudo-second order rate (mmol $g^{-1}min^{-1}$). The values of k_2 can be obtained from the non-linear regression plot of N_f versus t. Carrying out a set of experiments at constant temperature and monitoring the amount adsorbed with time, the kinetics of the adsorption process should be known. The rate of metal uptake during the entire period of adsorption was found to be independent of metal initial concentration used.

Acknowledgements

The authors are indebted to CNPq for fellowships and FAPESP for financial support.

References

[1] Y.S. Ho, G. McKay, Process Saf. Environ. Protect. 76 (1998) 183-191.
[2] R. Sips, J. Chem. Phys. 16 (1948) 490–495.
[3] V.V. Bakakin, N.V. Belov, Geochemistry 5 (1962) 420–500.
[4] E.S. Grew, Rev. Mineral. Geochem. 50 (2002) 591–691.

INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA DO SOLO NA PRODUTIVIDADE DE UVAS

Fabiane H.S. COSTA[1]; Vinícius G. CELANTE[2]; Breno B. CAMPOS[1]; Giana P. MORAES[1]; Gisele D. GOMES[1]; Nicole A. BATISTA[1]

1- Faculdades Integradas Espírito-santenses (FAESA) - Av. Vitória, 2.220 - Monte Belo - CEP 29053-360 - Vitória/ES - Brasil - fabianehsc@hotmail.com, bbcdvitoria17@hotmail.com, gianamoraes@hotmail.com, gomes_dantas@hotmail.com, nicole_amaral187@hotmail.com; 2- Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) - Centro de Ciências Exatas - Departamento de Química – Av. Fernando Ferrari 514 - Campus Goiabeiras - CEP: 29075-910 - Vitória/ES – Brasil, - vcelante@gmail.com

RESUMO

O melhoramento do cultivo da videira aplicando estudos geológicos vem incentivando a transição do uso de práticas empíricas para o uso de práticas baseadas em conceitos científicos, objetivando o crescimento de propriedades vinícolas. O presente estudo analisou o solo das cultivares BRS Cora e Niágara Rosada de um produtor pioneiro no cultivo de videira no município de Santa Teresa, região serrana do Espírito Santo. Foram realizadas análises de pH, fósforo, potássio, enxofre, cálcio, magnésio, ferro, manganês, cobre, zinco, boro, podendo caracterizar o solo como arenoso e ligeiramente ácido.
Palavras-chave: solos, composição mineralógica, viticultura, BRS Cora, Niágara Rosada.

ABSTRACT
Improving the cultivation of the vine applying geological studies has been encouraging the transition from the use of empirical practices for the use of practices based on scientific concepts, aiming to increase vineyard. The present study examined the soil of BRS Cora and Niagara Rosada a pioneering producer in a vineyard in Santa Teresa, a mountainous region of Espírito Santo. Were performed to analyze pH, phosphorus, potassium, sulfur, calcium, magnesium, iron, manganese, copper, zinc, boron, may characterize the soil as sandy and slightly acid.
Keywords: soil, mineralogical composition, viticulture, BRS Cora, Pink Niágara.

1. INTRODUÇÃO

O solo é um dos principais elementos num processo de produção, pois é à base de sustentação e desenvolvimento das plantas, tornando-se de grande influência sobre a qualidade das uvas e, consequentemente dos seus derivados. Algumas variáveis, como as condições do solo, o pH, disponibilidade de nutrientes (macronutrientes e micronutrientes), matéria orgânica e água de irrigação, influenciam diretamente nas características da uva, como o sabor, acidez, teor de açúcar, formato dos cachos, coloração, resistência da casca, dentre outras (Luchese *et al.,* 2002).

A existência de diferentes tipos de solos é controlada por fatores como o clima, organismos, material de origem, relevo e idade da superfície do terreno (Resende *et al.,* 2002). O material de origem pode condicionar um bom número de características do solo, sobretudo nos mais jovens ou formados sob clima frio ou seco. Arenitos, por exemplo, dão origem a solos de textura média ou arenosa, enquanto dos argilitos originam-se normalmente solos de textura argilosa, em pelo menos um horizonte. As propriedades químicas também podem ser influenciadas pelo material de origem (Press *et al.,* 2006).

Levando em consideração a ascensão do desenvolvimento agrícola do estado do Espírito Santo e o interesse em investimentos na viticultura por parte dos agricultores de Santa Teresa, é propício buscar melhorias no processo de cultivo da videira, incentivando a transição do uso de práticas empíricas para o uso de práticas baseadas em conceitos científicos, objetivando o crescimento da propriedade. Escolheu-se a área de estudo pertencente ao pioneiro no cultivo de videiras na região, analisando suas cultivares de maior produção: BRS Cora e Niágara Rosada, tendo como objetivo principal analisar e caracterizar as propriedades do solo através de parâmetros físicos (textura), químicos (pH, matéria orgânica, macronutrientes e micronutrientes) das áreas de cultivo das videiras.

2. ÁREA DE ESTUDO

O município de Santa Teresa está localizado no estado do Espírito Santo. Seu principal acesso é através da BR-101-NORTE saindo da capital Vitória até o município de Fundão, onde segue-se pela Rodovia ES-261. O município está a 650 metros acima do nível do mar e a 78 km da capital. O sítio Boa Vista localizado em Tabocas foi escolhido para o desenvolvimento do projeto. Possui uma área de três hectares contendo 3000 videiras em produção, das espécies BRS Cora, Niágara Rosada, Isabel e IAC 138-22. Sendo o proprietário responsável pelo cultivo e cuidados das videiras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A coleta de solos foram realizadas no dia 15 de agosto de 2010, no horário compreendido entre 10:00 e 13:00 h. A temperatura ambiente estava em torno de 20 ºC e segundo o proprietário não chovia na região a mais de duas semanas. As áreas de estudo das cultivares encontram-se em terrenos com topografia diferenciada, paralelos a estrada de acesso. O local de cultivo da BRS Cora situa-se em um nível abaixo ao da estrada e a da Niágara Rosada em um nível mais elevado. No momento da realização das coletas foram observados os seguintes aspectos gerais:

- Área da BRS Cora: coleta realizada no período de pós-colheita; adubação recente (≈ 3 dias) com utilização de materiais orgânicos como palha de café e adubo orgânico comercial a base de esterco bovino; nas profundidades de 0 – 20 cm somente a partir do sexto ponto, o solo apresentou-se mais úmido e com cheiro forte característico do adubo; nas profundidades de 20 – 40 cm todos os pontos apresentaram-se mais úmidos; a área é cercada por uma plantação de bananeiras; a plantação localiza-se no mesmo espaço físico da casa da propriedade; lixo como pilhas, latas, sacolas plásticas e frascos de desodorantes são jogados diretamente no solo ao redor da casa.
- Área da Niágara Rosada: coleta realizada no período de maturação das uvas. calagem recente (≈ 3 dias) com utilização de calcário; terreno inclinado; em ambas as profundidades o solo apresentou-se com baixa umidade.

Para a realização da coleta das amostras de solo das cultivares BRS Cora e Niágara Rosada, selecionaram-se 12 pontos em cada área plantada, traçando-se um percurso em

forma de ziguezague, de maneira a abranger toda a extensão dos terrenos. Utilizou-se uma cavadeira no processo de perfuração dos pontos de coleta, tomando-se o cuidado de remover a camada de solo que entrou em contato direto com o instrumento para evitar interferência nos resultados das análises por parte dos constituintes do mesmo.

Coletou-se aproximadamente 500 g do solo de cada ponto, a uma profundidade de 0 – 20 cm e em seguida realizou-se o mesmo procedimento para a coleta das amostras de 20 – 40 cm, totalizando 12 pontos de coleta em cada cultivar, sendo armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados. Após a coleta, as amostras foram encaminhadas para o laboratório da FAESA, onde foram separadas as quantidades necessárias para cada tipo de análise a ser executada. As amostras, de 0 – 20 cm e 20 – 40 cm, destinadas para realização das análises químicas foram enviadas para o laboratório FULLIN, certificado pela EMBRAPA (02 amostras BRS Cora e 02 amostras Niágara Rosada). Para a realização da análise de granulométrica, encaminhou-se uma amostra composta (0 – 40 cm) do solo de cada cultivar ao laboratório de uma empresa no ramo de mineração, com sede em Vitória.

4. RESULTADOS

A análise granulométrica indicou que a maior porcentagem dos solos das duas cultivares é constituída por partículas nas frações de areias (> 80%), caracterizando um solo arenoso. O solo arenoso normalmente possui caráter ácido, sendo a disponibilidade de nutrientes e matéria orgânica limitada, apresentando algumas deficiências que são prejudiciais para as plantas.

Para a análise de pH, os valores de encontram-se na faixa de acidez média (5,1 à 6) nas duas profundidades da cultivar BRS Cora. As duas profundidades de Niágara Rosada indicam acidez elevada (≤ 5,0), apesar da escala tender para o valor de acidez elevada os limites de pH encontrados tendem a uma maior aproximação da acidez média. A área de cultivo da Niágara Rosada apresenta um declive em toda a sua extensão, contribuindo para uma maior ação da lixiviação tanto pelas chuvas quanto pela irrigação. Os demais elementos analisados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Resultado das análises químicas realizadas nos cultivares BRS Cora e Niágara Rosada (kg/m^3).

Elemento Químico	BRS Cora		Niágara Rosada	
	0 – 20	20 – 40	0 – 20	20 – 40
Fósforo	6	3	3	2
Potássio	91	72	61	48
Enxofre	8	23	19	41
Cálcio	1,6	0,8	0,5	0,3
Magnésio	0,5	0,2	0,2	0,1
Ferro	380	495	141	144
Manganês	45	59	7	4
Cobre	3,3	3	0,4	0,3
Zinco	4	3,3	0,7	0,6
Boro	0,49	0,53	0,62	0,7

5. CONCLUSÕES

O conjunto de análises físicas e químicas aplicadas ao solo nos cultivos da BRS Cora e Niágara Rosada possibilita relacionar alguns resultados entre si:

1. Os solos podem ser caracterizados como arenosos, possuindo maior grau de permeabilidade, tornando-os mais suscetíveis ao processo de lixiviação causado pela água pluvial e pela irrigação. O declive encontrado na área de cultivo da Niágara Rosada sofre maior influência deste processo;
2. O pH do solo apresenta-se ácido, esta acidez pode estar diretamente relacionada com a composição mineralógicas das rochas que deram origem ao solo do local;
3. A deficiência de fósforo encontrada no solo pode estar relacionada com a sua baixa solubilidade;
4. Os valores de cálcio e magnésio contribuem para a basicidade do solo, porém suas baixas concentrações justificam a ligeira acidez do mesmo. Sugere-se que a calagem, processo de correção do solo, foi feita de maneira inadequada pelo proprietário, considerando-se que a coleta das amostras de solo da Niágara Rosada foi realizada, aproximadamente, 03 dias após este procedimento e, mesmo assim, o solo apresentou uma ligeira acidez;
5. O cálcio e o magnésio são nutrientes solúveis e facilmente lixiviados durante a irrigação ou ocorrência de chuvas e seriam identificados na água;
6. O ferro, o cobre e o manganês são elementos de transição, com peso molecular e número atômico próximos, apresentando resultados proporcionais nas análises químicas do solo;
7. Altas concentrações de fósforo no solo ou solução nutritiva causam diminuição na disponibilidade de zinco, pois o fósforo possui a propriedade precipitá-lo como fosfato de zinco. Logo, obtendo-se baixos resultados para fósforo, baixos resultados de zinco são coerentes;
8. Trabalhar com o solo, exige, do agricultor, a aplicação de muitos conhecimentos. O solo é a base para a agricultura e precisa de cuidados específicos para manter os nutrientes disponíveis para a absorção adequada pelas plantas. As análises de solo são indicadoras das prováveis causas de deficiência, ou excesso, desses nutrientes e propriedades físico-químicas, contribuindo para uma possível melhoria da propriedade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Luchese, E. B.; Favero, L.O.B.; Lenzi, E. 2002. *Fundamentos da Química do Solo.* Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 159 p.

Press, F.; Siever, R.; Grotzinger, J.; Jordan, T. H. 2006. *Para Entender a Terra.* 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 656 p.

Resende, M.; Curi, N.; Rezende, S. B.; Corrêa, G. F. 2002. *Pedologia – base para distinção de ambientes.* Viçosa: NEPUT, 322 p.

Gênese e tipologia das argilas do Maciço Bauxítico de Barro Alto, GO.

Fábio Soares de OLIVEIRA[1], Caroline Cibele Vieira SOARES[2], Angélica Fortes Drummond Chicarino VARAJÃO[2], César Augusto Chicarino VARAJÃO[2], Bruno BOULANGÉ[3]

1- Instituto Federal Minas Gerais, Campus Ouro Preto (IFMG-OP) - fabio@ifmg.edu.br; 2- Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto (Degeo- UFOP) - caroli_cvs@hotmail.com; angelica@degeo.ufop.br; cesarvarajao@gmail.com; 3- Ex Directeur de Recherche IRD; Museé de la Bauxite, Tourves, France - b.boulange@orange.fr

Resumo
Análises mineralógicas (DRX), geoquímicas (FRX) e micromorfológicas (Microscopia Óptica) foram feitas em argilas do depósito bauxítico de Barro Alto (GO), objetivando compreender os mecanismos que intervieram em sua gênese Os resultados encontrados sugerem a existência de dois grupos de argilas: isalteríticas e de degradação. As argilas isalteríticas são formadas pela alteração dos minerais primários (plagioclásios) do protólito (anortosito) através dos processos de monossialitização e bissialitização. As argilas de degradação derivam da transformação geoquímica da bauxita através do processo de ressilicificação.

Palavras Chave: Bauxita, Barro Alto, Argila Isalterítica, Argila de Degradação.

Abstract
Mineralogical (XRD), geochemical (XRF) and micromorphological (Optic Microscopy) analysis were made in the clay from the Barro Alto bauxitic deposit, aiming to understand the mechanisms intervened in its genesis. The results suggest the existence of two groups of clays: isalteritic and degradation. Isalteritic clays are formed by alteration of primary minerals (plagioclase) of the protolith (anorthosite) through the monossialitization and bissialitização processes. The degradation clays are derived from the geochemistry degradation of bauxite by resilicification process.

Keywords: Bauxite, Barro Alto, Isalteritic clay, Degradation clay.

1. Introdução

Estudos macromorfológicos e petrológicos do depósito de bauxita de Barro Alto, desenvolvido a partir da alteração supergênica de anortositos da Série Superior do Complexo Máfico-Ultramáfico Acamadado de Barro Alto – CBA – mostraram a ocorrência de diferentes fácies de alteração, dentre elas bauxitas de diversificados tipos e argilas (Oliveira et al. 2009, 2011). A gênese de tais argilas pode estar associada a processos diversificados. A identificação dessa filiação genética é o enfoque desse estudo, cujo objetivo foi compreender, através da caracterização mineralógica, geoquímica e micromorfológica, se tais argilas têm sua gênese associada ao intemperismo dos anortositos ou à degradação geoquímica das couraças, enquadrando-se, em argilas isalteríticas ou de degradação.

2. Material e Métodos

Para o estudo tipológico das argilas, foram coletadas amostras em um furo de sondagem representativo onde diferentes fácies argilosas estavam presentes. Descrições morfológicas foram feitas a olho nu com auxílio de lupa (aumento de 20X). As análises micromorfológicas foram feitas em seções delgadas e polidas provenientes das amostras coletadas. Foram utilizados os preceitos de Bullock et al. (2005) apresentados e sistematizados por Castro (2008).

A análise geoquímica foi realizada por Fluorescência de Raios-X (FRX – Magix Panalytical - PW2540) para amostras britadas e pulverizadas em moinho de disco orbital. A mineralogia foi obtida em pó total e fração argila para as mesmas amostras analisadas geoquimicamente, usando difratômetro Empyrean da Panalytical.

3. Resultados e Discussão

A análise dos resultados morfológicos (Fig. 1), mineralógicos (Fig. 2) e geoquímicos (Tabela 1) sugere a existência de dois tipos de argilas: isalteríticas e de degradação.

3.1. Argila isalterítica

Em contato direto com o anortosito, esta argila apresenta lineações avermelhadas em meio a uma argila esbranquiçada (Fig. 1A). Tais lineações assemelham-se às lineações dos minerais ferromagnesianos do protólito (Oliveira et al., 2011). Mineralogicamente (Figs. 2A e 2C) é composta por caulinita (>95%) e esmectita (<5%). A presença destes argilominerais confirma os processos de monossialitização e bissialitização.

A composição química das argilas isalteríticas (Tabela 1) evidencia os teores de SiO_2 (47,49% peso) superiores aos de Al_2O_3 (35,83%). O Fe_2O_3 e o TiO_2 aparecem com baixos valores.

Micromorfologicamente a argila isalterítica apresenta um plasma de coloração acinzentada, com zonas avermelhadas bem marcadas indicando a transformação de minerais ferromagnesianos (Figs. 1B e 1C). Possui orientação relativa do tipo reticulada (Bullock et al., 1985). Há ausência de grãos do esqueleto nas amostras analisadas. O sistema poroso é abundante e caracterizado por cavidades com certa conectividade que denuncia uma evolução para um sistema planar. Tais cavidades supõem espaços antes ocupados por fragmentos de plagioclásio, sendo classificadas como litoporos (Castro, 2008).

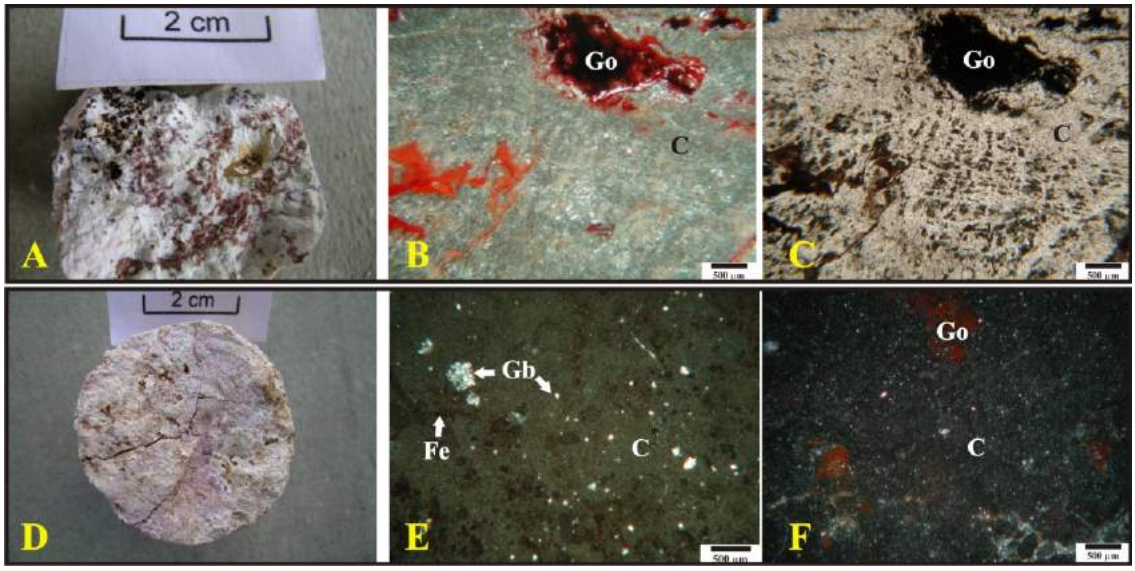


Figura 1 – A: Aspecto macromorfológico da argila isalterítica; B: Fotomicrografia (nicois cruzados) da argila isalterítica; C: Fotomicrografia (nicois paralelos) da argila isalterítica; D: Aspecto macromorfológico da argila de degradação; E: Fotomicrografia (nicois cruzados) da argila de degradação destacando a presença de nódulos de gibbsita e direções de fluxo de ferro; F: Fotomicrografia (nicois cruzados) da argila de degradação destacando o consumo total dos núcleos de gibbsita e sua transformação em caulinita. Go = goethita; C = caulinita; Gb = gibbsita e Fe = ferro.

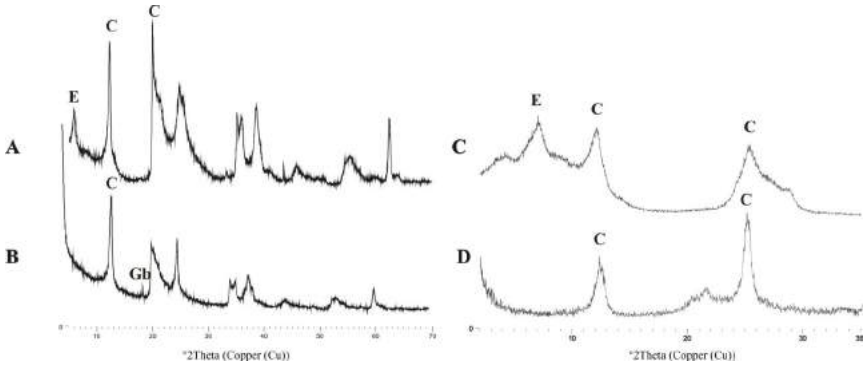


Figura 2 – A: DRX (Radiação de Cu) da fração pó total da argila isalterítica; B: DRX (Radiação de Cu) da fração pó total da argila de degradação; C: DRX (Radiação de Cu) da fração argila da argila isalterítica; D: DRX (Radiação de Cu) da fração argila da argila de degradação. E = esmectita; C = caulinita; Gb = gibbsita.

Tabela 1 – Composição química (teores médios expressos em % peso), obtida por FRX, das amostras de argila isalterítica e argila de degradação.

Argila	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Total
Isalterítica	47,49	0,25	35,83	2,08	0,05	0,46	1,04	0,01	0,01	0,03	12,86	100,1
Degradação	45,15	0,62	39,87	0,63	0,002	0,09	0,009	<LQ	0,009	0,08	13,6	100,0

LQ=0,001

3.2. Argila de degradação

As argilas de degradação possuem coloração predominantemente clara, esbranquiçada com zonas rosadas e pequenas pontuações avermelhadas residuais (Fig. 1D). A caulinita é o mineral predominante, ocorrendo sempre acima de 80% (Figs. 2B e 2D).

A goethita ocorre entre 0 e 4%. Algumas amostras ainda apresentam cristais de gibbsita, geralmente entre 0 e 6%. Ocorrem quantidades pequenas de anatásio, inferiores a 2%.

Micromorfologicamente (Fig. 1E e 1F), a argila de degradação apresenta um plasma castanho-acinzentado, de composição caulinítica, argilossépico e distribuição uniforme. Zonas avermelhadas indicam a remoção do ferro. Não há fragmentos do esqueleto. Fragmentos com cristais corroídos de gibbsita indicam a existência de feições pedológicas do tipo nódulos. Os poros são escassos, predominando o formato cavitário, sem conectividade entre eles.

Teores médios de SiO_2 de 45,15% e de Al_2O_3 de 39,87% corroboram as análises mineralógicas. Valores mais baixos de Fe_2O_3 e mais elevados de TiO_2 diferenciam esta argila de degradação da argila isalterítica (Tabela 1).

4. Conclusões

- No maciço Bauxítico de Barro Alto ocorrem dois tipos de argilas: argilas isalteríticas e argilas de degradação. As argilas isalteríticas têm sua gênese associada à transformação da rocha. Tal transformação de deve à transformação direta dos plagioclásios da rocha em argilas dos tipos 2:1 e 1:1, caracterizando os processos de bissialitização e monossialitização, respectivamente. As argilas de degradação são formadas a partir da degradação geoquímica da bauxita pelo input de soluções ricas em sílica, caracterizando o processo de ressilicificação.

- A compreensão dos tipos de argilas existentes é fundamental para a identificação dos processos responsáveis pela formação e evolução do depósito de bauxita de Barro Alto podendo ser esses conhecimentos aplicados no planejamento de prospecção da mesma.

5. Referências Bibliográficas

Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T. and Babel, U. 1985. Handbook for Soil Thin Section Description. Waine Research Publications, Wolverhampton (UK), pp. 152.

Castro, S.S. 2008. Micromorfologia de Solos: bases para descrição de lâminas delgadas. 2ª ed. Campinas: UNICAMP-IG-DEGEO; UFG-IESA, 135 p.

Oliveira, F.S., Varajão, A.F.D.C., Varajão, C.A.C., Boulangé, B., Costa, J.L.G., Vessani, L.A., 2009. Alteração supergênica e morfogênese tropical no Complexo Máfico-Ultramáfico Acamadado de Barro Alto, GO. Geoc. 28, 255 - 272.

Oliveira, F.S., Varajão, A.F.D.C., Varajão, C.A.C., Boulangé, B., Gomes, N.S., 2011. Bauxitization of anorthosites from Central Brazil. Geoderma (submetido).

Uso de argilominerais para estudos de proveniência em siltitos do Grupo Paranoá na Serra de São Domingos, Minas Gerais

Icília de Lima FEITOSA[1], Edi Mendes GUIMARÃES[1], Caroline Thaís MARTINHO[1]

1- Instituto de Geociências, Universidade de Brasília (UnB) – icilialima@gmail.com, rxedi@unb.br, carolinethais@unb.br

Resumo
Ao longo dos primeiros 500m da seção estratigráfica do rio Ponte Pequena, localizado na Serra de São Domingos, MG, afloram ritmitos compostos por siltitos e arenitos finos. A mineralogia dos siltitos foi caracterizada por difração de raio-x com finalidade de verificar mudanças na proveniência dos sedimentos ao longo da seção. Os principais minerais encontrados foram quartzo, ilita. Na base (de 0 a 50m) os siltitos possuem também dolomita, na forma de cimento, e intercalam-se com rochas carbonáticas. De 50 a 280m, a ilita e o quartzo predominam nos siltitos que possuem granulação muito fina, indicando sedimentação de material fino em suspensão e área fonte cratônica estável. De 270 a 280m afloram siltitos mais grossos e esverdeados, tendo clorita como constituinte maior na fração fina, indicando mudança na área fonte e na sedimentação da bacia, uma vez que a clorita é derivada da alteração de minerais máficos e esmectitas. Logo acima desse pacote (de 280 a 500m), os siltitos voltam a possuir composição silico-aluminosa, característica de fonte cratônica estável.

Palavras-chave: Grupo Paranoá, Serra de São Domingos, Difração de Raio-X, Argilominerais, Proveniência de sedimentos.

Abstract
Along the first 500m of the Ponte Pequena river stratigraphic section, located in Serra de São Domingos, MG, outcrop rhythmites composed by siltstones and fine grained sandstones. The siltstones mineralogy was characterized by x-ray diffraction with aim to verify changes in sediment provenance along the section. The major constituents are quartz and illite. At the base (from 0 to 50m) the siltstones have dolomite cement and they are interlayed with carbonate rocks. From 50 to 270m, illite and quartz increase in the fine grained siltstones, indicating decantation of suspended sediment and stable cratonic source area. From 270 to 280m, coarser green siltstones outcrop. These rocks have chlorite as major constituent in the finer fraction, indicating change in the source area and in the basin sedimentation since chlorite is derived from smectites and mafic minerals alteration. From 280 to 500m, the siltstones return to their silicon-aluminous composition which characterizes a stable cratonic source.
Keywords: Paranoá Group, Serra de São Domingos, x-ray diffraction, clay minerals, sediment provenance

1. Introdução

A Serra de São Domingos, situada entre os municípios de Formoso e Buritis, MG (46°10'W/15°11S-46º33'W/15º28'S), contém uma das mais completas seções estratigráficas aflorantes das seqüências sedimentares meso-neoproterozóicas da Bacia do São Francisco (Fig. 1). Nesta área aflora um espesso pacote de rochas do Grupo Paranoá (~900m de espessura, Alvarenga & Dardenne 1978), caracterizado por ampla variação faciológica que compreende da base para o topo: calcários dolomitizados com estromatólitos, calcários dolomitizados intercalados com arenitos e pelitos, ritmitos compostos por arenitos e siltitos maciços e/ou laminados, folhelhos cinza escuros e arenitos. O estudo proposto visa caracterizar a mineralogia dos siltitos presentes nos ritmitos da base (primeiros 500m) da seção do rio Ponte Pequena na Serra de São Domingos (Fig. 2), e verificar possíveis mudanças de proveniência de sedimentos neste trecho da bacia.

2. Materiais e métodos

Foram coletadas seis amostras ao longo dos primeiros 500m da seção (Fig. 2). As amostras identificadas da base para o topo por PQ - 48, PQ - 55, PQ - 225, PQ - 281 A e B e PQ – 449 consistem em siltitos de coloração cinza claro a escuro, localmente esverdeados, de aspecto maciço ou laminado.

As amostras foram analisadas por difratometria de Raio-X (DRX) em duas varreduras distintas: de amostra total (AT) e de fração argila (FF), orientada e seca ao ar. As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X do IG/UnB utilizando aparelho Rigaku D-MAXB, radiação de CuKa, com velocidade de varredura de 2°/min e intervalo de medida de 0,050. O intervalo de varredura foi de: 2 a 650 para AT, de 2 a 350 para FF. Para as interpretações dos difratogramas utilizou-se o software JADE 3.0 para Windows, Materials Data, Inc.

3. Resultados

Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 1 e os principais difratogramas são mostrados nas figuras 3 e 4.

Quadro 1- Composição mineral dos siltitos do Grupo Paranoá, na fração total (AT) e na fração argila (FF).

Amostra	Descrição Macroscópica		Composição mineralógica							M = Const. Maior m = Const. menor tr = Traço -- = Ausente ? = Possibilidade de ocorrência
			Qtz	Pl	I	Dol	Cl	Kf	Cao	
PQ-48	Siltito cinza escuro maciço	AT	M	--	m	M	tr	tr	tr	
		FF	M	--	m	M	--	--	m	
PQ-55	Siltito cinza claro laminado	AT	m	--	M	--	tr	tr	--	
		FF	m	--	M	--	tr	tr	--	
PQ-225	Siltito cinza claro laminado	AT	M	tr	m	--	--	tr	--	
		FF	m	tr	M	--	?	--	--	Qtz= Quartzo Pl= Plagioclásio I= Ilita Dol= Dolomita Cl= Clorita Kf= Feldspato potássico Cao= Caolinita
PQ-281A	Siltito esverdeado maciço	AT	M	--	m	--	tr	tr	--	
		FF	m	--	M	--	M	tr	--	
PQ-281B	Siltito cinza claro laminado	AT	M	--	m	--	--	?	--	
		FF	m	--	M	--	--	--	?	
PQ-449	Folhelho síltico cinza escuro	AT	M	--	M	--	?	--	m	
		FF	tr	--	M	--	tr	--	M	

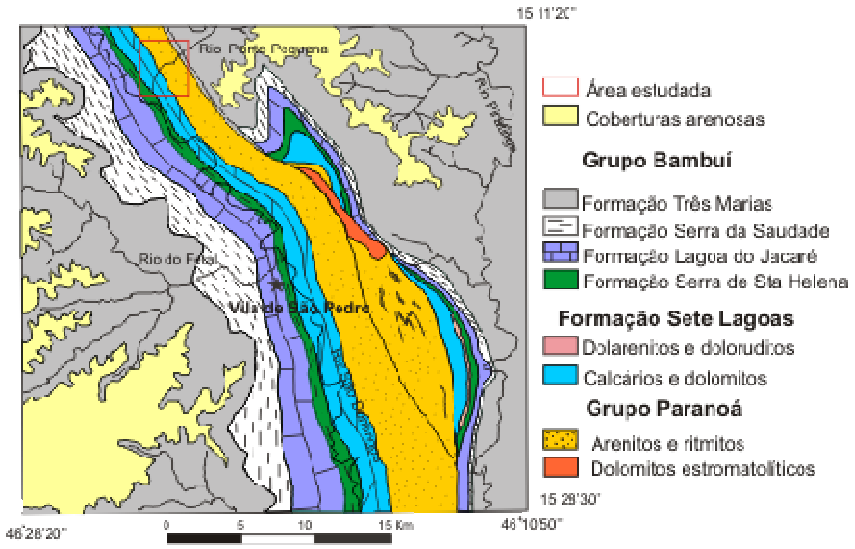


Figura 1 – Acima, mapa de localização da área estudada e mapa geológico da Serra de São Domingos, modificado de Alvarenga & Dardenne (1978).

Figura 2 – Ao lado, seção estratigráfica do rio Ponte Pequena, Serra de São Domingos, destacando as amostras analisadas por difração de raio-X.

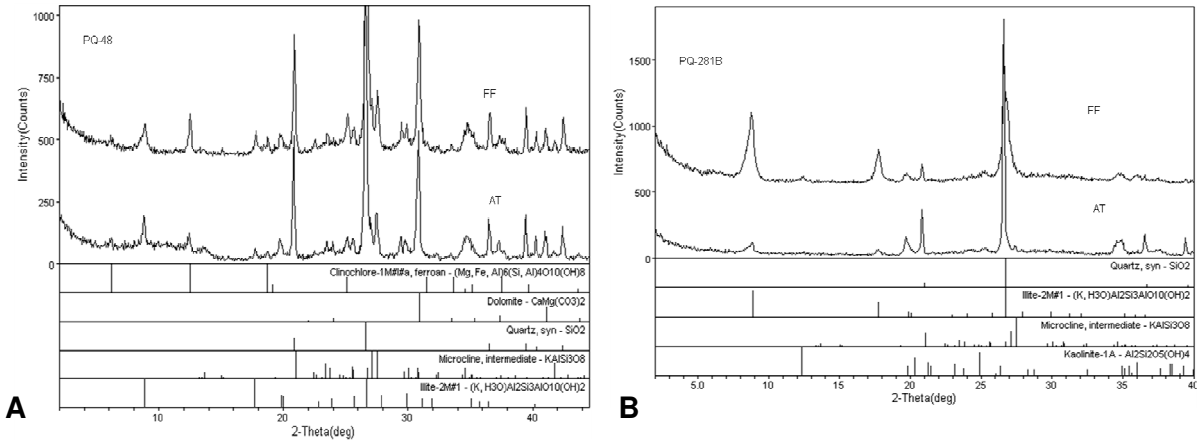


Figura 3 – Difratogramas da AT e FF da amostra PQ-48 (A) e PQ-281B (B). Observar a presença de dolomita em (A) e a composição silico-aluminosa, rica em quartzo e ilita em (B).

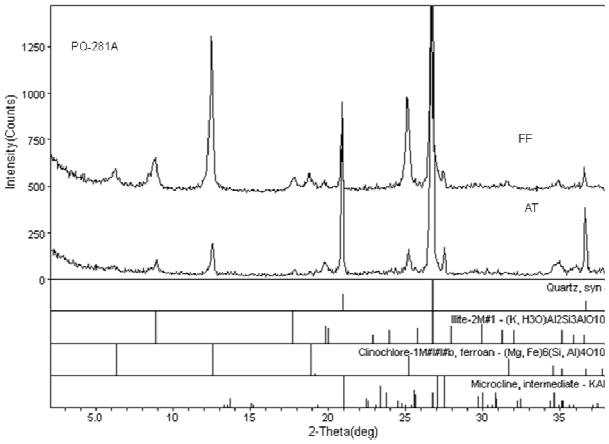


Figura 4 – Ao lado, difratograma da AT e FF da amostra PQ-281A. Observar a presença de clorita (clinocloro), principalmente na FF.

4. Discussões

Os siltitos estudados são constituídos quase exclusivamente por quartzo e ilita. Na base da seção (0 a 50m), os siltitos apresentam cimento dolomítico e intercalam-se com níveis centimétricos de rochas carbonáticas (PQ-48, Fig. 3A). A clorita aparece como constituinte traço, associadas aos carbonatos. De 50 a 280m, os siltitos possuem granulação muito fina e apresentam muita ilita, principalmente na FF, o que indica sedimentação de material muito fino, em suspensão (PQ-55 e PQ-225, Fig. 2). Essa fonte silico-aluminosa é característica de área fonte estável, cratônica. No intervalo de 270 a 280m ocorrem siltitos esverdeados de granulação mais grossa (PQ-281A, Fig. 2 e 4). Essas rochas possuem clorita como constituinte maior na fração fina, sem a associação com carbonatos, indicando que durante sua sedimentação houve mudança na área fonte, uma vez que a clorita é derivada da alteração de minerais máficos e esmectitas. No topo da seção, de 280 a 500m (PQ-281B e PQ-449, Fig.2 e 3B) os siltitos voltam a sua granulação mais fina e composição silico-aluminosa, rica em ilita.

Referências

Alvarenga C.J.S., Dardenne M.A. 1978. Geologia dos Grupos Bambuí e Paranoá na Serra de São Domingos. Anais XXX Congresso Bras. Geo, Recife, SBG, vol. 2, p. 546-556.

Mica na fração argila de solos de manguezais brasileiros

Gabriel Ramatis Pugliese ANDRADE[(1)]; Pablo Vidal TORRADO[(2)]; Pedro K. KIYOHARA[(3)]; Sheila A.C. FURQUIM[(4)]; Antonio Carlos de AZEVEDO[(5)]

(1) Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz" – ESALQ-USP (gandrade@esalq.usp.br); (2) ESALQ–USP (pablo@esalq.usp.br) (3) – Universidade de São Paulo – Instituto de Física (kiyohara@if.usp.br); (4) Universidade Federal de São Paulo (sfurquim@unifesp.br); (5) ESALQ–USP (aazevedo@esalq.usp.br)

Resumo
A assembléia mineralógica de solos de manguezais brasileiros é bastante heterogênea e contém, normalmente, elevadas proporções de minerais 2:1 na fração argila, incluindo minerais do grupo da mica. O presente trabalhou investigou, por meio de TEM-EDS, a composição elementar de cristais individuais de mica em seis manguezais brasileiros e estimou suas fórmulas químicas. Os resultados demonstram teores relativamente elevados de Fe, carga na camada bastante heterogênea (a maioria sendo superior a 1,0 por unidade de fórmula) e fórmulas que indicam a presença de Mg^{2+}, Fe^{3+} e Al^{3+} octaedral. Esses dados indicam a possível existência de ilita, glauconita e mica primária na fração argila de manguezais brasileiros, demonstrando provável influência do mar na formação e estabilidade de minerais.

Palavras-Chave: glauconita, ilita, microscopia eletrônica de transmissão, EDS

Abstract
The clay mineral assemblage of Brazilian mangrove soils is heterogeneous, containing high proportions of 2:1 phillosilicates, including mica group minerals. The elemental composition of mica crystals of six Brazilian mangrove sites were investigated by TEM-EDS analyses and its chemical formulae were estimated. High Fe contents, heterogeneous values for layer charge (most superior than 1,0 for unit formulae) and formulae indicating presence of Mg^{2+}, Fe^{3+} and Al^{3+} in the octahedral sheet were noted. These data indicate the possible existence of ilite, glauconite and primary inherited mica in the clay fraction of Brazilian mangroves, showing a possible influence of the sea on formation and stability of these minerals.

Keywords: galuconite, ilite, transmission electronic microscopy, EDS

1. Introdução

Solos de manguezais apresentam assembléias complexas na fração argila, composta normalmente por caulinita, esmectita, mica, gibbsita, pirita e mesmo anatásio, halita e feldspato (Souza Júnior et al., 2008; Vilhena et al., 2010). O posicionamento desses ambientes na interface mar-continente levanta hipóteses sobre a possibilidade da presença de minerais de origem marinha, incluindo glauconita (Fanning et al., 2009). O presente estudo avaliou a composição química de mica da fração argila em seis diferentes manguezais do litoral brasileiro, com base na análise elementar de cristais individuais observados em microscópio eletrônico de transmissão. Com isso, fórmulas químicas foram estimadas para os cristais pertencentes a este grupo.

2. Material e métodos

Amostras nas profundidades 0-30 cm (código "1") e 60-90 cm (código "3") foram retiradas com trado para solos inundados em oito diferentes manguezais do Brasil: Bragança, PA (BRA), Acaraú, CE (CE), Conceição da Barra, ES (CB), Paraty, RJ (PAR), Cananéia, SP (SP) Florianópolis, SC (FLO). Alíquotas de argila dispersas em NaOH e ultrassom (5 min) e depositadas sobre tela de Cu em filme de C (Sudo et al., 1981). Para microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi usado microscópio Phillips CM-20 (160 kV), seguida da micro-análise elementar por energia dispersiva de raios-X (EDS), por microssonda do tipo EDAX (janela fina de Be e abertura entre 28 e 55 nm). A fórmula química foi estimada com base no método descrito por Moore e Reynolds (1997), sendo todo o Fe considerado como Fe^{3+} e $O_{10}(OH)_2$ por unidade de fórmula.

3. Resultados

Os dados de TEM-EDS confirmam a presença de cristais de mica (Fig. 1) com teores elevados de Fe (16,08% ± 8,52%), com exceção de CE3 030, PAR3 60, SP3 kc, FLO3 a e FLO3 86 (Tabela 1), indicando a provável existência de diferentes tipos de mica na fração argila das assembléias dos diferentes manguezais.

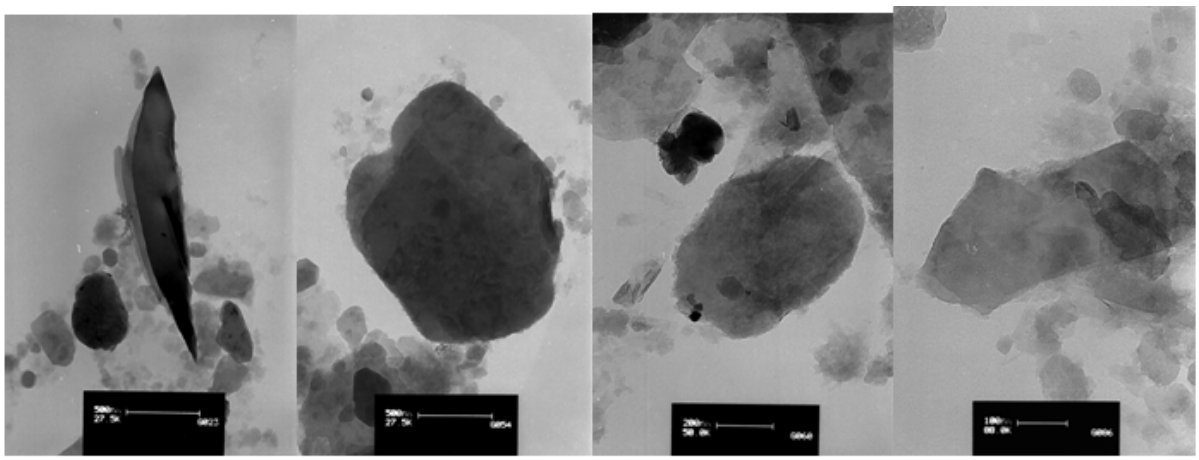


Figura 1. Cristais de mica dos manguezais da esquerda para a direita: CE3 0023 (Acaraú, CE) e BRA1 54 (Bragança, PA), PAR 060 (Paraty, RJ) e FLO 86 (Florianópolis, SC).

As fórmulas químicas dos cristais se assemelham à de glauconita, com Mg^{2+}, Fe^{3+} e quantidades variáveis de Al^{3+} octaedrais, e de ilita aluminosa, para os cristais com baixos teores de Fe^{3+} (Tabela 2). Os minerais apresentaram grande variação em relação aos valores de carga na camada, com oscilação entre -1,894 (CE 023) e -0,611 (FLO3 a) e média de -1,205 ± 0,44. A presença de mica com altos valores de carga já foi encontrada para mica da fração argila com alto conteúdo de Fe, mas em condições continentais (Hugget et al., 2001). Esses valores não excluem a possível existência de mica primária na fração argila, possivelmente herdada das frações mais grossas.

Tabela 1. Composição elementar de cristais de mica da fração argila > 0,2 µm, baseadas na análise de TEM-EDS

Composição elementar de cristais individuais de mica (EDS) - Argila > 0,2 mm												
Amostras	% Óxidos									Carga na camada		
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	TiO2	MnO_2	Fe_2O_3	Tetr.	Oct.	Total
BRA1 52		1,42	16,46	41,04		6,45	2,30		32,33	-1,127	-0,224	-1,351
BRA1 54		6,97	16,44	43,10		8,21	2,21		23,08	-1,038	-0,519	-1,557
BRA1 g		5,09	16,30	52,92		3,32	1,19		20,19	-0,551	-0,315	-0,866
CE1 b003	0,95	7,6	21	46,7		4,25	2,4		17,09	-0,946	-0,497	-1,443
CE1 011	0,59	8,22	16,49	43,21		7,15	2,89		21,34	-1,053	-0,638	-1,691
CE3 023	0,49	7,65	9,98	46,7	13,6		1,03		20,54	-0,832	-1,062	-1,894
CE3 030			34,27	54,12		8,77			2,84	-0,646	-0,047	-0,693
CB3 075		5,80	19,34	40,90		6,17	3,76		23,27	-1,194	-0,435	-1,629
CB3 77		7,70	15,74	44,91		7,10	2,19		22,03	-0,944	-0,560	-1,504
PAR 60		1,24	29,64	55,39		7,54			5,34	-0,533	-0,300	-0,833
PAR3 58		11,27	1,81	53,66	9,25			0,54	20,63	-0,364	-1,172	-1,536
SP3 kc		2,10	30,30	51,87		8,40			6,20	-0,695	-0,129	-0,824
SP3 kd		2,45	24,13	49,65	2,40	7,78			13,34	-0,750	-0,238	-0,988
FLO3 a		1,99	26,74	56,79	0,51	6,35			6,43	-0,442	-0,169	-0,611
FLO3 86		1,98	28,39	56,31	0,40	6,79			5,47	-0,492	-0,156	-0,648

Tabela 2. Fórmulas químicas estimadas com base na composição elementar (TEM-EDS) de cristais individuais representativos de diferentes manguezais amostrados

Fórmulas químicas estimadas de mica da fração > 0,2 µm	
Amostras	
BRA1 52	$(Mg_{0,148}\ K_{0,577}\ Ti_{0,120})\ (Al_{0,229}\ Fe_{1,697})\ (Si_{2,873}\ Al_{1,127})\ O_{10}(OH)_2$
BRA1 54	$(Mg_{0,194}\ K_{0,720}\ Ti_{0,112})\ (Al_{0,292}\ Fe_{1,189}\ Mg_{0,519})\ (Si_{2,962}\ Al_{1,038})\ O_{10}(OH)_2$
BRA1 g	$(Mg_{0,179}\ K_{0,276}\ Ti_{0,058})\ (Al_{0,699}\ Fe_{0,986}\ Mg_{0,315})\ (Si_{3,449}\ Al_{0,551})\ O_{10}(OH)_2$
CE1 b003	$(Mg_{0,242}\ K_{0,355}\ Na_{0,067}\ Ti_{0,118})\ (Al_{0,665}\ Fe_{0,837}\ Mg_{0,497})\ (Si_{3,054}\ Al_{0,946})\ O_{10}(OH)_2$
CE1 011	$(Mg_{0,196}\ K_{0,622}\ Na_{0,044}\ Ti_{0,147})\ (Al_{0,271}\ Fe_{1,053}\ Mg_{0,638})\ (Si_{2,947}\ Al_{1,053})\ O_{10}(OH)_2$
CE3 023	$(Na_{0,036}\ Ca_{0,806}\ Ti_{0,052})\ (Fe_{1,009}\ Mg_{0,773}\ Ca_{0,182})\ (Si_{3,168}\ Al_{0,796}\ Fe_{0,036})\ O_{10}(OH)_2$
CE3 030	$(K_{0,693})\ (Al_{1,852}\ Fe_{0,132})\ (Si_{3,354}\ Al_{0,646})\ O_{10}\ (OH)_2$
CB3 075	$(Mg_{0,157}\ K_{0,541}\ Ti_{0,194})\ (Al_{0,368}\ Fe_{1,197}\ Mg_{0,435})\ (Si_{2,806}\ Al_{1,194})\ O_{10}(OH)_2$
CB3 77	$(Mg_{0,220}\ K_{0,617}\ Ti_{0,112})\ (Al_{0,316}\ Fe_{1,124}\ Mg_{0,560})\ (Si_{3,056}\ Al_{0,944})\ O_{10}(OH)_2$
PAR 60	$(Mg_{0,116}\ K_{0,602})\ (Al_{1,649}\ Fe_{0,251}\ )\ (Si_{3,467}\ Al_{0,533})\ O_{10}\ (OH)_2$
PAR3 058	$(Ca_{0,677}\ Mn_{0,097})\ (Fe_{0,828}\ Mg_{1,136}\ Mn_{0,036})\ (Si_{3,672}\ Al_{0,145}\ Fe_{0,220})\ O_{10}(OH)_2$
SP3 c	$(Mg_{0,071}\ K_{0,683})\ (Al_{1,575}\ Fe_{0,296}\ Mg_{0,129})\ (Si_{3,305}\ Al_{0,695})\ O_{10}\ (OH)_2$
SP3 d	$(Mg_{0,001}\ K_{0,650}\ Ca_{0,168})\ (Al_{1,108}\ Fe_{0,655}\ Mg_{0,239})\ (Si_{3,250}\ Al_{0,750})\ O_{10}\ (OH)_2$
FLO3 a	$(Mg_{0,017}\ K_{0,508}\ Ca_{0,034})\ (Al_{1,529}\ Fe_{0,302}\ Mg_{0,169})\ (Si_{3,558}\ Al_{0,442})\ O_{10}\ (OH)_2$
FLO3 86	$(Mg_{0,017}\ K_{0,540}\ Ca_{0,027})\ (Al_{1,589}\ Fe_{0,256}\ Mg_{0,156})\ (Si_{3,508}\ Al_{0,492})\ O_{10}\ (OH)_2$

Os manguezais BRA e CE, sujeitos às maiores influências de macromarés apresentaram mica com maiores teores de Fe e cargas na camada, abrindo hipóteses a respeito de possível origem detrital marinha. Contudo, a hipótese de autigênese não deve ser descartada e merece investigações mais detalhadas. A presença de muscovita e biotita de

origem continental nas frações grossas dos manguezais amostrados (Andrade, 2010), também abrem a possibilidade de transformações *in situ* dessas micas primárias.

4. Conclusões

Os resultados sugerem a existência de glauconita associada à ilita na fração argila dos manguezais, e micas primárias transformadas. A influência do ambiente marinho pode explicar a origem desses minerais, seja em função da herança ou mesmo da autigênese *in situ*. A complexidade do ambiente abre outras hipóteses, incluindo a transformação de micas primárias de origem continental, presentes nas frações grossas do solo (pesquisa realizada com apoio da FAPESP, Auxílio-Pesquisa 2009/51453-0).

5. Referências

ANDRADE, G.R.P. Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira. 2010. 187 p. Dissertação (Mestrado) – ESALQ-USP, São Paulo, 2010.

FANNING, D.S.; RABENHORST, M.C.; BALDUFF, M.D.; WAGNER, D.P.; ORR, R.S. An acid sulfate perspective on landscape/seascape soil mineralogy in the U.S. Mid-Atlantic region. Geoderma, 154:457-464, 2009.

HUGGET, J.M.; GALE, A.S.; CLAUER, N. The nature and origin of non-marine 10A clay from the Late Eocene and Early Oligocene of the Isle of Wigh (Hampshire Basin), UK. Clay Minerals, 36:447-464, 2001.

MOORE, D.M. e REYNOLDS, R.C. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2 ed. Oxford, Oxford University Press, 1997. 378p.

SOUZA JÚNIOR, V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; GARCIA-GONZÁLEZ, M.T.; OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Soil Mineralogy of Mangrove Forests from the State of São Paulo, Southeastern Brazil. Soil Sci. Soc. of Am. J., 72:848-857, 2008.

SUDO, T.; SHIMODA, S.; YOTSUMOTO, H.; AITA, S.Electron micrographs of clay minerals. New York, Elsevier, 1981. 203p.

VILHENA, M.P.S.P; COSTA, M.L.; BERRÊDO, J.F. Continental and marine contributions to formation of mangrove sediments in an Eastern Amazonian mudplain: the case of Marapanin Estuary. J. of South Am. Earth Sci., 79:427-438, 2010.

A CLORITIZAÇÃO NA MINA URUGUAI, MINAS DO CAMAQUÃ, RS – BRASIL.

Guilherme C. TROIAN[1], André S. MEXIAS[2], Márcia E. B. GOMES[2], Denise CANARIM[3].

1 - CPRM – Serviço Geológico do Brasil.guilherme.troian@cprm.gov.br; 2- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). andre.mexias@ufrgs.br, marcia.boscato@ufrgs.br; 3- Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. dedigeo@gmail.com

RESUMO

A região das Minas do Camaquã é parte constituinte da Bacia do Camaquã, a qual possui direção NE-NW e é preenchida por sedimentos siliciclásticos intercalados com rochas vulcânicas. A clorita é o argilomineral mais abundante na área, ocorrendo em grande quantidade nos halos de alteração hidrotermal presentes nas rochas encaixantes das mineralizações. O presente trabalho consiste na caracterização petrológica, química e estrutural das cloritas, que fornecem importantes informações sobre diferentes processos e condições de formação do ambiente hidrotermal. Para isso se realizou petrografia óptica, difratometria de raios X, modelamento dos difratogramas, e microscopia eletrônica de varredura. As cloritas se apresentam com três diferentes tendências: A Clorita I ocorre com aspecto pervasivo sobre a matriz das rochas localizadas próximo aos filões mineralizados. É classificada como Fe-clinocloro, apresenta na fração <1µm predominância do polítipo IIb e um enriquecimento em Mg^{2+} e na fração <10µm predominância do politipo Ib (90^0) e enriquecimento em Fe_{total}; a Clorita II ocorre como veios preenchendo pequenas fraturas. É classificada como Chamosita e apresenta polítipo estrutural IIb; e a Clorita III ocorre alterando minerais detríticos sendo classificada como Mg-chamosita. A variação na quantidade de ferro das cloritas geradas por processos hidrotermais (Clorita I <10 µm e clorita II) fornecem indícios da ocorrência de pelo menos dois pulsos no processo de alteração hidrotermal: um responsável pela intensa alteração da matriz e dos clastos das rochas e outro responsável pela geração dos veios tardios. A variação na quantidade de Fe_{total} dos dois diferentes fluidos responsáveis pela cristalização das cloritas fica evidenciada pela associação de co-geneticidade da Clorita II com a hematita, mostrando que o fluido final foi muito mais enriquecido em ferro que o fluido precoce que cristalizou a Clorita I <10 µm.

Palavras-chave: Cloritas, Alteração Hidrotermal, Geoquimica

ABSTRACT

The region of the Camaquã Mines is a constitutional part of the Camaquã Basin and is accomplished by silliciclastics sediments intercalated with volcanic rocks. Chlorite is the most abundant clay mineral, occurring in great amounts on the hydrothermal alteration halos present in the host rocks of mineralizations. This work consists on the petrologic, chemical and structural characterization of chlorites, which provide important information about different processes and formation conditions of the hydrothermal environment. It was made optical petrography, X ray diffraction, difractograms modeling, and scanning electron microscopy. The chlorites are presented in three different trends: The Chlorite I occurs with pervasive aspect in the hydrothermal alteration halos. It is classified as Fe-clinoclore, and presents in the fraction <1µm the predominance of polytype IIb and an enrichment in Mg^{2+} and in the fraction <10µm the predominance of the polytype Ib (90^0) and enrichment in Fe^{2+}; The Chlorite II occurs as veins filling small fractures. It is classified as Chamosite and presents structural polytype IIb; and the Chlorite III occurs altering detritic minerals is classified as Mg-chamosite. The variation on the amount of Fe of the chlorites generated by hydrothermal processes (Chlorite I < 10 µm and Chlorite II) provides indications of the occurrence of at least two pulses on the hydrothermal alteration process: one responsible for the intense alteration of the matrix and clasts of the rocks and the other responsible for the generation of the late veins. This variation on the amount of Fe is evidenced by the co-geneticity association of the Chlorite II with the hematite, showing that the final fluid was much more enriched in iron than the early fluid that crystallized the Chlorite I < 10 µm.

Keywords: Chlorite, Hydrothermal Alteration, Geochemistry

1. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização química e petrográfica das diferentes ocorrências de cloritas presentes na Mina Uruguai. Isso se faz necessário para um maior detalhamento das fases de alteração hidrotermal e suas paragêneses, contribuindo assim com futuros trabalhos que visem o entendimento da gênese do minério presente na área.

2. Geologia Local

Na área da MU, as rochas aflorantes são representadas pela formação Arroio dos Nobres, a qual foi dividida em dois membros: Membro Mangueirão e Membro Vargas, sendo as rochas deste último hospedeiras das mineralizações de Cu-Pb-Zn (Au). O Membro Mangueirão apresenta aproximadamente 200m de espessura. É caracterizado pela intercalação de arenitos finos e siltitos micáceos marrom avermelhados. O Membro Vargas consiste de uma seqüência de conglomerados e arenitos imaturos. Teixeira & Gonzáles (1988), subdividiram o Membro Vargas na área da mina Uruguai em cinco unidades litológicas, que são da base para o topo: (I) Arenito Inferior; (II) Conglomerado Inferior; (III) Arenito intermediário; (IV) Conglomerado superior; e (V) Arenito superior.

3. Materiais e Métodos

Para caracterização dos diferentes tipos de cloritas se realizou petrografia óptica, difratometria de raios X, modelamento dos difratogramas através do programa Reynolds Newmod©, e microscopia eletrônica de varredura em amostras representativas de diferentes zonas de alteração hidrotermal identificadas.

4. Resultados e Conclusões

Os estudos químicos e petrográficos permitiram a identificação de três diferentes tipos de cloritas, sendo (i) a clorita I que ocorre alterando a matriz da rocha encaixante das mineralizações; (ii) a clorita II que ocorre como veios/vênulas e (iii) a clorita III, produto da alteração dos minerais detríticos, principalmente biotita.

A Clorita I, classificada como Fe-clinocloro, ocorre com aspecto pervasivo sobre a matriz das rochas localizadas próximo aos filões mineralizados. Esta intensa alteração dificulta o reconhecimento da mineralogia e das texturas originais das rochas, fato comum quando se trata de rochas encaixantes de filões em ambientes hidrotermais. Através da DRX e da modelagem por simulação no programa Reynolds Newmod©, se podem observar variações entre as diferentes frações granulométricas da clorita I. A fração <10µm apresenta predominantemente politipo estrutural Ib(90^0) e uma tendência a serem enriquecidas em Fe.

Já a fração <1µm apresenta predominantemente polítipo IIb e uma tendência a composição mais magnesiana. As análises químicas ao MEV confirmaram a tendência observada na DRX mostrando a composição dominantemente magnesiana da clorita I.

Com esse trabalho se pode evidenciar que as frações mais finas (< 1µm) presentes na matriz das rochas sejam produto da diagênese atuante na área. Já as frações maiores (<10µm) ocorrem sobre a fração mais fina e provavelmente apresentam origem hidrotermal.

A Clorita III, classificada como Mg-chamosita, é produto da alteração dos clastos de minerais ferro-magnesianos presentes na matriz dos conglomerados, e apresenta composição química intermediária entre a clorita I e a clorita II. Devido a dificuldade de desagregação e separação deste tipo de clorita, não foram realizadas análises de seus politipos. As análises morfológicas e químicas indicam que estas cloritas apresentam origem hidrotermal e que tenham sido formadas no mesmo evento de geração das granulometrias maiores presentes na matriz.

A Clorita II, classificada como chamosita, ocorre em veios milimétricos cortando a rocha previamente cloritizada (clorita I e III). Tanto a análise por DRX quanto a microanálise no MEV mostraram a composição dominantemente ferrosa destas cloritas, que estruturalmente apresentam politipos IIb.

A variação na quantidade de ferro das cloritas geradas por processos hidrotermais (Clorita I <10µm e Clorita II) fornecem indícios da ocorrência de pelo menos dois pulsos no processo de alteração hidrotermal. Um teria sido responsável pela intensa alteração da matriz e dos clastos das rochas e outro pela geração dos veios e vênulos tardios da Clorita II que cortam a Clorita I <10µm. A variação na quantidade de Fe dos dois diferentes fluidos responsáveis pela cristalização das cloritas fica evidenciada pela associação de co-geneticidade da Clorita II com a hematita, mostrando que o fluido final foi muito mais enriquecido em ferro que o fluido precoce que cristalizou a Clorita I <10µm. A composição intermediária (entre clorita I e II) da clorita III sugere a influência da composição química do mineral detrítico na composição da clorita.

No geral as cloritas apresentam proporção direta na razão Fe/(Fe+Mg) e Al^{IV} , sendo esta variação consistente com a concomitante substituição de Fe + Al por Mg^{2+}+ Si (Teagle & Alt 2004). As cloritas analisadas apresentam Al^{IV} variando entre 0,9-1,3 enquanto Al^{VI} varia de 1,1 a 1,5, com um aumento de Al^{IV} à medida que há aumento nas razões Fe/Fe+Mg (clorita I), feição também observada por Kranidiotis e MacLean (1987) e Zang & Fyfe (1995). Este aumento pode ser atribuído a mudanças de tamanho dos cátions e a ajustes estruturais, pelo fato de que o aumento da substituição de Al^{IV} por Si^{4+} gera deficiência de carga que é suprida, pelo menos em parte, pela entrada de Fe +Mg^{2+} na camada octaédrica. As razões Al^{IV}/Al^{VI} apresentam valor médio de 0,88, sugerindo que há um desequilíbrio de

carga gerado pela substituição Al^{IV}/Si no tetraedro, sendo esta diferença de carga não compensada pela presença de Fe ou Mg^{2+} na camada octaédrica.

O fato de que tanto a clorita I <1µm (diagenética rica em magnésio) quanto a clorita II (hidrotermal rica em ferro) apresentarem politipo IIb é explicado por este ser o politipo mais estável, podendo terem sido formadas em ambientes com grande variação de temperatura (50 – 300 °C) (Walker, 1990). No trabalho de Hayes (1970) o politipo IIb é considerado como característico de cloritas geradas a partir de metamorfismo de alta temperatura. Contudo, Walker (1993) estudando cloritas autigênicas formadas a partir de metamorfismo de muito baixo grau em pelitos e rochas vulcânicas ao norte de Maine identificou que são exclusivamente IIb. O autor sugere que para se analisar politipos de cloritas como geotermômetros, devem se levar em consideração além da temperatura, parâmetros como pressão litostática, fugacidade de oxigênio e composição química da clorita (incluindo determinação de Fe^{3+}). Segundo o autor, a transformação do politipo I para o politipo II envolve dissolução e recristalização por causa de rotações e/ou translações dos elementos estruturais e necessita de um grande acréscimo de temperatura no sistema.

Com o objetivo de se obter resultados mais conclusivos com relação às características físico-quimicas do fluido hidrotermal atuante na área, se sugere, em trabalhos futuros, a realização de estudo dos isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio, e a determinação do estado de oxidação através da quantidade de Fe^{3+} presente nas cloritas.

5. Referências Bibliográficas

HAYES J.B. (1970) Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays Clay Minerals*. 18, 285-306.

Kranidiotis, P. & MacLean, W.H. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82: 1898-1911.

Reynolds, R. C. Jr. 1996. *NEWMOD© a computer program for the calculation of the one-dimensional diffraction patterns of mixed layered Clays*. 8 book Dr. Hanover, New Hampshire, USA.

Teixeira, G. & Gonzáles, A. P. 1988. *Minas do Camaquã, município de Caçapava do Sul, RS*. In: Schobbenhaus & Coelho (ed.). Principais depósitos minerais do Brasil.DNPM,v.III. p.33-41.

Teagle, D.A.H. & Alt, J.C. 2004. Hydrothermal alteration of basalts beneath the Bent Hill Massive Sulfide Deposit, Middle Valley, Juan de Fuca Ridge. *Economic Geology*, 99: 561-584.

Walker J.R. & Thompson G.R. (1990). Structural variations in chlorite and illite in a diagenetic sequence from the Imperial Valley, California. *Clays Clay Minerals*. 38, 315-321.

Walker, J.R. (1993). Chlorite polytype geothermometry. *Clays and Clay Minerals*, 41:260-267.

Zang, W. & Fyfe, W. S 1995. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposits, Carajas, Brazil. *Mineralium Deposita* 30: 30-38.

NOVA OCORRÊNCIA DE PALYGORSKITA NA REGIÃO DE ALCÂNTARA (NORTE DO MARANHÃO, BACIA DE SÃO LUIS-GRAJAU: DADOS MINERALÓGICOS E GEOQUÍMICOS

Kamilla B. AMORIM, Rômulo S. ANGÉLICA

Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), Universidade Federal do Pará (UFPa) – kamilla.amorim@hotmail.com;angelica@ufpa.br

RESUMO
A Formação Alcântara (Bacia de São Luis-Grajaú, região de Alcântara, Maranhão) é constituída por pelitos, arenitos e dolomitos. Esses litotipos representam uma sucessão progradacional de depósitos de leguna/*washover* e canal de maré sobrepondo-se a depósitos de *shoreface* gerados por processos de tempestade. Para a realização deste trabalho, foi descrito e amostrado um perfil geológico na Praia da Baronesa, na cidade de Alcântara (MA) no qual foram coletadas 8 amostras, que após a preparação em laboratório, foram submetidas a análises mineralógicas e químicas por: Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Análises Térmicas (ATD-ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados mostraram que o perfil da Praia da Baronesa é composto por arenitos na base, seguido de pelitos dominantes, com intercalações de dolomitos. Nos pelitos, foram descritos uma ampla assembléia de argilominerais, com variações no conteúdo palygorskita, clorita, illita, esmectita e traços de caulinita. Observam-se ainda traços de dolomita, calcita e feldspatos. Os teores de palygorskita e dolomita (níveis dolomíticos) são acentuados, sugerindo que as condições climáticas durante a deposição foram áridas a semi-áridas. Duas gerações de palygorskita foram descritas, uma na forma de bolsões ou acumulações macroscópicas, freqüentemente descritas na literatura, e outra na forma maciça, como mineral dominante nos níveis pelíticos superiores do perfil da Praia da Baronesa. Essa segunda geração não era conhecida, podendo constituir em níveis métricos e que podem revelar interesse econômico.
Palavras-chave: Alcântara, Palygorskita, Argilominerais, Esmectita, Minerais Industriais.

ABSTRACT
The Alcântara Formation (São Luis-Grajaú Basin, Alcântara region, northern Brazil) is mainly constituted by mudstones, sandstones and limestones. These litotypes represent a progradacional succession of lagun/washover and tidal channel deposits that overlap huge shoreface deposits. One geological profile was sampled (eight samples) and described at the Baronesa beach (Alcântara city). After laboratory preparation (drying and grinding) samples were submitted to mineralogical and chemical analysis by means of the following techniques: X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Thermal Analysis (DTA-DTG) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that the Baronesa Beach profile is mainly composed by sandstones at the base, followed by mudstones with intercalations of limestones. A wide clay mineral assemblage was described, with different contents of palygorskite, chlorite, illite, smectite and traces of kaolinite. Small amounts of dolomite, calcite and feldspars were also observed. The genesis of these minerals assemblage are mainly related to arid to semi-arid climatic conditions during the deposition period, with high evaporation rates. Two generations of palygorskite were described: white macroscopic accumulations easily observed in the field and frequently described in the literature; and massive accumulation, as the dominant mineral, in the upper muddy levels of the Baronesa Beach profile. This second generation was still not known, and may constitute metric levels with potential economic interest.
Keywords: Alcântara, Palygorskite, Clay minerals, Smectite, Industrial Minerals.

1. Introdução

A sucessão sedimentar da Formação Alcântara encontra-se muito bem exposta na porção central e norte da Bacia de São Luis-Grajaú, no município de Alcântara-MA, área onde o presente trabalho foi realizado (Figura 1). Nesta região, a fácies lagunar da formação anteriormente citada é marcada por uma grande quantidade de pelitos, cuja mineralogia é composta por argilominerais magnesianos. Dentre esses minerais, já era do conhecimento

na literatura a ocorrência restrita de palygorskita (Rossetti, Truckenbrodt e Santos Júnior, 2001). Além das ocorrências pontuais anteriormente descritas, foram descobertos níveis métricos constituídos dominantemente de palygorskita, aparentemente, com grande extensão lateral e possibilidade de aproveitamento econômico.

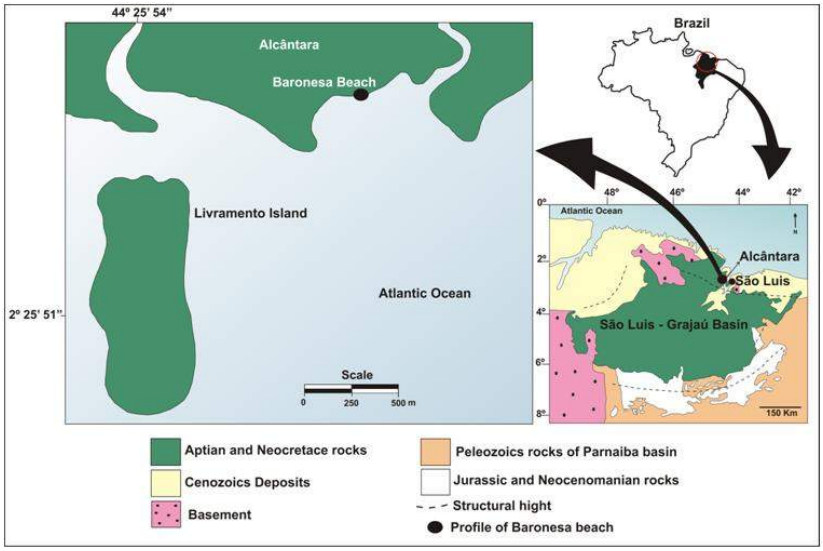


Figura 1- Mapa de localização da área de estudo.

O objetivo principal deste trabalho é apresentar o que se considera uma nova ocorrência de palygorskita no Brasil e os resultados da caracterização química e mineralógica dos argilominerais, em especial da palygorskita.

2. Geologia

A geologia da área é caracterizada pelos litotipos da Formação Alcântara, que ocorre na Bacia de São Luis-Grajáu. Segundo Rossetti (1997,1998, 2001), esta Formação é constituída por pelitos de coloração esverdeada e avermelhada, além de dolomitos de coloração cinza-esbranquiçada com feições de bioturbação. Ocorrem ainda arenitos de coloração esverdeada e avermelhada, exibem estruturas como laminações cruzadas cavalgantes, estratificações cruzadas de grande porte, estratificações cruzadas swaley. Esses litotipos representam uma sucessão progradacional com depósitos da laguna/washover sobrepondo-se a depósitos de shoreface gerados por processos de tempestade de grande intensidade.

3. Materiais e Métodos

Oito amostras (B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7, B-8) foram coletadas na falésia da praia da Baronesa (~3 kg). Adicionalmente, foi coletada uma pequena quantidade (~100g) de palygorskita (PA) dos bolsões/acumulação, além de uma amostra do banco de dados da Clay Minerals Society (PFL-1) para análises comparativas. As oito amostras foram submetidas à difratometria de raios-X (DRX) pelo método do pó, além da análise de lâminas

orientadas, glicoladas e aquecidas (550^{0}C). As análises químicas foram feitas por FRX - pastilhas fundidas (~1200ºC). A análise de ATD/TG foi realizada por um analisador térmico (de ambiente a1100 ºC). As amostras B- 6/B-7 e de palygorskita pura e foram selecionadas para análise ao MEV.

4. Resultados

4.1 Mineralogia do Perfil da Praia da Baronesa

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-x com do Perfil da Praia da Baronesa. De modo geral a mineralogia predominante nos litotipos é composta por: quartzo, Illita, clorita, dolomita, palygorskita, esmectita, traços de caulinita e hematita. É muito interessante ressaltar a ausência de esmectita na maioria das amostras, mostrando que os argilominerais dominantes nos pelitos são palygorskita e illita, principalmente as amostras B-6 e B-7, que apresentam a palygorskita como principal constituinte, sendo as amostras quase monominerálicas, como também se pôde observar nas análises micromorfológicas realizadas ao MEV.

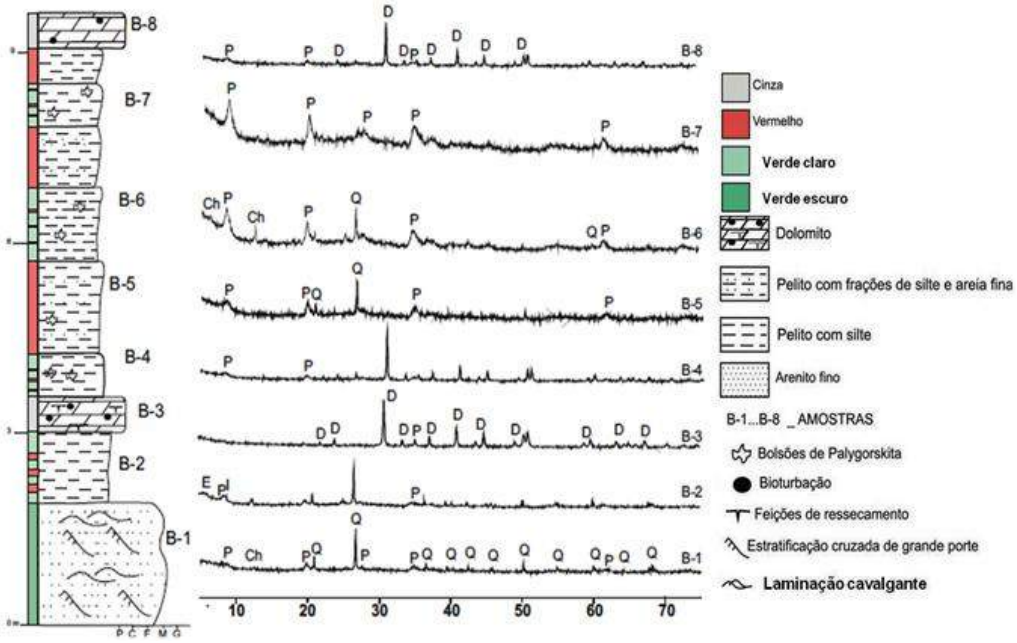


Figura 2 - Perfil da Praia da Baronesa, com amostragem e superposição dos difratogramas: palygorskita (P), esmectita (E), illita (I), quartzo (Q), dolomita (D) e clorita (Ch).

4.2 Comportamento térmico da palygorskita

As análises de ATD mostraram que os principais picos endotérmicos das amostras PA e PFL-1 são praticamente coincidentes. Os picos em 75 e 110º C estão relacionadas a água adsorvida, e em 228º C e 440 - 442º C a desidroxilação. Na curvas de ATG, os picos exotérmicos também são coincidentes, com a diferença principal no alargamento na mostra PFL-1, o que pode estar associado a um tempo maior de reação nesta amostra.

4.3 Análises Químicas

Os resultados das análises das amostras do Perfil da Praia da Baronesa estão apresentados na Tabela I. De um modo geral, as amostras apresentam valores elevados de SiO_2 (50,96% a 61,31%), relacionados a palygorskita e quartzo, principalmente, além de illita, caulinita e clorita. As amostras também apresentam teores elevados de MgOe Al_2O_3. O MgO desempenha um papel importante neste ambiente, pois também está relacionado a mineralogia dominante dos argilominerais e da dolomita, sendo esta responsável pelos teores elevados de CaO nas amostras B-3, B-4 e B-8.

Tabela I – Resultados da análise química por FRX do Perfil da Praia da Baronesa.

Óxidos (%) Amostra	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	P.F	TOTAL
B-8	23,18	0,24	7,14	2,79	14,83	0,10	17,22	0,46	1,77	0,10	31,98	99,81
B-7	50,96	0,52	15,67	7,51	5,90	0,07	0,69	0,22	3,56	0,16	14,73	99,99
B-6	52,46	0,62	15,48	6,34	6,09	0,29	0,54	0,22	3,45	0,20	14,31	100
B-5	53,56	0,76	15,06	7,83	4,08	0,30	0,67	0,39	4,14	0,16	13,05	100
B-4	25,81	0,31	7,41	3,12	13,65	0,02	15,94	-	1,93	0,10	31,40	99,69
B-3	7,01	-	2,02	0,78	20,08	0,09	26,96	-	0,46	0,04	42,33	99,77
B-2	61,24	0,64	13,52	4,22	4,59	0,06	0,58	-	2,59	0,16	12,35	99,95
B-1	61,31	0,60	13,17	5,91	3,84	0,10	0,37	0,65	3,03	0,14	10,84	99,96

5. Conclusões

O conteúdo mineralógico do perfil analisado é representado principalmente por quartzo, clorita, palygorskita, dolomita, illita e esmectita. Além dos resultados químicos e mineralógicos apresentados, considera-se que o presente trabalho traz importantes contribuições a respeito do conhecimento geológico da região, pois revelou a ocorrência de duas gerações de palygorskita. A primeira, palygorskita I, é maciça, está associada aos pelitos, identificada apenas através de DRX. A segunda, palygorskita II, é observada como acumulações esbranquiçadas, visíveis a olho nu e admitidas como formadas posteriormente, ocorrendo na forma de bolsões. A segunda geração de palygorskita não era conhecida, podendo constituir níveis métricos e que podem revelar interesse econômico.

Referências

Rossetti, D.F. 1997. Facies Analyses of the Lower Succession of the Upper Itapecuru Formation, São Luis Basin, Nothern Brazil. In: Costa, M.L.; Angélica, R.S. *Contribuições à Geologia da Amazônia.* Belém, p 241-284.

Rossetti, D.F. 1998. Facies architecture and sequential evolution of an incisive-valley estuarine fill: the Cojupe Formation (Upper Cretaceous to ? Lower Tertiary), São Luis Basin, northern Brazil. *J. Sediment. Res***.** 68: 299-310.

Rossetti, D.F.; Truckenbrodt, W.; Santos Júnior, A. E. 2001. Clima do Cretáceo no Meio-Norte brasileiro. In: Góes, A.M.; Rossetti, D.F; Truckenbrodt, W**.** (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú.* Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi (Coleção Friedrich Katzer). p 67-76.

ANÁLISES DE MICRO-ÁREA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X: EXEMPLOS DE GLAUCONITA E DE FOSFATO

Laura Flores Brant CAMPOS[1], Samuel Fernandes da COSTA NETO[1], Edi Mendes GUIMARÃES[1]
1- Universidade de Brasília (UnB) – laurafbrant@gmail.com; samuelneto@gmail.com; rxedi@unb.br

Resumo
Amostras de arenitos e pelitos de níveis glauconíticos do Ritmito Superior do Grupo Paranoá foram analisados por microssonda eletrônica (MSE) e difração de raio-x (DRX) de amostra total, fração argila e micro-área, a fim de comparar os resultados e obter melhor caracterização mineralógica. Os resultados da microssonda eletrônica indicaram a presença de um fosfato em uma das amostras analisadas, interpretado como fluorapatita por DRX em micro-área. Os resultados das análises de micro-área evidenciam os picos característicos da glauconita em relação aos da ilita, o que não ocorre nos resultados de DRX das amostras totais e fração argila, nos quais esses picos são somados.
Palavras-chave: Difração de raios-X, microssonda eletrônica, glauconita, fosfato.

Abstract
Sandstones and mudstones samples of the glauconitic levels from Ritmito Superior of the Group Paranoá were analyzed by electron microprobe (SEM) and X-ray diffraction (XRD) of the total sample, clay and micro-area in order to compare results and obtain best mineralogical characterization. The results of electron microprobe indicated the presence of a phosphate in a sample analyzed, interpreted as fluorapatite by XRD in micro-area. The results of micro-area analysis show the characteristic peaks of glauconite, as compared to illite, which does not occur in the XRD results of total and clay samples, on which these peaks are summed.
Keywords: X-ray diffraction, electron microprobe, glauconite, phosphate.

1. Introdução

Amostras de arenitos e pelitos do Ritmito Superior do Grupo Paranoá, Bezerra –GO (Figura 1) foram caracterizadas por microscopia ótica, microssonda eletrônica (MSE) e difração de raios-X (DRX) de amostra total e fração argila (da Costa Neto, 2006). Trata-se de níveis glauconíticos, constituídos por quartzo, ilita, K-F e micas detríticas. Em lâmina delgada, observam-se clastos e zonas escuras de material muito fino, que, por MSE, mostra composição fosfática, cujo mineral não foi identificado. Evidente sob microscopia ótica, a glauconita não foi observada por DRX, pois os seus picos principais (00*l*) se sobrepõem aos da ilita e os seus picos característicos (Odin & Matter, 1981) não estão evidentes.

A análise de micro-área por DRX é um recurso utilizado para a identificação da estrutura cristalina de pequenas áreas (2 µm).

2. Objetivos

O presente trabalho tem como principal objetivo apresentar os primeiros resultados gerados por difração de raios-x em micro-área sobre lâmina delgada e sua comparação com análise por microssonda eletrônica, aprimorando assim, a caracterização mineralógica.

3. Materiais e Métodos

Para comparar e avaliar a eficiência da análise em micro-área por DRX foram selecionadas amostras previamente estudadas, para a realização de análises

complementares. Três lâminas delgadas de arenitos e pelitos glauconíticos - SB 002, 10-III-54 e Cachoeira, sendo a última portadora de fosfato, foram selecionadas e analisadas nos laboratórios de Difração de Raios-x e Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências/UnB. Sob microscópio ótico, foram assinaladas áreas de interesse para análises pontuais por DRX e MSE.

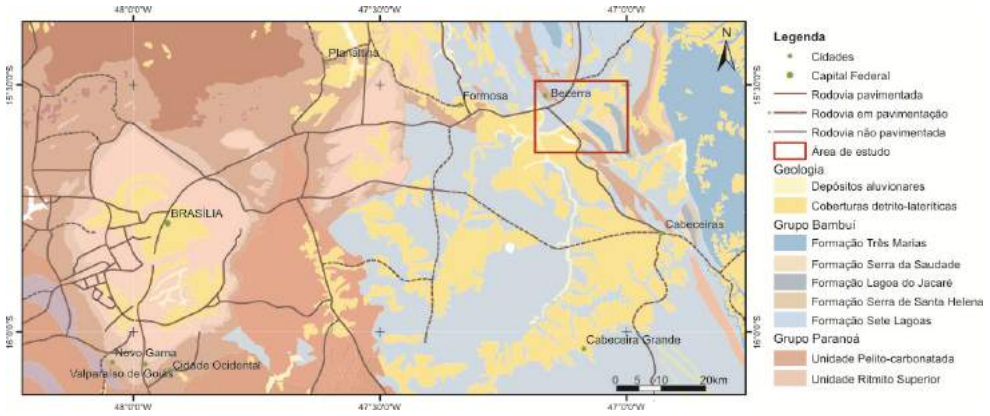


Figura 1 - Mapa de localização e contexto geológico da área estudada**.**

3.1 Microssonda Eletrônica

As análises foram realizadas no equipamento JEOL modelo JXA-8230, sob voltagem de 15kV e corrente de 1,5 mA; o tempo de contagem de 10 a 20 segundos conforme o elemento e o foco de aproximadamente 01 µm. Os elementos Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, P (ferro assumido como Fe^{2+}) dosados como mica foram determinados sobre lâminas delgadas, polidas e metalizadas com carbono.

3.2 Difração de Raios-X

Para as análises de rocha total, utilizou-se a amostra pulverizada e compactada a seco sobre lâmina de vidro. A fração argila foi obtida a partir do sobrenadante resultante da dispersão da amostra pulverizada em água destilada seguida de centrifugação em 750 rpm por 7 minutos. Após a decantação em centrífuga por 30 minutos a 3000 rpm, para decantação da fração menor que 02 µm, foram preparadas as lâminas orientadas, pela técnica do esfregaço e secas ao ar.

As análises foram realizadas no equipamento de marca RIGAKU modelo ULTIMA IV, operando com tubo de cobre, sob 35 kV e 15 mA, velocidade de varredura de 5°/minuto, com passos de 0,05°, no intervalo de 2θ = 3º a 80° e 3º a 50°, para as lâminas de rocha total e fração argila, respectivamente.

O mesmo equipamento foi utilizado para realizar as análises pontuais por DRX, utilizando o acessório micro-área, operando com tubo de cobre, sob 40 kV e 40 mA, velocidade de varredura 10°/min, com passos de 0,05° no intervalo de 2θ = 3º a 40°. A varredura foi realizada sobre lâminas delgadas e polidas.

A identificação dos minerais foi feita com o auxílio do programa JADE 3.0, base WINDOWS, com banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC), produzido pelo International Center for Diffraction Data – ICDD.

4. Resultados e Discussão

4.1 Microssonda Eletrônica

Dentre as micas, as glauconitas foram identificadas pelo alto conteúdo em Fe e Mg (Figura 2). Dois grupos se distinguem pelo conteúdo em Fe: 10-III-54 com valores maiores que 1 e Cachoeira com valores menores que 0,5.

A soma do octaedro (em torno de 4,0) caracteriza a composição dioctaédrica, sendo que as glauconitas analisadas apresentam valores acima de 4,5. Esse excesso de cátions no octaedro pode ter diferentes explicações: 1) o cálculo do ferro como Fe^{+2}, aumenta a soma, considerando que se trata de um mineral férrico; 2) inclusões nos filossilicatos, de cristálitos de óxido de ferro, já que é comum observar, sob microscópio, películas de óxido associados aos grãos de glauconita.

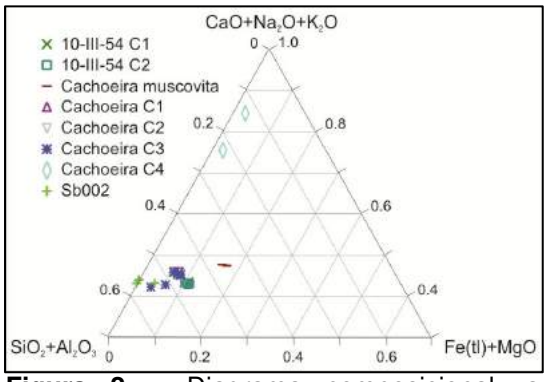


Figura 2 – Diagrama composicional: a maioria das amostras apresenta concentração de Fe e Mg maior do que a composição de ilitas e muscovitas, que aliada as informações da microscopia corroboram a interpretação como glauconitas.

Algumas análises apresentam alto conteúdo em P_2O_5 (entre 10 e 14%) concomitante com o de CaO (entre 43 e 53%), enquanto são baixos os valores de SiO_2 (menores que 10%) e Al2O3 (menores que 2%). Embora a presença do cálcio aliado ao baixo conteúdo de Si e Al sugira afinidade com apatitas, o fato de as análises terem sido realizadas com o padrão de mica impossibilita o cálculo da fórmula estrutural do mineral fosfático.

4.2 Difração de Raios-x

Análises de pó mostram que 10-III-54 e Cachoeira são constituídas essencialmente por quartzo e ilita, sendo esta última constituinte única da fração argila. O feldspato potássico e a gipsita são constituintes menores na amostra Cachoeira (Figura 3a). Tanto na rocha total como na fração argila, a amostra SB002 tem como constituintes maiores o quartzo e o feldspato potássico enquanto a ilita é constituinte menor. Nestes difratogramas, são indistintas as reflexões características das glauconitas, da mesma forma que as das apatitas.

Numerosas análises de micro-área por DRX foram realizadas na tentativa de se obter reflexões características de glauconita e de minerais fosfáticos. Nas amostras 10-III-54 e Cachoeira (Figura 3b) foram observados picos típicos da glauconita relativos aos planos (020), (112), (112) com *d*= 4,5147Å, d= 3,6184Å, d= 3,0879Å, respectivamente.

O fosfato presente na amostra Cachoeira foi identificado como fluorapatita (Figura 3c), pelas reflexões com valores de *d* de 2,7965 e 2,6978.

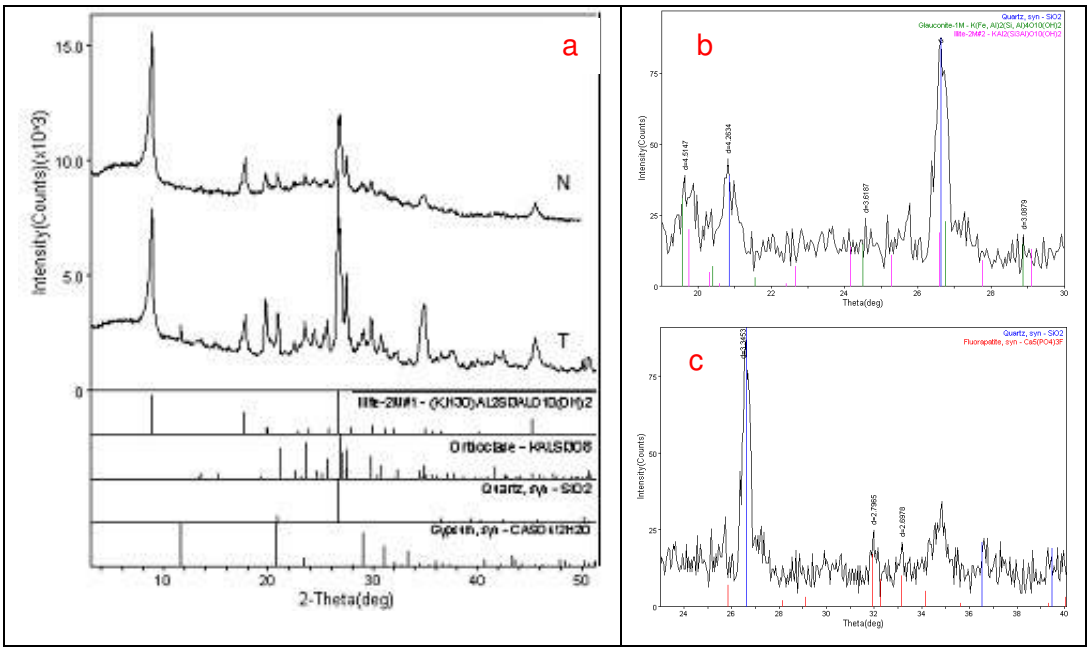


Figura 3 - a) Difratograma de raios-X da amostra Cachoeira para amostra total (T) e normal (N); b) Difratograma de raios-X com os picos característicos da glauconita; c) Difratograma de raios-X com os picos característicos da fluorapatita.

Segundo Odin & Matter, 1981, os picos identificados acima além de corresponderem aos picos típicos da glauconita, indicam que sua cristalinidade está próxima ao membro final do tipo mica já que não estão presentes os picos referentes aos planos $(11\bar{3})$, $(11\bar{1})$ e (021). A ausência dos picos relativos aos planos (001) e (002) é conseqüência da posição da lâmina delgada, confeccionada transversalmente ao plano de acamamento da rocha que é também paralelo ao *00l*.

5. Conclusões

A análise por DRX em micro-área é uma técnica complementar à difração de amostras de pó e microssonda eletrônica para a caracterização de minerais, particularmente para aqueles de granulação fina. Devido à varredura ser realizada sobre lâmina delgada, é possível definir, sob microscópio, a área contendo o mineral a ser identificado e submetê-la à DRX em micro-área. Entretanto, esse recurso é limitado pela resolução da câmera e pela necessidade de se realizar numerosas varreduras para garantir a confiabilidade da interpretação.

6. Referências Bibliográficas

Costa Neto, S. F., 2006. Ritmito Superior do Grupo Paranoá e o fim da deposição na margem passiva. UnB/Dissertação de Mestrado, PP 109.
Odin, G.S., Matter, A. De glauconiarum origine. *Sedimentology*, v. 28, p. 611-641, 1981.

Caracterização mineralógica e litoquímica de matérias-primas cerâmicas do Grupo Itararé/ Formação Aquidauana

Letícia H. GODOY[1], Maria M. T. MORENO[1], Antenor ZANARDO[1], Carolina D. ROVERI[2]
1– Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – leticiahirata@gmail.com, mmoreno@rc.unesp.br, azanardo@rc.unesp.br; 2– Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL) – carolina.roveri@unifal-mg.edu.br

Resumo: O estudo mineralógico e litoquímico das amostras do Grupo Itararé/ Formação Aquidauana, foi realizado com o objetivo de aprofundar os conhecimentos sobre matérias-primas cerâmicas. As estruturas observadas nos pontos amostrados confirmam a origem glacial da Formação. Essa contribuição glacial implicou em uma maior heterogeneidade mineralógica e granulométrica, fato que pode vir a dificultar a composição das massas cerâmicas. Dessa forma o estudo litoquímico é importante, pois pode auxiliar na introdução de materiais à massa, dependendo da finalidade. Além de fornecer dados a respeito do caráter refratário das matérias-primas.
Palavras-chave: Qualidade em cerâmica, Argilominerais, Permo-Carbonífero.

Abstract: The mineralogical and litochemistry study of Itararé Group/ Aquidauana Formation samples was conducted in order to increase knowledge of ceramic raw materials. The structures observed in the sampled points confirm the glacial origin of the formation. This glacier contribution resulted in a more heterogeneous mineralogical and particle size distribution, which may eventually hinder the composition of the ceramic mass. Thus the litochemistry study is important because it may assist in the introduction of materials to the mass, depending on the purpose. In addition it provides data about the refractory character of raw materials.
Keywords: Ceramics quality, Clay Minerals, Permo-Carboniferous.

1. Introdução e Objetivo

As matérias-primas estudadas são provenientes de três localidades diferentes sugerindo ambientes diferenciados, uma vez que apresentam características macroscópicas distintas. Estão distribuídas entre São Paulo (Mina Tabajara – Limeira e Parque Ouro Fino – Sorocaba, coordenadas) e sul de Minas Gerais (afloramento em corte de estrada – Jacuí).

O objetivo deste trabalho é o de aprofundar os conhecimentos sobre matérias-primas cerâmicas em uso/potencial, para tanto foi realizado o estudo mineralógico (por difração de raios X) e litoquímico (dos elementos maiores e terras raras).

2. Métodos

Os trabalhos de campo permitiram a coleta e descrição de amostras, que foram desagregadas, quarteadas, secas, moídas em moinho de martelo e codificadas de acordo com o grau de alteração (adição de ALT às siglas das mais alteradas). No perfil da Mina Tabajara foram coletadas amostras da base (L1 e L1ALT), da porção média (L2 e L2ALT) e do topo (L3). No Parque Ouro Fino foi coletada uma amostra da porção média do perfil (S2) e em Jacuí uma amostra da base do perfil (S1).

As análises mineralógicas foram realizadas em difratômetro de Raios X marca Siemens D 5000, medidas com radiação de Cu (WL= 1,542Å) filtro de Ni e velocidade de 3°(2θ)/min. Foi realizada análise na amostra total (T) e fração fina, esta última analisada na

sua forma natural (N), após a glicolação (G) e queima a 500°C (Q). A interpretação dos difratogramas foi realizada no software X´Pert High Score Plus da Panalytical.

A análise química foi realizada pela *Acme Analytical Laboratories* no Canadá. Foram determinados os elementos maiores através de Espectrometria de Emissão Atômica Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-AES), e terras raras por Espectrômetro de Massa Acoplado a Plasma Indutivo (ICP-MS). Para a confecção dos gráficos foi utilizado o programa Minpet v2.02.

3. Contexto Geológico

As áreas de estudo encontram-se inseridas no contexto da Bacia do Paraná, considerada uma bacia tipicamente intracratônica desenvolvida completamente sobre crosta continental (MILANI, 1992), e pertencem ao Grupo Itararé, descrito como uma sequência Permo-Carbonífera e dividido nas formações Aquidauana, Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba (FRANÇA & POTTER, 1988).

A Mina Tabajara é constituída basicamente por siltitos argilosos e argilitos de coloração vermelha em diferentes graus de alteração. No Parque Ouro Fino afloram siltitos maciços e acinzentados pouco alterados. Ambas localidades pertencentes ao Grupo Itararé. E no sul de Minas Gerais, próximo à cidade de Jacuí, afloram siltitos argilosos e argilitos, localmente com brechas e conglomerados polimíticos pertencentes à Formação Aquidauana.

4. Resultados e discussão

Analisando os difratogramas têm-se que as amostras L1 e L2 apresentam como composição básica illita e quartzo, enquanto que a amostra L3 apresenta, além desses, muscovita. A amostra S2 possui composição diferente das amostras da Mina Tabajara, apresentando quartzo, albita, microclínio, clorita, muscovita, dolomita ferrífera e montmorillonita. A amostra J1 é composta basicamente por illita, caulinita, quartzo, microclínio e minerais esmectíticos em estado de transição (cujo padrão é compatível com o da montmorillonita).

Conforme é observado na Tabela 1, os óxidos de sódio e cálcio apresentam-se com valores baixos para todas as amostras, exceto para S2. Os óxidos de sódio estão relacionados principalmente à presença de plagioclásio e os de cálcio, devido a presença de plagioclásio e carbonatos.

Os óxidos de ferro, manganês e titânio concentram no perfil como películas ou agregados finos. Já o potássio está relacionado principalmente à presença de feldspato potássico, illita e muscovita.

Os valores de óxido de silício são maiores para as amostras L2 e L2ALT, confirmando o caráter mais arenoso destas amostras.

Tabela 1. Análises químicas de elementos maiores.

Amostra	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	K2O	Na2O	MgO	MnO	CaO	P2O5	Cr2O3	LOI	Soma
L1	61,89	15,61	8,91	0,98	4,35	0,07	1,66	0,05	0,14	0,11	0,015	6,0	99,79
L1ALT	69,10	14,65	3,96	0,77	3,15	0,06	1,11	0,02	0,07	0,13	0,010	6,8	99,83
L2	76,61	11,38	2,78	0,58	2,60	0,15	0,69	0,03	0,05	0,09	0,013	4,8	99,77
L2ALT	74,79	9,44	6,01	0,61	2,28	0,07	0,59	0,06	0,02	0,17	0,018	5,8	99,86
L3	59,55	16,95	8,39	0,82	3,81	0,06	1,59	0,04	0,04	0,12	0,014	8,4	99,78
S2	59,31	13,31	4,97	0,71	3,19	1,72	4,39	0,15	2,32	0,16	0,012	9,5	99,74
J1	68,11	15,67	4,96	0,73	5,14	0,12	1,11	0,03	0,14	0,14	0,000	3,89	100,02

A amostra S2 é a que possui maior valor para óxido magnésio, localizado normalmente na estrutura de cloritas e nas folhas octaédricas das illitas e esmectitas. Esta amostra destaca-se ainda por apresentar a maior quantidade de fundentes (óxidos de cálcio, magnésio e sódio).

As amostras estudadas apresentam ΣETR entre 86,7ppm e 366,7ppm (Tabela 2), e exibem padrões regulares/homogêneos caracterizados por um relativo empobrecimento dos ETRP (pesados) em relação aos ETRL (leves) e por anomalias negativas de Eu.

Tabela 2. Análises químicas de elementos terras raras.

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
L1	47,6	69,2	8,78	27,7	4,58	0,79	3,15	0,56	3,23	0,67	2,22	0,39	2,48	0,41
L1ALT	75,5	146,2	19,20	73,4	14,23	2,73	11,55	1,87	9,26	1,75	5,01	0,74	4,60	0,69
L2	77,6	138,3	17,64	60,4	11,04	2,21	9,54	1,62	9,56	1,93	5,62	0,82	4,89	0,72
L2ALT	14,4	36,4	3,57	15,3	2,70	0,56	2,70	0,52	3,35	0,83	2,65	0,42	2,88	0,43
L3	73,2	123,5	14,93	54,7	10,03	2,12	8,43	1,42	7,56	1,56	4,72	0,70	4,42	0,64
S2	38,2	83,4	8,99	34,7	6,07	1,14	4,71	0,85	4,92	1,03	3,06	0,51	2,90	0,45
J1	45,3	80,8	12,43	52,1	9,42	2,01	9,09	1,51	8,26	1,61	4,67	0,66	4,10	0,60

S2 apresenta um trend similar e próximo ao da crosta continental, correspondendo também a uma composição média dentre todas as amostras estudadas. A variação vertical na concentração dos elementos individuais ocorre devido à diferenças nas condições de formação ou à contribuição de diferentes fontes.

No diagrama (Na_2O+CaO)-Al_2O_3-K_2O de Nesbit & Young (1984; 1989), foi possível observar o trend que representa os últimos estágios de intemperismo (degradação) do feldspato potássico, confirmando os aspectos vistos em campo.

A amostra S2 se destaca no gráfico por permanecer afastada das outras e em um campo que pode ser interpretado como de um estágio menos evoluído de intemperismo. As outras amostras (Mina Tabajara e Jacuí) ficam aglutinadas em um campo distante do eixo (CaO+Na_2O), portanto na região de menor concentração destes óxidos, que são os primeiros a serem retirados do perfil durante o intemperismo.

Segundo o diagrama de Roser & Korsch (1988), que classifica assinaturas de suítes areníticas-argilíticas utilizando elementos maiores, as amostras estudadas localizam-se no campo das rochas areníticas-argilíticas cuja proveniência é de terrenos retrabalhados.

5. Conclusões

As amostras estudadas apresentam diferenças decorrentes de sua origem glacial e do grau de alteração sofrido, apesar de pertencerem à mesma Formação. Portanto, para fins de extração é importante a seleção adequada da espessura dos pacotes de diferentes composições para controlar a qualidade da matéria prima.

A anomalia negativa de Eu, que é considerada característica de ambiente redutor em que Eu^{3+} é reduzido para Eu^{2+}, e a classificação da proveniência associada a terrenos retrabalhados, condiz com a contribuição glacial para as rochas do estudo.

No caso das matérias-primas estudadas a contribuição glacial implicou em uma maior heterogeneidade mineralógica e granulométrica, devido aos processos associados, fato que pode vir a dificultar a composição das massas cerâmicas. Nesse caso o estudo litoquímico é importante pois pode auxiliar: a extração e combinação dos materiais que constituem o perfil; a introdução de outros materiais à massa, tais como matérias primas com maior teor de fundentes; correção da distribuição granulométrica para melhorar o empacotamento; entre outros.

Outro aspecto que deve ser levado em conta é a refratariedade do material em temperaturas acima de 1000°C, causada principalmente pelo teor de caulinita, que repercute nos valores dos óxidos de silício e alumínio observados na análise química.

6. Agradecimentos

Ao CNPq (Processo n° 132755/2009-2) e à FAPESP (Processo nº 2009/12616-0) pelo suporte financeiro e por incentivar o conhecimento científico.

7. Referências

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 2, n. 2/4, p. 147-191, 1988.

MILANI, E.J. 1992. Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná Basin, S Brazil. In: M. J. De Wit and I. D. Ransome (eds.) Inversion tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous basins of Southern África. Balkema, p. 101-108.

NESBIT, H.W., YOUNG, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based upon thermodynamic and kinetic considerations. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1523-1534.

NESBIT, H.W., YOUNG, G.M., 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. F. Geol., 97, 129-147.

ROSER, B.P. & KORSCH, R.J. 1988. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data. Chemical Geology, 67:119-139.

Influência do intemperismo na capacidade de troca de cátions e pH de matérias-primas cerâmicas do Grupo Itararé (SP)

Letícia H. GODOY[1], Maria M. T. MORENO[1], Antenor ZANARDO[1]
1– Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – leticiahirata@gmail.com, mmoreno@rc.unesp.br, azanardo@rc.unesp.br

Resumo: Foram determinados capacidade de troca de cátions (CTC) e pH de matérias-primas de duas localidades no estado de São Paulo, com o intuito de dar suporte ao estudo das propriedades cerâmicas. Verificou-se que os maiores valores de CTC ocorrem devido principalmente à presença de illita e, no caso das amostras alteradas, os valores diminuem devido à lixiviação de grande parte de íons. De acordo com as medidas de pH verifica-se um aumento de acidez em direção ao topo do perfil, indicando que a percolação de água superficial tem um papel importante durante a alteração. Dessa forma, a CTC e o pH, que dependem da mineralogia e do grau de intemperismo, vão influenciar o grau de empacotamento dos grãos na conformação de peças cerâmicas, o que pode ocasionar mudanças tanto no grau de absorção de água como na resistência dos corpos de prova.
Palavras-chave: Qualidade em cerâmica, Argilominerais, Permo-Carbonífero.

Abstract: Cation exchange capacity (CEC) and pH of raw materials from two localities in the state of São Paulo were determined, in order to give support to the study of ceramics. It was found that the highest values of CEC are due mainly to the presence of illite and in the case of weathered samples, the values decrease due to leaching of ions. According to pH measurements there is an increase in acidity toward the top of the profile, indicating that the percolation of surface water has an important role during the weathering. Thus, CEC and pH, which depend on the mineralogy and the degree of weathering, will influence the degree of grains packing for ceramic pieces, resulting in changes of water absorption and pieces resistance.
Keywords: Ceramics quality, Clay Minerals, Permo-Carboniferous.

1. Introdução e Objetivo

As matérias-primas cerâmicas estudadas estão localizadas no estado de São Paulo, Mina Tabajara (Limeira) e Parque Ouro Fino (Sorocaba), e o objetivo do trabalho é dar suporte ao estudo de propriedades cerâmicas das matérias-primas selecionadas, através da determinação da variação da capacidade de troca de cátions e pH das amostras em função do intemperismo.

2. Métodos

A determinação da capacidade de troca de cátions foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno (CHEN et al., 1974).

O pH das amostras foi determinado em água, cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio ($CaCl_2$), na proporção 1:5 (1 parte de amostra para 5 partes de solução), utilizando água de osmose com pH entre 5,3 e 5,5. As soluções foram agitadas durante uma hora e a leitura tomada depois de 60s (JACKSON, 1967).

3. Contexto Geológico

As áreas de estudo encontram-se inseridas no contexto da Bacia do Paraná, considerada uma bacia tipicamente intracratônica desenvolvida completamente sobre crosta continental (MILANI, 1992), e pertencem ao Grupo Itararé, descrito como uma sequência

Permo-Carbonífera que apresenta influências glaciais em seus diferentes ambientes deposicionais (FRANÇA & POTTER, 1988).

A Mina Tabajara (amostras com sigla L) é constituída basicamente por siltitos argilosos e argilitos de coloração vermelha em diferentes graus de alteração. No Parque Ouro Fino (amostra com sigla S) afloram siltitos maciços e acinzentados pouco alterados. Ambas localidades pertencentes ao Grupo Itararé.

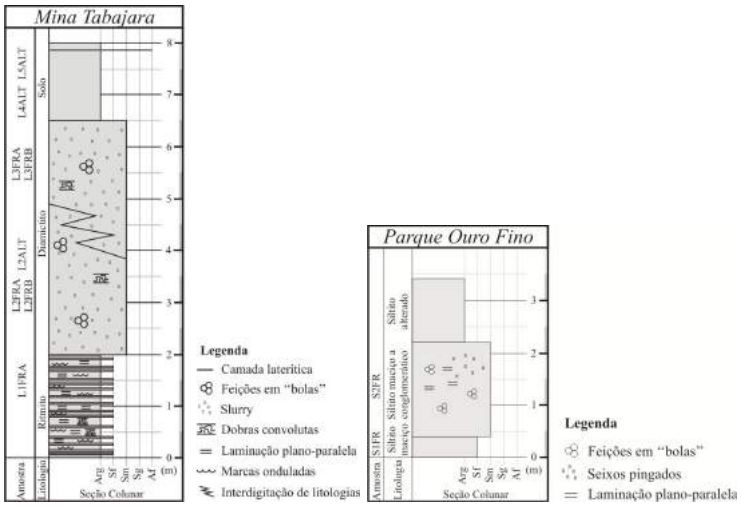


Figura 1. Perfis esquemáticos da Mina Tabajara e do Parque Ouro Fino.

4. Resultados e discussão

No ensaio de determinação da capacidade de troca de cátions (C.T.C.) verificou-se que as amostras L1 e L3 são semelhantes, apresentando os maiores valores de capacidade de troca de cátions em miliequivalentes por 100g de amostra (Tabela 1), bem como as maiores superfícies específicas, isso devido principalmente à presença de illita.

Tabela 1. Resultados de capacidade de troca de cátions e superfície específica.

Amostra	C.T.C. (meq/100g)	S.E. (m^2/g)
L1	12,8	30,2
L1ALT	4,6	11,9
L2	7,8	20,2
L2ALT	6,5	16,8
L3	14,9	38,7
S2	12,9	33,5

A amostra L3 apresenta uma capacidade de troca de cátions ligeiramente maior que a da amostra L1, o que pode estar relacionado ao valor do pH, visto que a quantidade de íons H+ em solução em L3, é maior (pH mais ácido), fato que, por sua vez, ocorre devido à amostra L1 ser ligeiramente mais grossa e possuir uma quantidade maior de quartzo. Comparando as amostras mais e menos alteradas nota-se que as primeiras (mais alteradas)

apresentam uma queda nos parâmetros analisados (Tabela 1 e 2), sendo que nas amostras da base (L1 e L1ALT) esse processo é mais acentuado.

Os resultados das medidas de pH encontram-se na tabela 2. De acordo com a nomenclatura da French Référentiel Pédologique (BAIZE, 1993) as amostras do estudo podem ser classificadas como ácidas (L2ALT e L3), fracamente ácidas (L1, L1ALT e L2) e uma muito básica (S2), quando o pH é medido em água. Já quando as medidas são tomadas em KCl, as amostras são muito ácidas (L1ALT, L2, L2ALT e L3), ácida (L1) e neutra (S2).

Tabela 2. Resultados referentes às medidas de pH.

		L1	L1ALT	L2	L2ALT	L3	S2
pH	susp/água	6,36	5,66	5,46	4,99	4,98	8,85
	susp/KCl	4,54	3,94	3,85	3,85	3,75	7,27
	susp/$CaCl_2$	4,99	4,23	3,91	3,82	3,8	7,29
$[H^+]$	H2O	$0,46^{*}10^{-5}$	$0,28^{*}10^{-5}$	$0,15^{*}10^{-5}$	$0,52^{*}10^{-5}$	$0,55^{*}10^{-5}$	$0,50^{*}10^{-5}$
	ΔH2O/KCl	$-2,84^{*}10^{-5}$	$-11,28^{*}10^{-5}$	$-13^{*}10^{-5}$	$-13^{*}10^{-5}$	$-17^{*}10^{-5}$	$-0,005^{*}10^{-5}$
	ΔH2O/$CaCl_2$	$-0,97^{*}10^{-5}$	$-5,67^{*}10^{-5}$	$-12^{*}10^{-5}$	$-14^{*}10^{-5}$	$-15^{*}10^{-5}$	$-0,006^{*}10^{-5}$

Nas análises de solos comumente são adotadas, pelos pedólogos, as medidas em água e KCl e estudado a variação do pH nessas soluções, pois o pH medido em água, não leva em conta todos os íons que são fixados pelos complexos de argila e matéria orgânica através da capacidade de troca. O pH medido em solução de $CaCl_2$ e KCl apresenta valores menores do que os medidos em água, porque ocorre uma troca de cátions adsorvidos na superfície das partículas, entre eles H^+, por K^+ da solução.

Como as melhores condições para medição de pH são condições neutras foi utilizada a solução de KCl, visando resultados mais próximos do real, ou que mostrem as efetivas cargas em solução. Portanto nessas condições os íons K^+ (que não hidrolisam), podem ser adsorvidos pela argila/matéria orgânica em proporções diferentes a depender da mineralogia da amostra.

Outro fator que influencia nos valores de pH para os diferentes tampões é a presença marcante de illita nas amostras, significando que as amostras estão quase "saturadas" por K^+ e a troca de cátions na solução de KCl é menor, ficando mais íons K^+ e H^+ em solução, tornando portanto o pH mais ácido.

Nota-se ainda a ligação entre o pH e a sua influência no processo de floculação das amostras. No caso das amostras da base da Mina Tabajara, L1 e L1ALT não flocularam, ao contrário das outras, apresentando quantidade maior de cargas residuais negativas (pH mais básico), o que está relacionado à presença de caulinita melhor cristalizada nessas amostras.

5. Conclusões

Os maiores valores de capacidade de troca de cátions e superfície específica, ocorrem devido principalmente à presença de illita e, no caso das amostras alteradas, os valores de capacidade de troca de cátions diminuem em relação às amostras frescas, devido à lixiviação de grande parte de íons (Na, K, Al, Fe, Mg, etc.) das estruturas dos minerais.

Analisando as diferentes medidas de pH tomadas das amostras menos alteradas e empilhando os dados no perfil, tem-se que a amostra S2 (sul da área de estudo) é a que apresenta valores neutros a muito básicos, seguida pela L1, com valores fracamente ácidos a ácidos e as amostras L2 e L3 com valores ácidos a muito ácidos. O aumento de acidez em direção ao topo do perfil indica que a percolação de água superficial tem um papel importante durante a alteração, influenciando inclusive os valores de pH e a formação de caulinita, que tem presença marcante nas rochas mais alteradas.

A capacidade de troca de cátions/ superfície específica e o pH, que dependem da mineralogia e do grau de intemperismo, vão influenciar a desagregação das partículas na massa argilosa e consequentemente influenciar o grau de empacotamento dos grãos na conformação de peças cerâmicas, podendo ocasionar mudanças tanto no grau de absorção de água como na resistência dos corpos de prova.

6. Agradecimentos

Ao CNPq (Processo n° 132755/2009-2) e à FAPESP (Processo nº 2009/12616-0) pelo suporte financeiro e por incentivar o conhecimento científico.

7. Referências

BAIZE, D. Soil science analyses: a guide to current use. England: John Wiley & Sons Ltd. (Graham Cross), 1993, 192p.

CHEN, T.J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H.C.; ZANDONADI, A.R.; CALIL, S.F. & CAMPOS, L.V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. Cerâmica XX (79), 1974, 305-326.

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 2, n. 2/4, p. 147-191, 1988.

JACKSON, M. L. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 498p, 1967.

MILANI, E.J. 1992. Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná Basin, S Brazil. In: M. J. De Wit and I. D. Ransome (eds.) Inversion tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous basins of Southern África. Balkema, p. 101-108.

GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DOS SEDIMENTOS ARGILOSOS DA PLANICIE ALUVIONAR DO MÉDIO RIO JAGUARIBE - CEARÁ.

Raimundo Humberto Cavalcante LIMA[1], Celso de Sousa Figueiredo GOMES[2], Maria Margarita Torres MORENO[3]

1-Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), humbertoclima@ufam.edu.br; 2-Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (UA-Portugal). Unidade de Investigação "Minerais Industriais e Argilas, cgomes@ua.pt; 3- Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista (UNESP-Rio Claro), mmoreno@rc.unesp.br .

RESUMO

A bacia do rio Jaguaribe localiza-se na região à leste do Ceará. Engloba áreas de acumulação fluvial, Holocênica, constituída por cascalho, areia e argila. A argila explorada, rica em matéria orgânica, é utilizada no fabrico de produtos de cerâmica estrutural, principalmente telha, pelas indústrias do Pólo Cerâmico de Russas. Coletaram-se amostras do depósito, em subsuperfície, com o intuito de identificar a composição química, mineralógica e granulométrica. Relativamente à mineralogia foram identificados os minerais: quartzo, plagioclásio, feldspato potássico e filossilicatos; e na fração argila foram identificados: esmectita dioctaédrica, illita dioctaédrica e caulinita, com a semi-quantificação igualmente efetuada. Relativamente à composição química, ela incidiu sobre amostras globais tendo sido identificados os elementos maiores na forma de óxidos. Da análise descrita, observou-se uma similaridade na composição mineralógica e química, mas diferindo quanto ao teor quantitativo.

Palavras-chave: argilominerais, Ceará, aluvião, material cerâmico.

ABSTRACT

The Jaguaribe of the river basin is located in the east of the Ceara. Includes region of river accumulation, Holocene, consists gravel, sand and clay. The clay exploited, rich in organic matter, it is used in the manufacture of ceramic products of structural, mainly tile, installed by the industries in the Polo Cerâmico of Russas. Sampling of the deposit, in below the surface of the ground, in order to identify the chemical and mineralogical and granulometry. On the mineralogy, was studied overall and fine fraction composition of samples. The overall samples were identified minerals: quartz, plagioclase, K-felspar and phyllosilicates, and the clay fraction were identified: dioctahedral smectite, dioctahedral illite and kaolinite with semi-quantification also made. On the chemical composition, it focused on overall samples was identified larger and smaller elements. Of the analysis, there was a similarity in the mineralogical composition but different about the quantitative content.

Keywords: clay minerals, Ceará, alluvial, ceramic material.

1. Introdução

A Região em estudo é constituída de uma grande planície aluvionar de idade Quaternária, formada nos setores médio e baixo da bacia hidrográfica do rio Jaguaribe situado a leste do estado do Ceará. Na planície de inundação há depósitos com

predominância de argilominerais usados como matéria prima nas indústrias do Pólo Cerâmico de Russas para fabricação de artefatos, principalmente, telhas e tijolos furados.

Apresentam-se, neste trabalho, os resultados e discussões das análises químicas, físicas e mineralógicas pertinentes ao estudo da caracterização e comportamento dos materiais cerâmicos argilosos amostrados no Pólo.

Diante destas perspectivas, pretendeu-se, com esta pesquisa, conhecer mais detalhadamente esta matéria prima objetivando melhorar a fase de preparação de massas do processo produtivo das cerâmicas e por conseguinte os produtos fabricados.

2. Materiais e Métodos

Com a finalidade de se conhecer o material trabalhado foi realizada uma amostragem em um perfil, na mina de uma cerâmica no município de Russas (com referência SMR) utilizando um trado manual que atingiu 3,60m de profundidade e resultou em oito amostras, denominadas, do topo para a base: SMR1, SMR2, SMR3, SMR4, SMR5, SMR6, SMR7, SMR8 e SMR9.

Do pó resultante de cada amostra, foi retirada uma alíquota para realização dos ensaios granulométricos, químicos e mineralógicos.

A análise granulométrica foi realizada de acordo com o procedimento da NBR 7181-1984, sendo usadas às peneiras de malha 270 e 325 mesh, ABNT-1984.

Através da análise química por fluorescência de raios X foram quantificados os elementos maiores presentes nas amostras. Dentre estes, selecionados os elementos considerados fundentes (Na_2O+K_2O) e (CaO+MgO) e, os elementos considerados refratários (SiO_2 e Al_2O_3) além do percentual de óxido de Ferro (Fe_2O_3).

As fases mineralógicas foram obtidas por difração de raios X através da análise qualitativa dos minerais e argilominerais utilizando o software EVA 2.0.

3. Resultados alcançados

Na amostragem de cada estrato, desde o nível mais superficial até a profundidade máxima de sondagem, os sedimentos foram caracterizados texturalmente sendo identificados como franco argilo-siltoso à franco siltoso.

Os resultados das análises granulométricas, para diâmetros variando de 0,062 mm a menor que 0,0005 mm, revelaram que nas amostras existem uma predominância de partículas fração silte e argila e em menor percentual a fração areia e, que as amostras com maior porcentagem de argila, definido por Gomes (2002) como partículas com diâmetro menor que 0,002 mm, são: SMR4 (32,65%), SMR1 (28,11%) e SMR11 (24,08%).

Vê-se que as variações granulométricas, das frações areia e argila no perfil, não ocorrem gradativamente de finos na superfície a partículas grossas em profundidade, como é de se esperar em uma deposição aluvionar. Esta variação ocorre heterogeneamente, ou seja, no inicio do perfil a porcentagem de finos (< 2 μm) chega a 33% e a fração areia (> 2 mm) a 3%. No meio do perfil, a fração argila atinge a menor porcentagem, em torno de 7% e a fração areia 5%. Em maior profundidade, as frações argila e areia atingem 18% e 6% respectivamente. A granulometria média da fração fina (argila) é aproximadamente 21% e da fração grosseira (areia) 9%.

Na análise química (Tabela 1) observa-se os dados quantificados da composição quimica dos elementos maiores das amostras SMR3 representando o conjunto de amostras mais argilosas e, SMR5 representando as amostras mais arenosas.

Nesta análise foram selecionados os elementos considerados fundentes (Na_2O+K_2O) e (CaO+MgO), refratários (SiO_2 e Al_2O_3), além do óxido de Ferro (Fe_2O_3). Percebe-se na tabela 2 uma semelhança do teor de silício e alumínio, do conteúdo de óxidos alcalinos (K_2O + Na_2O) e alcalinos terrosos (CaO + MgO), demonstrando um caráter mais refratário dos materiais grossos e características fundentes para os materiais finos. Os carbonatos estão presentes, mas em pequenas quantidades. O teor de Fe_2O_3 acima de 5% é suficiente para apresentar uma coloração vermelha nos corpos de prova queimados a 950°C, (VIEIRA et al., 2005). O alto valor de perda ao fogo (LOI na tabela 1) está relacionado, principalmente, ao conteúdo de matéria orgânica que compõe os sedimentos.

Tabela 1. Análises químicas por FRX de algumas amostras estudadas. LOI: perda ao fogo.

Amostras	Elementos químicos (% em peso)										
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI
SMR 3	62,02	0,82	16,22	5,96	0,10	1,56	1,61	1,70	3,13	0,15	6,75
SMR 5	64,80	0,77	15,88	5,05	0,07	1,40	1,56	1,75	3,35	0,11	5,26

Tabela 2. Relação entre os óxidos das amostras

Amostras	SiO_2/Al_2O_3 (%)	Alcalinos (%) $K_2O + Na_2O$	Alcalinos Terrosos(%) CaO + MgO	Fundentes (%) $(K_2O+Na_2O)+(CaO+MgO)$
SMR3	3,82	4,83	3,17	8,00
SMR5	4,10	5,10	2,96	8,06

A composição mineralógica da fração argila mostrou a presença de caulinita, illita e montmorilonita na amostra SMR3 e, na SMR7 além desses argilominerais notou-se a presença da clorita.

O difratograma da amostra total SMR6 indicou a presença de minerais de quartzo, albita e microclinio com picos bem simétricos mostrando boa cristalinidade desses minerais. Observou-se que nesta amostra SMR6 não há evidência clara de argilomineral, devido este grupo mineral ser de fração menor e/ou está mal cristalizado.

Todos os difratogramas podem ser visualizados na tese do autor desse trabalho (LIMA, 2009) e em Lima (2010).

4. Conclusões

A análise química de uma amostra de um nível mais arenoso e outro argiloso mostrou que estas têm composições muito semelhantes, sendo as diferenças decorrentes principalmente do maior conteúdo de quartzo na amostra arenosa. As análises mineralógicas indicaram a presença de argilominerais dos tipos: caulinita, ilita e montmorilonita, além de quartzo, microclínio, albita, hornblenda, muscovita, biotita, turmalina verde, zircão, carbonatos, magnetita e ilmenita em composições diferenciadas conforme a posição da amostra no perfil analisado.

Os estudos efetuados nos sedimentos permitiram concluir que a matéria prima estudada apresenta certa homogeneidade quanto à composição mineralógica e química, mas varia substancialmente na granulometria das partículas e, por conseguinte, no empacotamento.

5. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: Solo: Análise granulométrica conjunto. Rio de Janeiro, 1984. 13p.

GOMES, C. de S.F. Argilas - Aplicações na Indústria. Lisboa: editora O Liberal Artes Gráficas, 2002, 337p. il.

LIMA, R.H.C. Estudo de formulação de massas através do controle da mistura: argilas aluvionares do Pólo Cerâmico de Russas-Ceará. 118f. 2009. Tese (doutorado em Geologia Regional), Universidade Estadual Paulista, UNESP, Campus Rio Claro, 2009.

LIMA, R.H.C. Preparação e Controle de Massas para o APL de Cerâmica Vermelha de Russas – Ceará. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2010. 138p, il.

VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. e DUAILIBI FILHO, J. Considerações sobre o uso da granulometria como parâmetro de controle de uma argila sedimentar. Cerâmica Industrial, 2005,10 (1).

Mg-BENTONITA NA BACIA DO PARNAÍBA

Simone P. Aranha da PAZ, Rômulo Simões ANGÉLICA, Marcus V. Costa SILVA

Universidade Federal do Pará (UFPA) - paz@ufpa.br, angelica@ufpa.br, marcusvini.cs@hotmail.com

Resumo
Uma bentonita derivada do intemperismo de basaltos (Formação Mosquito) ocorrente na bacia do Parnaíba, denominada Formosa, foi analisada quanto sua capacidade de troca parcial de Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ e Na^+ por NH_4^+ em meio aquoso para determinação de seu tipo catiônico. Os resultados revelaram tratar-se de uma Mg-bentonita, característica química que certamente implicará no(s) destino(s) de seu(s) melhor(es) uso(s).
Palavras-chave: bentonita, esmectita, montmorillonita, CTC

Abstract
A bentonite derived from weathered basalts (Mosquito Formation) occurs at Parnaíba Basin and it called Formosa bentonite, it was analyzed for its partial exchange capacity of Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ and Na^+ by NH_4^+ to determine its type cationic. The results revealed that it is a Mg-bentonite, chemical characteristic that imply the applications of its best use.
Keywords: bentonite, smectite, montmorillonite, CEC

1. Introdução

Em trabalhos recentes de prospecção para bentonitas desenvolvidos pelo Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) da Universidade Federal do Pará, foi relatado ocorrência bentonítica, de gênese não tradicional, na bacia do Parnaíba, mais precisamente na cidade de Formosa da Serra Negra, sul do Maranhão (Fig.1) (Paz e Angélica, 2009; Paz, 2010). Diferente das tradicionais bentonitas derivadas da desvitrificação e subseqüente alteração química de tufos ou cinzas vulcânicas, essa é resultante do intemperismo dos basaltos da Formação Mosquito, que ocorrem em grande extensão nessa bacia. Tendo como constituinte principal a espécie montmorillonita, argilomineral de arranjo químico de muitas possibilidades, em função de substituições isomórficas nos sítios tetraédricos (freqüentemente ocupados por Si^{4+} podendo ser substituído por Al^{3+} e ocasionalmente Fe^{3+}) e nos sítios octaédricos (geralmente Al^{3+} ou Mg^{2+} podendo ser substituído por Fe^{2+} ou Fe^{3+} e ocasionalmente por qualquer elemento de transição, exceto Sc, e Li^+) (Moore e Reynolds, 1989), muitas bentonitas de interesse econômico são empiricamente classificadas por suas propriedades coloidais e reológicas, ao invés, da composição química e mineralógica. E o motivo está na complexidade de entender precisamente as relações entre a química e a estrutura cristalina da(s) esmectita(s) que compõe(m) cada argila. Sabe-se que o Na^+ é o cátion interlamelar que confere grande parte das propriedades coloidais mais esperadas em uma bentonita. Porém, as Na-bentonitas são raras e pouquíssimos países no mundo possuem esse tipo especial. Por outro lado, processos de ativação sódica como a simples mistura de uma solução de Na_2CO_3 (2 a 4 %) com a bentonita não sódica têm viabilizado outros tipos, em sua maioria as cálcicas, mostrando que tratamentos químicos simples

melhoram as propriedades de argilas bentoníticas usualmente consideradas sem aplicação. Nesse trabalho, buscou-se determinar o tipo catiônico da bentonita Formosa, como ponto de partida para as futuras pesquisas de aplicação desse material.

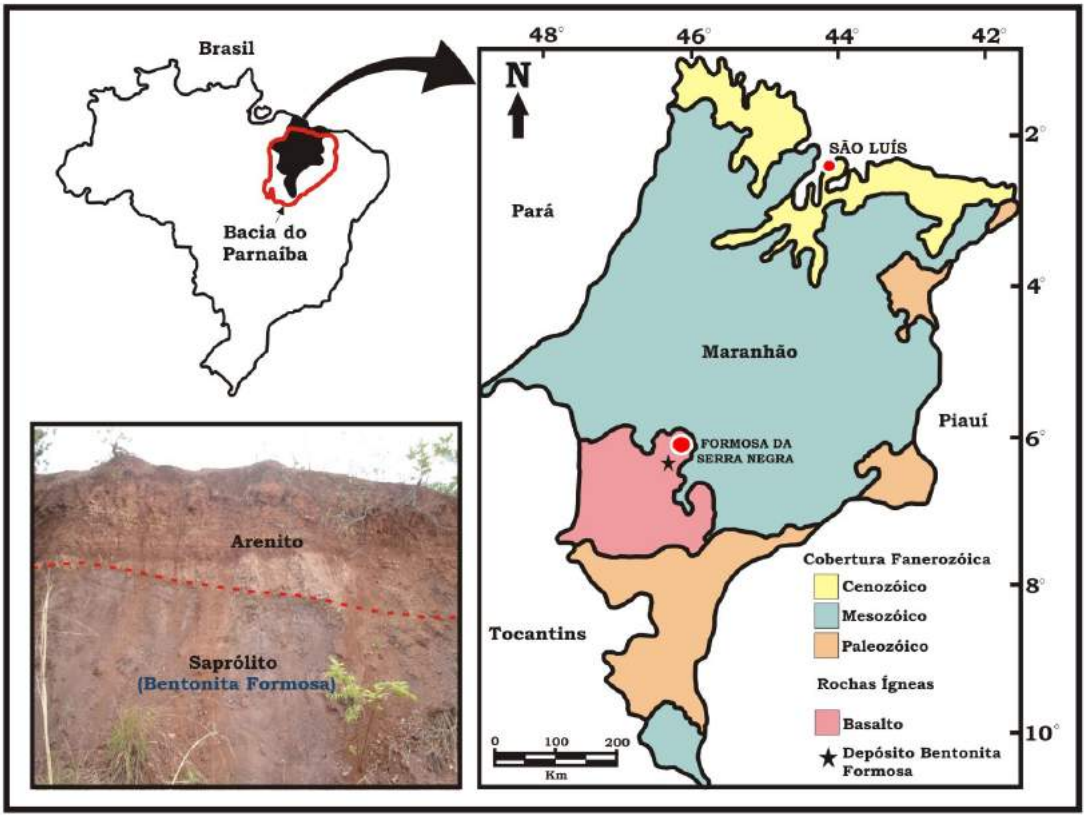


Figura 1. Mapa de localização e perfil do depósito Formosa.

2. Materiais e Métodos

A argila investigada trata-se de uma bentonita recentemente descrita e caracterizada por Paz (2010), que a batizou de Bentonita Formosa, nome que faz menção ao seu lugar de ocorrência. Uma amostra representativa foi preparada a partir de amostragem composta que gerou: a amostra total e a fração argila (Ø < 2 μm).

As amostras foram submetidas à caracterização pelas seguintes técnicas experimentais:

Fluorescência de Raios-X (FRX), por um espectrômetro WDS modelo Axios-Minerals da PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh), máximo nível de potência 2,4 KW e amostra preparada no modo de disco fundido (1 g de amostra para 8 g de metaborato de lítio). Difração de Raios-X (DRX), por um difratômetro modelo X´PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ/θ), tubo de raios-X

cerâmico, anodo de Cu (Kα1=1,540598 Å) com filtro Kβ de níquel. E Capacidade de Troca Catiônica (CTC), pelo método do acetato de amônio (Salerno and Mendioroz, 2002) para determinar a CTC parcial (troca individual de Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} e Ca^{2+}) e total, com concentrações iônicas medidas em um espectrômetro de absorção atômicas modelo 3300 da Perkin Elmer.

3. Resultados e Discussão

Foi identificado por difratometria de raios-X na amostra total, presença dominante de esmectita-montmorillonita (1,53; 0,447 e 0,149 nm) e traços de K-feldspato (0,423; 0,379 e 0,333 nm), hematita (0,270; 0,251 e 0,184 nm) e caulinita (0,72 nm). E com a análise da fração argila no modo desorientado, no intervalo de 60 a 64º em 2θ, identificou-se à distância 0,1495 nm referente a reflexão 060, impressão digital da montmorillonita (Fig.2).

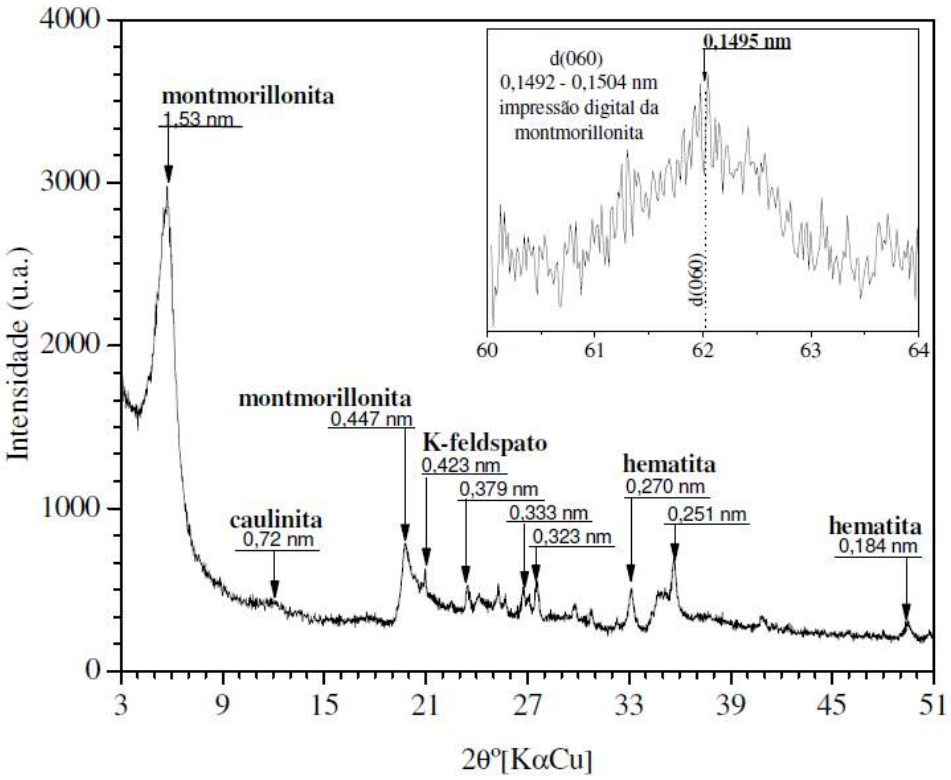


Figura 2. Difratograma da bentonita Formosa, 3-51º amostra total e 60-64º fração argila.

O resultado da composição química (Tabela 1), mostra que a fração argila contem maiores teores de SiO_2 e Al_2O_3, e menores de Fe_2O_3 e K_2O, do que a amostra total, caracterizando uma fração concentrada em montmorillonita, com menor quantidade de hematita e K-feldspato. Os teores de MgO e CaO praticamente não mudam.

Tabela 1 – Composição Química da Bentonita Formosa (wt.%)

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	P.F.
Total	48,13	17,40	14,08	3,63	0,27	1,59	-	0,17	1,49	0,05	13,08
Fração					0,29				0,47	-	12,7
argila	51,65	21,58	8,51	3,87		0,90	-	-			

- = abaixo do limite de detecção e P.F. = Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 ºC, após secagem a 105 ºC.

Com o resultado da CTC parcial e total (Tabela 2), pode-se constatar que: Mg^{2+} é o cátion trocável majoritário, em pH ~ 7, mesmo com seletividade do Ca^{2+} > Mg^{2+}, o que implica em uma bentonita magnesiana. Além disso, esse resultado mostra que grande parte do magnésio quantificado na química total está como cátion compensador de carga e não nos sítios octaédricos, o que confirma seu caráter dioctaédrico já apontado no resultado de DRX.

Tabela 2 – Capacidade de Troca Catiônica parcial e total (fração argila)

meq/ 100 g de argila				
Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+	CTC*
60,19	9,88	1,41	3,35	74,83

* calculada pela soma Mg^{2+} + Ca^{2+} + K^+ + Na^+

4. Conclusão

A composição química e CTC revelaram tratar-se de uma Mg-bentonita, característica química que certamente implicará no(s) destino(s) de seu(s) melhor(es) uso(s). Segundo a literatura é um tipo adequado para aplicações dessecantes.

Referências

S. P. A. Paz, R. S. Angélica, Caracterização mineralógica de basaltos intemperizados da Formação Mosquito (MA) e possibilidades de uso como bentonita, XI Simpósio de Geologia da Amazônia, Manaus, AM (2009).

S. P. A. Paz, Caracterização Química, Mineralógica e Aplicações Potenciais da bentonita associada a basaltos intemperizados da Formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. Belém: Universidade Federal do Pará. Instituto de Geociências. 126p.2010. (Dissertação de Mestrado).

D. M. Moore, Jr. R. C. Reynolds, X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals. Oxford: Oxford University Press, 332 p, 1989.

P. Salerno, S. Mendioroz, Applied Clay Science 22 (2002) 115.

ARGILOMINERAIS EM SOLOS ÁCIDOS SULFATADOS DO LITORAL SUL DO ESTADO DA PARAÍBA.

Valdomiro Severino de SOUZA-JÚNIOR[(1)], Marcelo Metri CORRÊA[(2)]; Mateus Rosas RIBEIRO[(3)], Suzana Kelly Gomes de MENDONÇA[(4)], Juliet Emília Santos de SOUSA[(5)], Xose Lois Otero Pérez[(6)]

1– Professor Adjunto - Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) – valdomiro@depa.ufrpe.br, marcelometri@yahoo.com; 3- Professor Associado - Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) – mrosas@depa.ufrpe.br; 4– Enga. Agra. - Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) – magarural@yahoo.com.br; 5- Aluna de graduação – Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) – juli.emily9@hotmail.com; 6- Professor – Universidade de Santiago de Compostela – Espanha - xl.otero@usc.es

Resumo

Estudos de mineralogia de solos ácidos sulfatados são escassos no Brasil. Assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de caracterizar a composição mineralógica da fração argila de solos ácidos sulfatados no litoral sul do Estado da Paraíba, dando ênfase aos filossilicatos. Foram coletados 2 horizontes pedogenéticos de 3 perfis de Gleissolos. A fração argila foi submetida às análises mineralógicas por difração de raios X, empregando também o teste de Greene Kelly. A fração argila é composta de caulinita e esmectita (montmorilonita), além de ilita, quartzo e gibbsita. As condições hidromórficas dos solos estudados condicionam a ocorrência de montmorilonita e o predomínio da caulinita está relacionado com os processos erosivos de solos desenvolvidos sobre a Formação Barreiras das áreas adjacentes.

Palavras-Chave: DRX, Solos hidromórficos, Esmectitas, Caulinita, teste de Greene Kelly.

Abstract

Mineralogical studies of acid sulfate soisl are rare in Brazil. Thus, the aim this study was to characterize the mineralogical composition of clay fraction of acid sulfate soil in south coast of Paraíba State, with emphasis to phylossilicates. Two pedogenetics horizons were collected from 3 profile of hydromorphic soil. The samples were submitted to mineralogical analysis by X rays diffraction, also using the Greene Kelly test. The minerals identified were smectite (montmorilonite) and kaolinite, and also illite, quartz and gibbsite. The hydromorphics conditions have conditioned the occurrence of montmorilonita and the predominance of kaolinite is related with erosive processes from adjacent areas on the Barreiras Formation.

Keywords: XRD, hydromorphics soils, smectites, kaolinite, Greene Kelly test.

1. Introdução

Os trabalhos com Solos Ácidos Sulfatados (SAS) no Brasil são escassos, especialmente sobre mineralogia. Um dos poucos estudos foi realizado com solos ácidos sulfatados (tiomórficos) de ambientes costeiros do litoral paulista, não havendo trabalhos publicados desta natureza na região nordeste. No estudo ao longo da costa paulista foi identificada assembléia mineralógica formada caulinita, esmectita (especialmente nontronita) além de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Souza-Júnior et al., 2008, 2010).

A presença de filossilicatos nesses solos, principalmente os minerais esmectíticos, nos permite compreender suas condições físico-químicas, auxiliando na compreensão dos processos pedogenéticos predominantes (Velde e Church, 1999), bem como nas relações desses minerais com metais ou outros poluentes que ocorram no solo.

Ao considerar que em áreas de planícies estuarinas, onde é possível a ocorrência de solos ácidos, a composição mineralógica dos solos é formada por minerais oriundos das terras adjacentes e de minerais neoformados, principalmente esmectita. Assim, este estudo foi realizado com o objetivo de caracterizar a composição mineralógica da fração argila de

solos da planície de inundação do rio Camocim na região estuarina do município de Caaporã, litoral sul do Estado da Paraíba, dando ênfase aos filossilicatos.

2. Geologia

A área onde em estudo é formada a partir de materiais recentes do Quaternário, caracterizados por sedimentos aluviais e depósitos orgânicos da planície de inundação do referido rio e sedimentos marinhos depositados durante as últimas transgressões marinhas ocorridas ao longo do Quaternário (Bittencourt et al., 1983). Também há contribuição de materiais transportados das áreas adjacentes, cujos solos são formados a partir de sedimentos areno argilosos da Formação Barreiras.

3. Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido em áreas de Gleissolos da planície estuarina do rio Camocim, no município de Caaporã, no litoral sul do Estado da Paraíba, sendo selecionados 3 perfis de Gleissolos (Háplicos e Tiomórficos), coletando as amostras de 2 horizontes por perfil, sendo 1 do horizonte superficial e outro do horizontes mais profundo.

As análises mineralógicas foram realizadas por difratometria de raios X (DRX) na fração argila das amostras coletadas. As amostras de argila foram saturadas com KCl (temperatura ambiente e aquecidas a 550°C) e saturadas por $MgCl_2$, com posterior solvatação com glicerol. Para a caracterização de minerais esmectíticos foi empregado o teste de Greene-Kelly, cujo procedimento detalhado encontra-se em (Lim & Jackson, 1986). Os critérios empregados para interpretação dos difratogramas e na identificação dos minerais foram baseados no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração conforme, Brown e Brindley (1980).

4. Resultados e Discussão

Os resultados encontram-se nas figuras de 1 a 3. Foi identificado principalmente caulinita, esmectita (montmorilonita) e ilita, além de quartzo e gibbsita.

Caulinita e ilita nesses solos estão associadas, basicamente ao material transportado das áreas adjacentes, sendo a origem da caulinita relacionada aos sedimentos da Formação Barreiras, e a ilita aos sedimentos trazidos pelo rio Camocim de áreas de ortognaisse. As esmectitas provavelmente têm sua origem a processos autigênicos, condicionados pela drenagem deficiente ao longo desses perfis de solos, favorecendo a re-precipitação dos íons e formando esmectitas.

Os constituintes mineralógicos identificados neste estudo foram semelhantes a outros solos ácidos sulfatados (SOUZA Júnior et al., 2008). As condições hidromórficas predominantes nestes ambientes condicionam o acúmulo de silício, alumínio e metais

alcalinos e alcalinos terrosos na solução (Si, Al, Mg, Ca, K), permitindo o processo de bissialitização, formando minerais esmectíticos (Chamley, 1989).

Ao analisar os resultados obtidos com o Teste de Greene-Kelly (figuras 1c, 2c e 3c), observou-se que a montmorilonita é o mineral esmectíticos predominante nos solos estudados, diferente do que foi observado ao longo do litoral paulista, onde havia predomínio de esmectita férrica (Souza-Júnior et al., 2010).

5. Considerações finais

As condições hidromórficas dos solos estudados, a despeito dos processos envolvidos na geoquímica do ferro e enxofre comum a solos ácidos sulfatados, condicionam a ocorrência de montmorilonita nos solos estudados. O predomínio da caulinita na composição mineralógica da fração argila está relacionado aos processos erosivos de solos de áreas adjacentes e desenvolvido sobre a Formação Barreiras.

6. Referências

Souza-Júnior, Valdomiro Severino; Vidal-Torrado, Pablo; Garcia-González, Maria Teresa; Macías, Felipe; Otero, Xosé Luis. Smectite in mangrove soils of the State of São Paulo, Brazil. 2010. Scientia Agricola, 67:1, p.47-52.

Souza-Júnior, Valdomiro Severino; Vidal-Torrado, Pablo; Garcia-González, Maria Teresa; Otero, Xosé Luis; Macías, Felipe. Soil Mineralogy of Mangrove Forests from the State of São Paulo, Southeastern Brazil. 2008. Soil Science Society of America Journal. 72:3, p.848-857.

Velde, B. e Church, T. Rapid clay transformations in Delaware salt marshes. Applied Geochemistry, Oxford, v. 14, p. 559-568, 1999.

Chamley, H.. Clay sedimentology. Giessen: Springer-Verlag, 1989. 623p.

Brown, G. e Brindley, G.W. X-ray Diffraction Procedures for clay mineral Identification. In: Brindley, G.W; Brown, G. London: Mineralogical Society, 1980 chapter 5, p. 305-360.

Bittencourt, A. C. S. P.; Martin, L.; Dominguez, J. M. L. & Ferreira, Y. de A. Evolução paleogeográfica quaternária da costa do estado de Sergipe e da costa sul do estado de Alagoas. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, nº 2, p. 93-97, 1983.

Lim, C.H. e Jackson, M.L. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. Clays and Clay Minerals, v. 34 (3), p. 346-352, 1986.

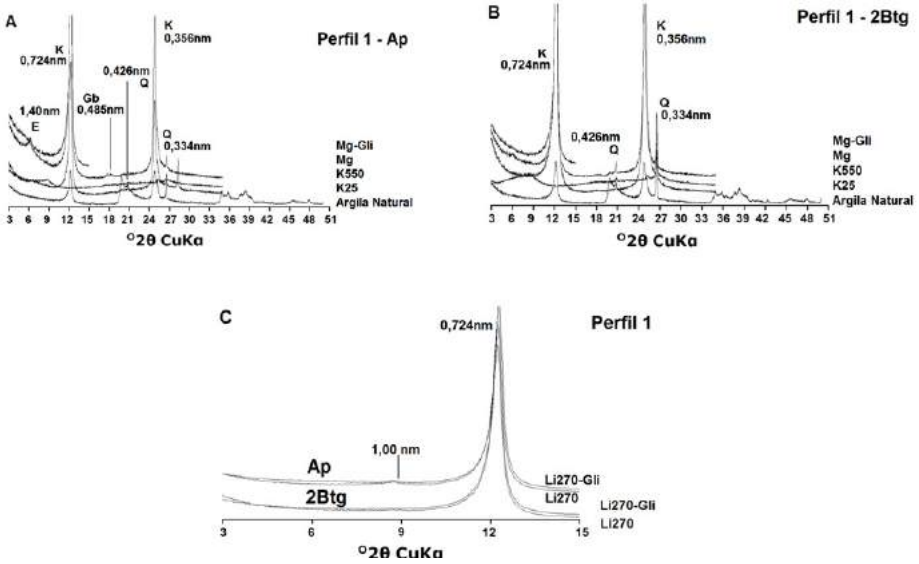


Figura 1. DRX da fração argila do perfil 1. (A) – Horizonte superficial; (B) – Horizonte subsuperficial; (C) Teste de Greene Kelly em ambos os horizontes. E- esmectita; K- caulinita; Gb- gibbsita; Q- quartzo

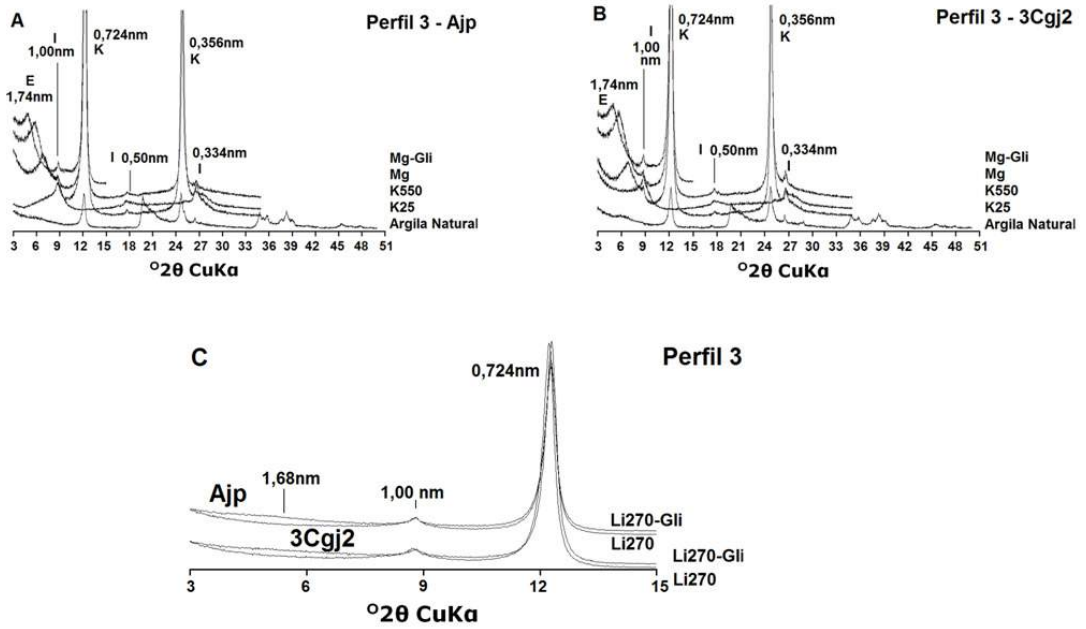


Figura 2. DRX da fração argila do perfil 2. (A) – Horizonte superficial; (B) – Horizonte subsuperficial; (C) Teste de Greene Kelly em ambos os horizontes. E- esmectita; K- caulinita; I- ilita; Q- quartzo.

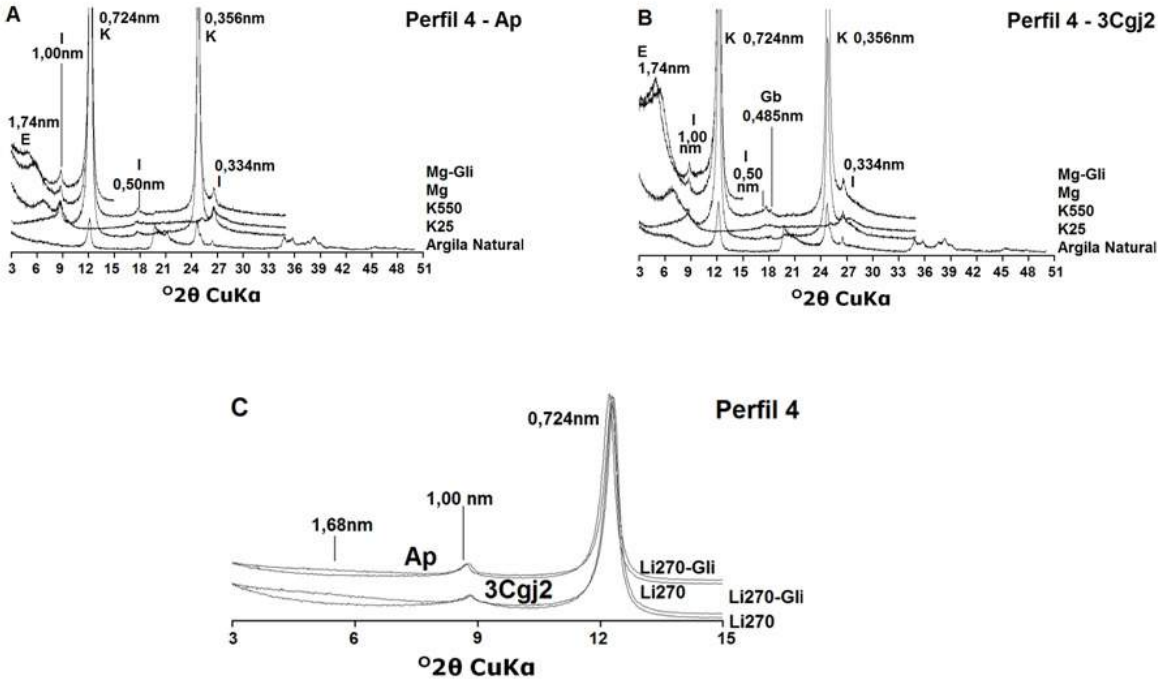


Figura 3. DRX da fração argila do perfil 3. (A) – Horizonte superficial; (B) – Horizonte subsuperficial; (C) Teste de Greene Kelly em ambos os horizontes. E- esmectita; K- caulinita; I- ilita; Q- quartzo.

MINERALOGIA DA FRAÇÃO DA ARGILA DE NEOSSOLOS REGOLÍTICOS DA REGIÃO SEMI-ÁRIDA DO ESTADO DE PERNAMBUCO

Valdomiro Severino de SOUZA-JÚNIOR[(1)], Jean Cheyson Barros dos SANTOS[(2)], Maria da Conceição de ALMEIDA[(3)], Marcelo Metri CÔRREA[(1)], Juliet Emília Santos de SOUSA[(4)], Laércio Vieira de Melo Wanderley NEVES[(4)]

1- Prof. – Universidade Federal Rural de Pernambuco – valdomiro@depa.ufrpe.br, marycalmeida@yahoo.com.br; 2- Engº. Agrº. – Universidade Federal Rural de Pernambuco - jeancheyson@yahoo.com.br; 3- Doutoranda Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo - Universidade Federal Rural de Pernambuco – 4- Graduandos em Agronomia - Universidade Federal Rural de Pernambuco - juli.emily9@hotmail.com e agroneves1@hotmail.com.

Resumo
Os Neossolos Regolíticos são um dos principais solos que ocorrem na região semi-árida de Pernambuco. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar a assembléia mineralógica de Neossolos Regolíticos ao longo da região semi-árida do Estado de Pernambuco. Para tanto, foram avaliados cinco perfis de Neossolos Regolíticos distribuídos ao longo da mesorregiões do agreste e sertão. As análises mineralógicas foram realizadas por difração de raios X (DRX). A fração argila dos solos estudados tem constituição mineralógica essencialmente caulinítica, com presença de ilita, quartzo e feldspatos, e ocorrendo, em condições específicas, a esmectita. As distintas condições fisiografias ao longo do estado de Pernambuco não foram suficientes para promover diferenças nos processos pedogenéticos, e consequentemente na constituição mineralógica entre os solos estudados, exceto em P2, onde o relevo apresenta-se com o fator condicionante para a ocorrência do processo de bissialitização.
Palavras-Chave: Processos pedogenéticos, Caulinita, Esmectita

Abstract
The Psamments is the main soil in semiarid region in Pernambuco State. The aim this study was to characterize the mineralogical assembly of clay fraction of Psamments in semiarid region in Pernambuco State. The mineralogical analyses had been carried out by X rays diffraction. Kaolinite was the main minerals identified, with presence of illite, quartz and feldspars, and smectite locally. The distinct physiographic conditions around the State had not been enough to promote differences on the pedogenetics process between the soils studied, except was the smectite occurring in geomorphological specific condition.
Key-words: kaolinite, smectite, pedogenetics process.

1. Introdução

Neossolos são solos pouco desenvolvidos e geralmente pouco profundos, em vias de formação devido à reduzida atuação dos processos pedogenéticos (Pedron, 2007).

Os Neossolos Regolíticos são pouco evoluídos e pouco profundos, apresentando como características a presença de minerais facilmente alteráveis nas frações mais grossas e minerais do tipo 2:1, em geral, nas frações mais finas (Jacomine, 1996).

A esmectita é um grupo de mineral comum em solos da região semi-árida, onde sua ocorrência normalmente está associada a um relevo propício ao acumulo de íons livres

lixiviados de áreas circundantes e ao clima bastante seco sem excedente hídrico o que desfavorece a perda de sílica (Borchardt, 1989).

A caulinita é o mineral que ocorre de forma generalizada em solos brasileiros (Kämpf e Curi, 2003), e normalmente sua ocorrência está associada a solos bem desenvolvidos pedogeneticamente. No entanto, é comum em solos da região semi-árida brasileira a presença de caulinita, inclusive em solos desenvolvidos de rochas cristalinas.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar a composição mineralógica da fração argila de Neossolos Regolíticos ao longo da região semi-árida do estado de Pernambuco, de forma a contribuir para o entendimento de distintos processos pedogenéticos recorrentes nesta região.

2. Geologia

Parte da área estuda está inserida, geologicamente, na Província Borborema, constituída pelos litotipos Leucogranitoides contendo Biotita e Muscovita, Biotita gnaisse e Quartzo-Feldspato, neste contexto estão os municípios de São Caetano, São João, Caetés e Lagoa do Ouro nas mesorregiões do agreste central e meridional do estado de Pernambuco. Quanto ao município de Parnamirim, está localizado na mesorregião do sertão central e é litologicamente formado por Biotita leuco-granito/granodionito, CPRM (2005).

3. Materiais e Métodos

Foram avaliados cinco perfis de Neossolos Regolíticos, de acordo com as localizações a seguir, cujo contexto geológico foi descrito acima: São Caetano (P1), Lagoa do Ouro (P2), Caetés (P3), São João (P4) e Parnamirim (P5), englobando as mesorregiões do agreste e sertão no semi-árido pernambucano. Foram coletadas amostras deformadas de horizontes ou camadas nas porções superiores, médias e inferiores dos cinco perfis dos solos, em seguida as amostras foram submetidas as análises mineralógicas por difração de raios X (DRX), com amostras pulverizadas ou em lâminas com agregados orientados, após eliminação de óxidos livre de ferro, submetidas a saturação com K a análise a 25oC e 550oC, também foram saturadas com Mg e posteriormente solvatadas com glicerol Jackson (1975). As análises de DRX foram realizadas em difratamentro sob a tensão de 40 kv e corrente de 20 mA com radiação de Cu Kα no modo passo continuo, com monocromador de grafite acoplado, com varredura entre 3 e 70 º2θ para argila natural e 3 a 35 º2θ o para as lâminas, em todos os caso com velocidade de registro de 1,5^{o} 2θ min^{-1}.

4. Resultados e Discussão

De acordo com os dados obtidos a assembléia mineralógica da fração argila de todos os

perfis estudados (Figura 1) é constituída principalmente por caulinita, ilita, quartzo e feldspatos. Em P2 (Lagoa do Ouro) foi observado a presença talco e minerais esmectíticos.

O fato de a caulinita ser o principal constituinte mineral da fração argila de solos com incipiente desenvolvimento pedogenético e originários de rochas cristalinas (granitóides e gnaisses), provavelmente se deve a neogênese deste mineral a partir da intemperização direta de feldspatos, encontrados em elevadas quantidades em todos os solos estudados, além de micas que também estão amplamente presentes como constituintes desses solos. Este processo de alteração é discutido por Mota et al (2007).

De acordo com os DRX obtidos foi possível observar a presença de esmectitas, que em ambiente de solos pode ocorrer montmorilonita, beidelita e nontronita. A ocorrência destes minerais apenas neste perfil se deve as condições do relevo local. O perfil do solo está localizado numa posição de sopé, onde receba fluxo da drenagem das áreas circundantes e também apresenta as condições de drenagem mais impedida. Estes fatores favore o acúmulo de sílica, bem com outros cátions (Mg, Ca, além de Al e Fe) que estão associados a formação de minerais esmectíticos (Chamley, 1989).

5. Considerações Finais

Neossolos Regolíticos estudados apresentam constituição essencialmente caulinítica, indicando que o processo de monossialitização é importante na formação de solos na região semi-árida do nordeste brasileiro, a despeito do conceito generalizado que estes solos estão essencialmente submetidos a processos de bissialitização.

6. Referências

Borchardt, G. Smectitas. In: DIXON, J.B.& WEED, S.B., eds. Minerals in soils environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-718.

Chamley, H. 1989. Clay Sedimentology. Springer, Berlin, Germany.

Pedron, F. de A., Mineralogia, Morfologia e Classificação de Saprolitos e Neossolos Derivados de Rochas Vulcânicas no Rio Grande do Sul. 2007, 160p . (Tese de Doutorado), Santa Maria, RS.

Jacomine, P. K. T., O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa: SBCS; UFV, 1996. p.95-133.

Jacskon, M. L. Soil chemical analysis: advance Course. 29. ed. Madison, 1975. 895 p.

Kämpf, N. e Curi, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: Curi, N.; Marques, J.J.; Guilherme, L.R.G.; Lima, J.M.; Lopes, A.S. e AlvareZ V., V.H., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.1-54

Mota, J.C.A.; Assis Júnior, R. N.; Amaro Filho, J.; Romero, R.E.; Mota, F.O.B.; Libardi, P.L. Atributos mineralógicos de três solos explorados com a cultura do melão na Chapada do Apodi – RN. Rev. Bras. Ci. Solo vol.31 no.3 Viçosa May./June 2007.

CPRM;2005 Altlas Digital dos Recrursos hídricos Subterrâneos de Pernambuco, http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=36&infoid=325. Acesso em 10 de maio de 2011.

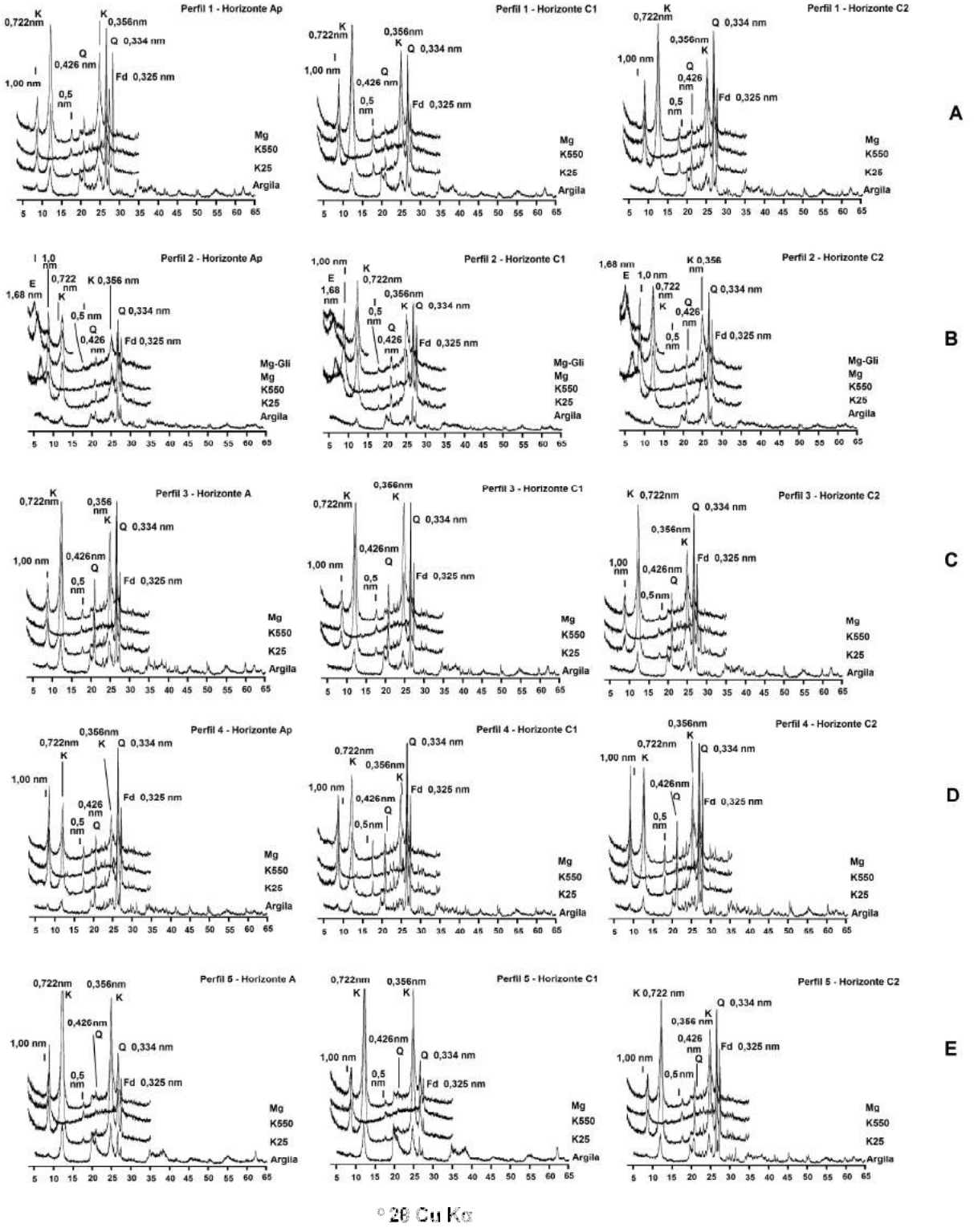


Figura 1. DRX da fração argila dos perfis de São Caetano (A); Lagoa do Ouro (B); Caetés (C); São João (D) e Parnamirim (E). (Es- esmectita; Mi/Ili – mica/Ilita; Ct-caulinita; Qz-quartzo; Fd-feldspato).

Caracterização dos argilominerais portadores de níquel do depósito laterítico de Niquelândia – GO.

Eliana S. MANO[1], André S. MEXIAS[2], Arthur P. CHAVES[1], Paula de O. LOUREIRO[2]

1- Universidade de São Paulo - USP, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo- elimano@usp.br; apchaves@usp.br; 2- Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Instituto de Geociências – andre.mexias@ufrgs.br, paulageoufrgs@gmail.com

Resumo
Este trabalho apresenta o resultado obtido de estudos mineralógicos preliminares dos argilominerais presentes no depósito de níquel laterítico de Niquelândia–GO. Ele serve como base de um estudo mais detalhado que tem por objetivo, além da identificação dos argilominerais presentes, determinar os fatores que levaram às altas concentrações de níquel nestes argilominerais, além de otimizar os processos de beneficiamento mineral, visando a aumentar a recuperação final do níquel. São descritos os métodos usuais para a determinação dos argilominerais que compõem o minério, tais como análises químicas, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Dos argilominerais identificados, as esmectitas são as que apresentam maiores conteúdos de níquel, sendo identificadas pelo menos duas espécies, uma com maior teor de ferro e outra contendo níquel. Verificou-se que no minério oxidado o níquel associa-se à goethita e que uma parcela está associada à caulinita nos gabros. Como estudos posteriores, deverão ser averiguados a existência de sepiolita, com teores significativos de níquel.

Palavras-chave: níquel laterítico, argilominerais, esmectitas, Niquelândia

Abstract
Initial mineralogical studies were performed on clay minerals from the lateritic deposit of Niquelândia – GO, Brazil. These studies will be followed by the identification of clayminerals that are associated to the nickel element. Nickel recovery efficiency, during the leaching process, could be associated to the nickel's location inside these clay minerals. A proper understanding of the clays structure and nickel location in it, can improve nickel's recovery in the leaching process. Usual methods as chemical analysis, X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used in order to identify the clayminerals that composed the "silicified" ore. Nickel amounts are specially associated to smectites. XRD analysis and SEM identified two types of them, the first one with high amounts of nickel and the second one with significant quantities of iron. Goethite and kaolinite have nickel associated to them in "oxidized" ore. New investigation works will be developed to check the presence of sepiolite associated to the smectites.

Keywords: lateritic nickel ore, clay minerals, smectites, Niquelândia

1. Introdução

Niquelândia é considerada um dos maiores depósitos de níquel laterítico do mundo. Trata-se de um depósito máfico/ultramáfico intercalado, composto por sequências de dunitos, peridotitos e piroxenitos que, expostos à ação intempérica, originaram óxidos/hidróxidos de ferro e níquel e argilominerais.Os teores de níquel no minério oxidado podem atingir 1%, enquanto que no minério silicatado varia de 1 a 10%, podendo chegar, localmente, a valores acima de 10%.

Especula-se que as concentrações de níquel relacionam-se com o aporte lateral deste elemento, que tem origem na olivina dos dunitos e peridotitos que se localizam a montante do depósito. Através de controle estrutural, falhas e fraturas preenchidas por calcedônia, que formaram barreiras naturais e impediram a dispersão do níquel, este pôde se concentrar em argilominerais como serpentinas e especialmente esmectitas, originadas da alteração de dunitos e piroxenitos.

2. Localização da área de estudo e contexto geológico

O depósito de Niquelândia (Mineração Votorantim Níquel Metais – VNM) está localizado na região norte do Estado de Goiás, Brasil, cerca de 23 km ao norte da cidade de Niquelândia. O depósito situa-se na zona ultrabásica do Complexo Máfico-Ultramáfico de Niquelândia também conhecido como Complexo ou Província Tocantins (Pedroso & Schmaltz, 1986). A reserva é calculada em cerca de 60Mt com teor médio de 1,45% Ni. Além de níquel, ocorrem subordinadamente cobalto e cobre.

3. Materiais, Métodos e Resultados Obtidos

Foram realizadas análises químicas nos laboratórios da Votorantim Metais Níquel (Niquelândia) em 12 amostras coletadas por todo o depósito, usando-se como técnica a espectrometria de absorção atômica.

Também foram feitas análises de difratometria de raios-X (DRX), visando a identificação preliminar dos minerais presentes. A Tabela 1 apresenta os dados de química e os minerais identificados na DRX.

As análises químicas verificaram que os gabros contêm Ni abaixo de 1%, sendo que são essencialmente compostos por goethita e alguma cromita, hematita e caulinita. Destaca-se que quanto maior o conteúdo de caulinita, maior o teor de Ni, o que sugere que uma parcela significativa deste elemento esteja associada a este mineral. Nos minérios oxidados, os teores de Ni são ligeiramente superiores aos dos gabros, atingindo em alguns casos, um pouco mais de 1%. Quanto aos minérios sillicatados, ele é bastante variável, desde 2% até 23% de NiO. São constituídos essencialmente por esmectitas e em alguns casos, por serpentinas e cloritas.

Tabela 1 - Resultados de análise química (% peso) – AAS e de difratometria de raios-X.

Amostra	Análise Química (%)										DRX
	NiO	Fe_2O_3	CoO	CuO	MnO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	P. Fogo	Total	
Am 4 Gb	0,11	61,6	0,01	0,07	0,75	9,05	0,42	18,2	7,34	97,6	Goethita, cromita e caulinita
Am 10 Gb	0,08	65,2	0,01	0,04	0,62	7,09	0,17	12,5	7,66	93,4	Goethita, cromita, hematita e caulinita
Am 11 GB	0,72	32,3	0,51	0,20	2,23	20,5	0,62	28,4	10,0	95,5	Caulinita. Goethita e hematita
A 1 ON	1,17	67,9	0,07	0,08	0,63	4,73	1,95	9,51	11,3	97,4	Goethita, qtz, px
Am 05 ON	0,86	67,5	0,02	0,09	0,38	6,13	1,10	5,78	10,8	92,6	Goethita, cromita, magnetita
Am 9 OE	0,53	71,0	0,02	0,12	0,57	7,38	0,66	9,42	10,4	100,2	Goethita, cromita, caulinita
Am 01 - SN	12,1	12,7	0,17	0,51	0,32	4,65	5,05	48,0	8,04	91,6	Esmectita, px, microcl
Am 6 SNB	2,11	17,7	0,08	0,24	0,52	3,95	4,87	51,0	8,45	88,9	Esmectita (Nontronita)
Am 02 SR	23,4	5,23	0,45	0,80	0,12	2,45	7,44	39,9	6,82	86,6	Esmectita, qtz e sepiolita (?)
Am 7	8,85	6,38	0,08	0,25	0,05	13,1	22,7	34,5	13,2	99,1	Clorita, qtz e serpentina
Am 3 Gb KL	0,24	0,62	0,01	0,07	0,01	27,8	0,35	54,3	11,5	94,9	Caulinita
Am 12 SPN	0,61	7,17	0,02	0,02	0,16	0,59	36,5	37,9	13,7	96,8	Serpentina e goethita

Das amostras contendo argilominerais, foram confeccionadas lâminas orientadas para a realização de avaliações difratométricas das argilas em estado natural, calcinadas a 550^{0}C e glicoladas. Com isso, os argilominerais puderam ser identificados de forma mais conclusiva e constatou-se a presença de duas ou mais espécies de esmectitas (Figura 1). Por esta razão, foram feitas varreduras de 2θ variando de 59^0 a 63^0, de preparações de amostras contendo esmectitas desorientadas, onde foram detectadas reflexões variando de 1,51Å a 1,53Å, referentes aos picos 060 dos argilominerais estudados. Isso nos dá indicação da existência tanto de esmetitas di-octaédricas quanto tri-octaédricas, provavelmente coexistam nontronita/saponita e pimelita em uma mesma amostra (Figura 2).

Adicionalmente, foram realizados exames exploratórios por microscopia eletrônica de varredura. Inicialmente verificou-se a presença de esmectita (Figura 3) com conteúdos variáveis de Ni e Fe, sugerindo a presença de duas ou mais espécies, conforme foi constatado na DRX. Ainda, determinou-se a existência de um mineral fibroso, composto por Si, Mg e algum Al, mas com cerca de 40% de NiO.

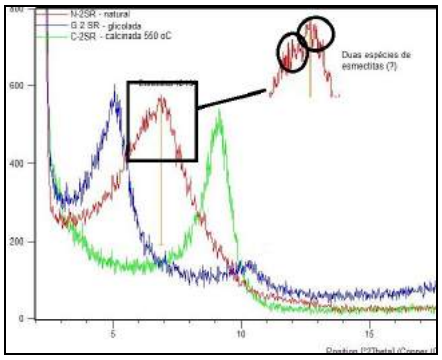


Figura 1- DRX da amostra 2SR em estado natural, calcinada e glicolada. São observadas duas espécies de esmectitas.

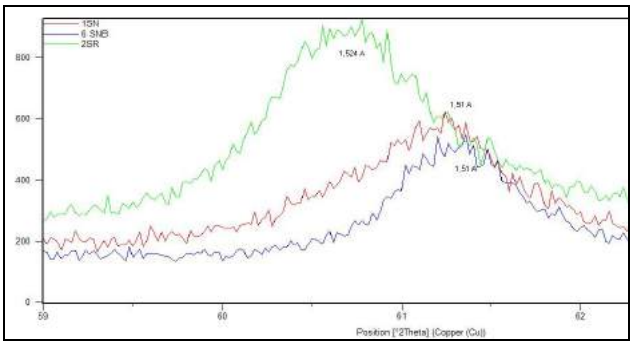


Figura 2- DRX com varredura de 2θ variando de 59^0 a 63^0. Análise da reflexão 060, que varia de 1,51Å a 1,53Å.

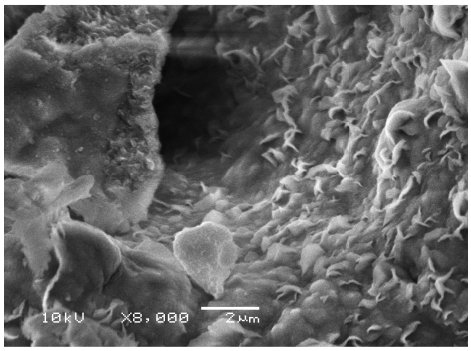


Figura 3- Imagem da amostra 2SR. MEV Jeol – SE, com 8000x de aumento. Observa-se a morfologia típica de esmectitas**.**

4. Conclusões

Em Niquelândia são reconhecidos dois principais tipos de minério: o minério oxidado e o silicatado. O primeiro é composto essencialmente por goethita, hematita e por vezes magnetita, sendo que o níquel está associado preferencialmente à goethita. Onde há a presença de caulinita, esta também contém teores de níquel.

No minério silicatado predominam argilominerais como esmectitas, cloritas, serpentinas, além de restos de piroxênios e olivinas quase que totalmente alterados. Nestes, o principal portador de níquel é a esmectita, que pode estar associada à sepiolita.

Análises de DRX indicaram a presença de esmectitas di e tri-octaédricas, uma rica em ferro e outra com teores significativos de níquel. Exames por MEV indicaram a presença de um mineral com até 40% de NiO. O aspecto morfológico deste mineral sugere a presença de sepiolita, no entanto, análises mais detalhadas precisarão ainda ser realizadas para de determinar com mais segurança a presença deste mineral.

Agradecimentos:
À FAPESP (proj. 2010/50849.4) pelo suporte financeiro.À Votorantim Metais-Níquel pelas amostras e suporte técnico e finalmente, ao Laboratório de Difratometria de raios-X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Geociências.

5. Referências Bibliográficas

CORREIA, C.T.; GIRARDI, V.A.V.; BASEI, M.A.S.; NUTMAN, A.. Cryogenian U-Pb (SHRIMP I) Zircon ages of anorthosites from the upper sequences of Niquelândia and Barro Alto Complexes, Central Brazil. Revista Brasileira de Geociências. 37 (4 – suplemento): 70-75, dezembro 2007.

CUNHA SANTOS& CASSETI; CUNHA SANTOS, M.H.M.; CASSETI, V.. Avaliação de impactos ambientais e valoração da qualidade do meio (Setor setentrional de Goianésia-Go). Boletim Goiano de Geografia. Vol. 4/5/6. N 1/2 - Janeiro/Dezembro 1984/85/86;

GIRARDI, V.A.V.; RIVALENTI, G.; SINIGOI, S.. The Petrogenesis of the Niquelandia Layered Basic-Ultrabasic Complex, Central Goiás, Brazil. Journal of Petrology. Vol. 27 (3):715-744, 1986.

OLIVEIRA, S. M. B. de. Os depósitos de Níquel Lateríticos do Brasil. Tese de livre docência. Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências. São Paulo, 1990.

PEDROSO & SCHMALTZ. PEDROSO, A.C.; W.H..Jazimentos de Níquel Laterítico de Niquelândia, Goiás. Principais Depósitos Minerais do Brasil – V.2: 307-314. 1986.

PIMENTEL et al.; PIMENTEL, M.M.; FERREIRA FILHO, C.F.; ARMSTRONG, R.A..Shrimp U-Pb and Sm-Nd ages of the Niquelândia layered complex: Meso-(1,25Ga) and Neoproterozóic (0,79 Ga) extensional events in central Brazil. Precambrian Res., 2004. 132:132-135.

ARGILOMINERAIS MODIFICADOS: REMOÇÃO DE ÍONS DE METAL TÓXICO (PB(II)) DE SISTEMAS AQUOSOS

Bruno T. FRANZIN[1]; Fernando L. FERTONANI[1], Bruno D. R. BINHARDI[1], Iêda A. PASTRE[1]
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) – Campus de São José do Rio Preto - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) – btfranzin@gmail.com, fertonan@ibilce.unesp.br, bruno.binhardi@gmail.com, pastre@ibilce.unesp.br

RESUMO
Estudou-se o comportamento térmico e espectrofotométrico dos sistemas SWY-1-8HQ-Pb(II) e SWY-1-Pb(II)-8HQ em estado sólido e em suspensão aquosa. A caracterização dos compósitos em estado sólido foi obtida por XRD e TG/DTA simultâneas. Os resultados espectrofotométricos e térmicos permitiram sugerir a: **a -** formação de complexos ternários do tipo $(\{[>Si–O]_n[Pb(II)\text{-}(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$, sobre o substrato de argila; **b -** decomposição térmica em cinco etapas com a eliminação do solvente, do dímero $[(8HQ)_2]$ e do complexo, a queima do ligante e a eliminação de água de constituição da argila; **c**- um processo endotérmico para a remoção do dímero e do complexo; **d**- um significativo aumento do espaço interlamelar observado para o compósito SWY-1-Pb(II)-8HQ.
Palavras-Chaves: *8*-hidroxiquinolina; 8HQ; argila; íon chumbo (II)

ABSTRACT
We had studied the thermal behavior and spectrophotometric of the systems: SWY1-8HQ-Pb (II) and SWY-1-Pb (II)-8HQ in solid state and in aqueous suspension. The characterization of composites in solid state was obtained by XRD and TG / DTA simultaneous. The results of spectrophotometric and thermal allowed to suggest to: a-ternary complex formation of type $(([> Si – O]_n [Pb (II) – (8HQ)_k])^{2-nk}$ on the clay substrate, b - thermal decomposition in five steps and the elimination of the solvent, the dimer $[(8HQ)_2]$ and the complex, the burning of the binder and the elimination of water content of clay, c-an endothermic process for the removal of the dimer and complex; d- a significant increase in the interlayer space observed for the composite SWY-1-Pb (II)-8HQ.
Keyword: 8-hydroxyquinoline; thermal analysis, clay; toxic metal

1. INTRODUÇÃO

Argilas são aluminossilicatos, minerais de ocorrência natural no solo e em depósitos mineralógicos, puros. Uma das propriedades a partir da qual as argilas atraem atenção é a sua capacidade de formar colóides quando dispersas em solução aquosa **[1]**. Os metais pesados são poluentes muito comuns na atualidade. Quando lançados no ambiente como resíduos industriais sua concentração aumenta consideravelmente, acarretando sua absorção pelos diferentes níveis da cadeia alimentar, o que leva a vários efeitos ecotoxicológicos. O íon chumbo, por exemplo, quando acumulado em organismos vivos, principalmente no ser humano causa retardamento mental e desencadeia uma série de processos mutagênicos. Sua fonte de contaminação principal é devido a atividades industriais, tais como descarte e reciclagem de baterias; refinamento de óleo; indústria de tintas; indústria de revestimentos metálicos e de fundição **[2]**.

Uma possibilidade para a retenção dos íons de metais pesados é o emprego de argilas. A aplicação desses argilominerais como removedores de metais vem sendo objeto de estudo devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. A argila montmorilonita tem sido empregada como adsorvente de vários cátions

de metais pesados **[3]**. Estudos envolvendo argila, SWY-1 e molécula orgânica (8HQ) **[4]** e argilas - moléculas orgânicas - íon metálico indicam que a presença do complexante potencializa o efeito de adsorção estabilizando o complexo ternário **[5]**.

2. OBJETIVO

Assim, este trabalho teve por objetivo a investigação das interações dos sistemas estruturados argila–8HQ–Pb(II) e argila–Pb(II)–8HQ em suspensão aquosa e em estado sólido para a caracterização dos sistemas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A argila SWY-1 (Wyoming – USA), da família das montimorilonitas expansíveis 2:1. Reagentes de qualidade Merck. Equipamentos: Espectrofotômetro Cary1E UV-Visível / Varian, cubetas de quartzo (1,00 cm). SDT 2960 (TG-DTG) e DSC 2910 (DSC)-TA Instruments. Cadinho de α-Al_2O_3 para TG-DTG e de alumínio com tampa perfurada para DSC. SIMENS D-5000 e uma radiação de CuKα=(1.54184 Å) para Difratometria de raios X (XRD).

Iniciou-se o estudo na região do UV-Visível do efeito pH sobre o sistema 8HQ-H_2O, a partir de alíquotas de solução aquosa de 8HQ, 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1}, em diferentes pH - adição de microvolumes de HCl (1; 0,1 e 0,01 mol L^{-1}) e NaOH (0,1 e 0,01 mol L^{-1}); Estudou-se o sistema **SWY-1-8HQ** com adição de microvolumes da solução matriz de 8HQ (1,0 x 10^{-3} mol L^{-1}) à suspensão de SWY-1 (0,11 g L^{-1} mantida sob agitação constante e temperatura ambiente por 24 h) com 3,0 ≤ C_{8HQ} ≤ 60 x10^{-6} mol L^{-1} até a saturação dos sítios ácidos da SWY-1, observada pelo aparecimento do pico referente ao dímero $(8HQ)_2$ em 240 nm; o estudo da interação **SWY-1-8HQ-Pb(II)**, concentração de 8HQ igual a 6,0 x 10^{-5} mol L^{-1}, foi feito a partir de adições de solução estoque de $Pb(NO_3)_2$, 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1}, para (1,0 ≤ $C_{Pb(II)}$ ≤ 44) x 10^{-6} mol L^{-1}. Para o preparo do sistema **SWY-1-Pb(II)-8HQ** primeiramente foi adicionado o Pb(II) e posteriormente a 8HQ. Para obtenção do branco para SWY-1-8HQ, foi adicionada à cubeta de referência a suspensão de SWY-1 e, para os sistemas contendo Pb(II), foi adicionada à cubeta de referência a suspensão do compósito SWY-1-8HQ obtida anteriormente. Nos demais estudos, utilizaram-se água destilada como branco. O compósito em estado sólido (≈ 7 mg) empregando-se as técnicas DTG e DSC, em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1} a 10°C min^{-1}) em cadinhos de alumina e de Al, respectivamente. Os compósitos foram preparados em estado sólido a partir da centrifugação de suspensões preparadas conforme descrito anteriormente. Os compósitos foram deixados em dessecadores a vácuo para a eliminação do excesso de solvente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil dos espectros obtidos na região do UV para soluções preparadas com diferentes valores de pH (Figura não apresentada) revelou a presença de picos de absorção

característicos como função do pH. Foram estudadas as faixas de pH: **1-** ácido: 1 ≤ pH ≤ 4, faixa na qual o nitrogênio situado no anel aromático encontra-se protonado (8HQ-H^+) absorvendo em 251 nm. **2-** próximo a neutralidade: pH 5 ≤ pH ≤ 7, presença preferencial do dímero ($(8\text{-HQ})_2$ - $k_{dimerização}$= 7,0 x 10^7), que absorve em 240 nm, com absortividade molar inferior a do monômero protonado. **3-** básico: 7,5 ≤ pH ≤ 12, formação dos monômeros: 8HQ (7,5 ≤ pH ≤ 10) e desprotonado $8HQ^-$ (pH ≥ 10). O pH foi então ajustado para pH 6 de modo a trabalhar-se na presença da espécie 8HQ (monômero). Com a adição de 8HQ a suspensão de argila (SWY-1), pH 6, inicialmente verifica-se um crescente aumento da intensidade do pico em 257 nm, referente ao monômero adsorvido nos sítios ácidos da SWY-1, gerando a espécie 8HQ-H^+; a partir de 3,5 x 10^{-5} mol L^{-1} de 8HQ nota-se o aparecimento e intensificação do pico em 240 nm, saturação dos sítios ácidos da superfície da SWY-1 e concomitante formação da espécie $(8HQ)_2$, sobre a superfície.

Os compósitos em suspensão foram submetidos a adição de íons Pb(II), em concentração ($C_{Pb(II)}$) crescente, no intervalo de $C_{Pb(II)}$, (0,1 ≤ $C_{Pb(II)}$ ≤ 8) x 10^{-5} mol L^{-1}, **Figura 1.** A partir da figura verifica-se o aparecimento e intensificação de dois picos em 207 e 265 nm e a concomitante atenuação da banda de absorção do $(8HQ)_2$ em 240nm, devido à redução da concentração do mesmo pela possível formação das espécies complexas $\{[>Si-O]_n\ [Pb(II)\text{-}(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$ e de $[Pb(8HQ)]^{2+}$ adsorvido na superfície. O pico em 207 nm apresenta elevado valor do coeficiente de absortividade molar (ε); o pico em 265nm, característico da interação com a 8HQ associada ao substrato apresenta baixo valor relativo de ε.

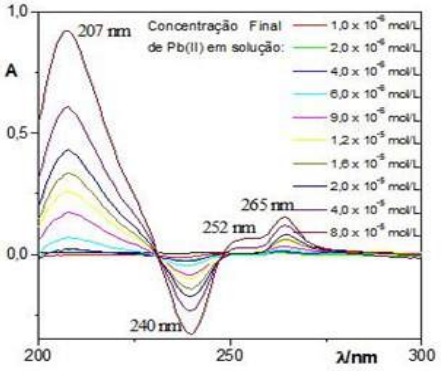


Fig. 1: Estudo do sistema 8HQ:SWY-1, com adição de íons Pb(II), pH 6, T=(25±2)ºC. a) espectro (0,1 ≤ CPb(II) ≤ 8) x10^{-5} mol L^{-1}

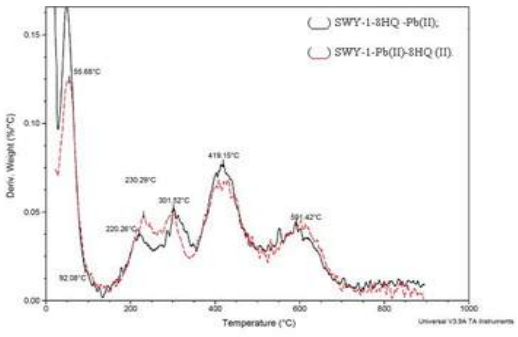


Fig. 2: Curvas DTG do compósito SWY-1-8HQ-Pb(II) e SWY-1-Pb(II)-8HQ, em estado sólido. β: 10 °C min^{-1}; fluxo de ar sintético: 50 mL min^{-1}.

Caracterizadas as espécies presentes na superfície da argila em suspensão aquosa, foram preparados os compósitos em estado sólido para a caracterização física empregando a técnica térmica (DTG e DSC) e de difratometria de raios X.

As curvas DTG, **Figura 2**, associada às curvas DSC, correspondentes (não apresentadas) permitiram sugerir o processo em cinco etapas de perda massa para ambas as preparações (): 1- eliminação do solvente (56 ºC), endotérmica; 2- sublimação da espécie

dimérica, $(8HQ)_2$, adsorvida sobre a superfície da argila (220 ºC), endotérmica **[4]**; 3- a decomposição da espécie $[Pb(8HQ)]^{2+}$-SWY-1 adsorvida sobre o substrato (300 ºC), endotérmica; 4- a decomposição térmica do complexo $\{[>Si - O]_n [Pb(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$ (419 ºC), exotérmica; 5- a decomposição térmica da 8HQ fortemente adsorvida na superfície da argila e no espaço interlamelar (590 ºC), exotérmica, concomitante com o colapso do sistema estruturado ocasionado pela remoção de água de constituição da argila. O perfil geral das curvas DTG é muito semelhante, apesar da forma de preparo do compósito o que é corroborado pelos dados de difratometria de raios X.

Na **Tabela 1** estão apresentados os dados de difratometria de raios X para os compósitos em estado sólido e para a argila e o compósito na ausência de íons Pb(II). A partir dos resultados verifica-se que o espaço interlamelar observado para o compósito 8HQ- Pb(II)-SWY-1 é muito próximo ao observado para a preparação do compósito SWY-1-8HQ na presença de excesso de 8HQ **[4]**. Tal fato permite sugerir, em comparação com os dados para o compósito Pb(II)-8HQ-SWY-1, que a presença do Pb(II), inicialmente, adicionado a matriz da argila, apresente-se formando um complexo ternário, conforme mostrado anteriormente: $\{[>Si - O]_n [Pb(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-}$.

Tabela 1: Valores de distância interlamelar (D001 / A) determinada para a argila pura e seus compostos 8-HQ binárias e ternárias.

Composto	*D*	Ä*d**
SWY-1†	12.59	–
SWY-1-8HQ$_2$ †	13.82	1.23
SWY-1-8HQ$_1$†	16.64	4.15
Pb(II)-8HQ-SWY-1	13.95	1.36
8HQ- Pb(II)-SWY-1	16.20	3.61

*Ä*d*= (*d*001 Compósito – *d*001 SWY-1); † dados retirados da referência [4]

5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitiram concluir que o melhor pH para os ensaios em meio aquoso e em suspensão compreende o intervalo (5 ≤ pH ≤ 7). As espécies presentes na superfície da argila, SWY-1, pH 6, foram o dímero $(8HQ)_2$ e o monômero protonado 8HQ-H^+. O sistema 8HQ-SWY-1 é sensível à presença do íon metálico Pb(II) com o desenvolvimento de picos de absorção em 207 e 265 nm. Os picos observados estão relacionados à formação das espécies: $[Pb(8HQ)]^{2+}$-SWY-1 e $\{[>Si - O]_n [Pb(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-}$.

6. AGRADECIMENTOS

Programa PIBIC/Unesp/CNPq; OIKOS Controle Ambiental

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

1- HUNTER, R. J. Foundations of Colloid Science. v.1, cap.1, Claredon Press, Oxford. 1987. 2- RAMPLEY, C. G.; OLGDEN, K. L. Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator: adsorption and batch extraction. Environ. Sci. Technol., v.32, n.7, p.987-993, 1998.
3- ABOLLINO O.; ACETO M.; MALANDRINO M.; et all. Adsorption of heavy metals on Na-montimorilonita. Effect of pH and organic substances. Water Reserch, v.37, p. 1619-1627, 2003.
4- PASTRE, I. A.; et all. Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 75, p. 661–669, 2004.
5- HIZAL, J., APAK, R. Modeling of cadmium(II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. Applied Clay Science, v. 32, p. 232–244, 2006.

Correlação geoquímica de tonsteins e bentonitas do Permiano da Bacia do Paraná com eventos vulcânicos da Cordilheira Andina

Norberto DANI[1], Milton L. L. FORMOSO[2], Luiz Delfino ALBARNAZ[3], Marcus V. D. REMUS[4], Margarete Wagner SIMAS[5], Nelson A. LISBOA[6], Luiz Gustavo RASERA[7], Gabriel Kolbe TEIXEIRA[8], Ana Paula de Oliveira DANI[9], Thamy Lara de SOUZA[10]

1- Instituto de Geociências (IGEO) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – norberto.dani@ufrgs.br; 2 - IGEO-UFRGS – milton.formoso@ufrgs.br; 3- UNIPAMPA - delfino.albarnaz@gmail.com; 4 - IGEO-UFRGS – marcus.remus@ufrgs.br; 5- CPRM-SUREG-Belem – margaws@terra.com.br; 6- IGEO-UFRGS – nelsonlisboa@hotmail.com; 7- IGEO-UFRGS – lgrasera@gmail.com; 8- IGEO-UFRGS – gabrielkolbe@gmail.com; 9- IGEO-UFRGS – ana.oliveiradani@gmail.com; 10 - GEO-UFRGS – thamy.lara@yahoo.com.br

Resumo

Novas idades obtidas com zircões extraídos de camadas de bentonitas e de tonsteins no SW do Rio Grande do Sul e de amostras de rocha da provável área fonte (o cinturão vulcânico Choiyoi do Paleozóico Superior, W-NW da Argentina) abriu a possibilidade de uma investigação detalhada no campo da correlação geoquímica e da proveniência. As camadas de argilitos são o produto da deposição de tefras durante o Permiano, inseridas em sequencias de rochas sedimentares da Bacia do Paraná, particularmente nas formações Rio do Rasto e Rio Bonito, que posteriormente foram transformadas em caolinita (tonsteins) ou Ca-montmorilonita (bentonita). Os tonsteins formam camadas pouco espessas dentro da sequencia de carvões da Formação Rio Bonito e estão geneticamente relacionados com a alteração de cinzas vulcânicas em condições parálicas (baixo nível de oxidação e pH ácido) favorável para a mobilidade química dos elementos. Em contraste, as cinzas vulcânicas que evoluíram para bentonitas foram depositadas em ambiente árido (baixa taxa de intemperismo químico e pH básico a neutro) com condições favoráveis para preservar a composição original da cinza. Utilizando os elementos químicos com baixa mobilidade no ambiente de alteração superficial e em processos diagenéticos (ETR, Ti, Nb, Th e especialmente Zr) observa-se uma relação de similaridade entre os argilitos e as rochas vulcânicas de mesma idade do vulcanismo Choiyoi, reforçando as evidencias da origem vulcânica da bentonita e dos tonsteins. A integração dos dados permite reforçar as afinidades entre rochas que hoje se encontram separadas por mais de mil quilômetros cogitando-se na existência de duas erupções vulcânicas do tipo “gigantes” no sudoeste do Gondwana durante o Permiano Superior. Entre estes eventos, tem-se o “Agua de Los Burros” (~265Ma), cujo material ejetado durante a erupção se constituiu no possível material fonte da bentonita e o evento “Choiyoi Inferior” (~281Ma), provável fonte primária dos tonsteins.

Palavras-chave: bentonita, tonstein, proveniências, geoquímica, argilito, Bacia do Paraná

Abstract

New zircon ages of claystone beds in bentonites and tonsteins from SW of Rio Grande do Sul and their probable counterpart (the Late Palaeozoic Choiyoi Volcanic Belt, W-NW of Argentine) allow to investigate the possibility of a detailed geochemical and provenance correlation. The claystone are considered the result of Permian tephras totally transformed to kaolinite (tonsteins) or Ca-montmorillonite (bentonite) occurring inside sedimentary rocks of Parana Basin, particularly Rio do Rasto and Rio Bonito Formation. Tonsteins are found as thin layers inside coal-bearing Rio Bonito Formation and were formed by volcanic ash alteration in paralic environment (low oxidation level and acid pH) favorable to chemical mobility of elements. In contrast, the volcanic ash that evolved to bentonite was deposited in arid environment (low rates of chemical weathering and neutral to basic pH) with favorable condition to preserve the original ash composition. Using chemical elements of low mobility in surficial alteration and diagenesis processes (REE, Ti, Nb, Th and specially Zr) it was possible to observe similar trends and reinforce the evidences of bentonite and tonstein volcanic provenance. The integration of data makes possible not only to find a link among rocks that today are separated by more than one thousand kilometers but to propose the existence of two giant volcanic eruptions in the Late Permian of the SW of Gondwana associated to “Agua de Los Burros” event (~265Ma) supposed to be the source of bentonite and to Lower Choiyoi event (~281Ma) the probable source of tonsteins.

Keywords: bentonite, tonstein, provenance, geochemistry, claystone, Parana Basin

1- Introdução:

No Permiano da Bacia do Paraná, na porção sudoeste do estado do Rio Grande do Sul, ocorrem delgadas camadas de argilitos dentro das sequencias que compõem a Formação Rio do Rasto e dos folhelhos carbonosos da Formação Rio Bonito. O contraste existente em termos de propriedades como cor, composição, distribuição e textura com o pacote de rochas em que estão inseridos têm motivado estudos que tradicionalmente sugerem uma origem vulcânica sincrônica com a sedimentação das camadas, classificando-as como tonstein quando associado com os carvões da Formação Rio Bonito e bentonita quando associada a folhelhos da Formação Rio do Rasto (Formoso et al, 1999; Calarge et al 2006). Geneticamente, a hipótese mais aceita para estes estratos é uma origem a partir da queda de cinzas vulcânicas em eventos dentro do Permiano, em especial a partir da Cordilheira Frontal Argentina, particularmente o vulcanismo Choiyoi (Ramos et al. 1986, Coutinho et al. 2005). O reconhecimento dessa origem tem sido um tema controvertido no cenário geológico do sul do Brasil, dificultado pela extensa transformação desses materiais em argilominerais do grupo da caolinita nos tonsteins ou em Ca-esmectitas nas bentonitas. As modificações impostas pelo ambiente de deposição e por transformações diagenéticas dificultam o uso de técnicas normais de estudo como a petrografia e a mineralogia, sendo que neste cenário adverso, a análise geoquímica de amostras representativas, centrado no estudo do comportamento dos elementos traços, especialmente os de baixa mobilidade em ambientes superficiais e de isótopos são importantes para determinar a possível proveniência das cinzas vulcânicas, complementando as evidências genéticas existentes. Em adição aos estudos de detalhamento mineralógico e de datação dos argilitos, o elemento motivador deste trabalho é discutir aspectos de correlação das rochas com o vulcanismo Choiyoi dentro de uma abordagem envolvendo a composição química.

2- Materiais e Métodos

Amostras de tonsteins da Mina de Candiota (RS) e de bentonitas na região de Aceguá (RS) foram analisadas com o objetivo de determinar o conteúdo dos elementos maiores, menores e terras raras por técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), espectrometria de emissão (ICP-AS) e espectrometria de massa (ICP-MS). Materiais de referência dos diversos eventos do vulcanismo Choiyoi foram retirados a partir de dados publicados por Kleiman & Japas (2009).

3- Resultados e conclusões

Datações absolutas do zircão nos produtos efusivos dos principais eventos do vulcanismo Choiyoi, quando comparados com idades similares de zircões euédricos separados do tonstein e das bentonitas, permite correlacionar os eventos do Choiyoi denominado de “Choiyoi Inferior”, com idade de 281 Ma como sendo o precursor dos tonsteins da Formação Rio Bonito (Mina Candiota) e o evento “Aguas de Los Burros”, com idade de 265 Ma como sendo o correspondente da bentonita encontrada na Formação Rio do Rasto. Os tonsteins representariam transformações de cinzas vulcânicas depositadas em ambiente parálico transicional entre o marinho e o continental (Holz et al., 2006) e fortemente redutor, com capacidade de preservar a matéria orgânica, que com o soterramento evoluíram para camadas de carvões. As bentonitas são o produto da transformação das cinzas vulcânicas num ambiente continental e com tendência à aridez. Estas duas condições ambientais, separadas no tempo, devem ser consideradas para o entendimento das diferenças no comportamento geoquímico dos elementos encontrados nestas duas sequencias. Entre os elementos químicos que apresentam uma baixa mobilidade no ambiente supergênico e diagenético, destacam-se o Zr, Ti, Hf, Nb, Sc, Th, Ta e as terras raras (REE). Inicialmente, utilizou-se como elemento de referencia o zircônio devido ao comportamento de baixa mobilidade deste em grande parte dos processos superficiais, principalmente quando se considera a estrutura estável do mineral zircão. É evidente o comportamento do Zr como um elemento residual de referência e a visualização desta propriedade é verificada quando as análises de bentonita e tonsteins são

normalizadas em relação à composição das rochas representativas geocronologicamente do vulcanismo Choiyoi. Na Fig. 1A, em que a normalização é feita em relação ao evento "Agua de Los Burros" (265 Ma), observa-se a coincidência do teor de Zr da bentonita com a linha de igual teor, discordando nesse aspecto o tonstein. Na Fig. 1B, a justaposição do Zr ocorre somente com o tonstein, discordando na bentonita, mostrando a similaridade do tonstein com o evento "Choiyoi Inferior" (281 Ma). A análise dos dados (Fig. 1A) também permite destacar a relativa manutenção do SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3 e o significativo aumento do CaO e MgO, reflexo do ambiente árido, que favoreceu inclusive a neoformação de Ca-esmectita na bentonita. Outra conseqüência seria o caráter alóctono para o acréscimo de CaO e MgO na bentonita. No tonstein, o ambiente com matéria orgânica (ácido) e redutor propiciou a acentuada mobilidade do Fe^{2+}, com manutenção da SiO_2 e do Al_2O_3, favorecendo a neoformação da caolinita. Geoquimicamente, a seção superior do vulcanismo Choiyoi (correlacionável com a bentonita) é empobrecida em Ba, P e Ti e enriquecida em Th, U, Nb e Y em relação à seção inferior do vulcanismo (Kleiman & Japas, 2009). O ambiente de formação da bentonita, preserva quase totalmente, as característica geoquímicas constatadas no vulcanismo de origem, sendo notável para os elementos Sr, Ba, Th e Ti reforçando as evidências da sua proveniência a partir de cinzas vulcânicas do evento "Agua de Los Burros" (265 Ma). Estas mesmas correlações com o vulcanismo de origem é dificultada nos tonsteins devido a complicações do ambiente redutor e ácido. A seção inferior do vulcanismo Choiyoi é predominante andesítica enquanto a seção superior é riolítica. Na Fig. 1C, observa-se novamente a manutenção desta propriedade em relação as bentonitas e tonsteins analisados, que se agrupam em campos distintos. Estudos envolvendo a distribuição das terras raras (REE) aplicam-se diretamente na estimativa da composição das cinzas vulcânicas. A menor mobilidade dos REE é observada nas figuras 1A e 1B. A razão La/Yb (Fig. 1D) se relaciona diretamente com a razão do somatório das REE leves (ΣLREE) com as terras raras pesadas (ΣHREE), sendo que razões mais elevadas nos tonsteins (intervalo entre 15 e 22) mostram a natureza mais andesítica do material originário do tonstein em relação ao da bentonita (razão La/Yb entre 3 e 8). Adicionalmente as razões encontradas nas amostras de bentonitas e de tonsteins se agrupam em campos com razões similares às encontradas no material vulcânico de origem. A análise sugerida permite estabelecer uma forte correlação geoquímica entre os produtos vulcânicos de idade similar identificados nas formações Rio Bonito e Rio do Rasto com seus prováveis materiais de origem (Vulcanismo Choiyoi).

Referencias

Calarge, L.M., Meunier, A., Lanson, B. and Formoso, M.L.L., 2006. Chemical signature of two Permian volcanic ash deposits within a bentonite bed from Melo, Uruguay. *Anais da Academina Brasileira de Ciências*, 78(**3**).

Coutinho, J.M.V. and Hachiro, J., 2005. Distribution, mineralogy, petrography, provenance and significance of Permian Ash-Carrying Deposits in the Paraná Basin. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, 5(**1**): 29-39.

Formoso, M.L.L. et al., 2000. Occurrences of bentonites in southern South America. *Proceedings of the 1st latin american clay coference*, I: 369-384.

Holz, M., Küchle, J., Philipp, R.P., Bischoff, A.P. and Arima, N., 2006. Hierarchy of tectonic control on stratigraphic signatures: base-level changes during the Early Permian in the Paraná Basin, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 22: 185-204.

Kleiman, L.E. and Jápas, M.S., 2009. The Choiyoi volcanic province at 34°S–36°S (San Rafael, Mendoza, Argentina): Implications for the Late Palaeozoic evolution of the southwestern margin of Gondwana. *Tectonophysics*, 473: 283-299.

Ramos, V.A.; Jordan, T.E.; Allmendinger, R.W.; Mpodozis, C.; Kay, J.M.; Cortes, J.M.; Palma, M. 1986. Paleozoic terranes of the central Argentine-Chilean Andes. *Tectonics*, 5(6):855-880.

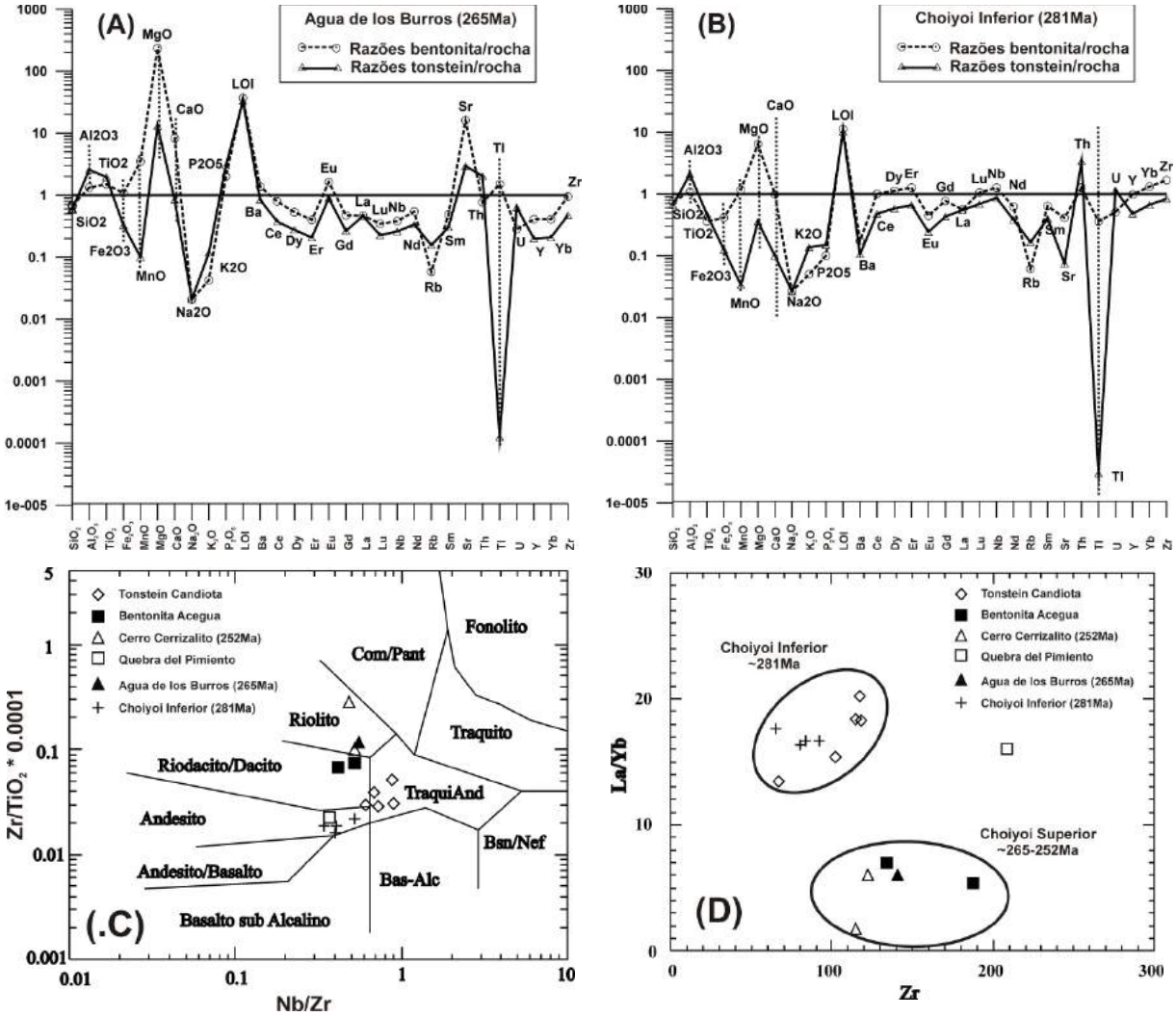


Fig. 1A – Diagrama das mobilidades relativas dos elementos químicos analisados na bentonita e no tonstein normalizado em relação ao evento Agua de Los Burros (265Ma). Notar o ajustamento do teor de Zr com a curva da bentonita. **1B** - Diagrama das mobilidades relativas dos elementos químicos analisados na bentonita e no tonstein normalizado em relação ao evento Choiyoi Inferior (281Ma). Notar o ajustamento do teor de Zr com a curva do tonstein. **1C**- Diagrama de Winchester & Floyd que correlaciona os tonsteins e bentonitas com o tipo de vulcanismo da área fonte. **1D**- Diagrama da razão La/Yb e Zr mostrando o agrupamento entre a bentonita e o tonstein com a rocha fonte.

Avaliação cinética do processo de desidroxilação de caulinita contendo ferro em substituição isomórfica da região de Campos Sales - CE

Marília de A. OLIVEIRA[1], Irani C. MATTOS[1], José de A. NOGUEIRA NETO[1], Regina C. M. de PAULA[2], Jardel C. ROLIM[2], Lindomar R.D. da SILVA[2]

1- Universidade Federal do Ceará(UFC) – Departamento de Geologia – mariliaaoliveira@yahoo.com.br, Irani.mattos@ufc.br, nogueira@ufc.br; 2– Universidade Federal do Ceará (UFC) – Departamento de Química – rpaula@dqoi.ufc.br, jacarolim@yahoo.com.br, Lindomar@dqoi.ufc.br

Resumo
A caulinita extraída de caulins vermelhos que ocorre na porção norte do município de Campos Sales situado ao Sudoeste do estado do Ceará, na região Nordeste do Brasil foi obtida pelo método de sedimentação baseado na lei de Stokes. A análise termogravimétrica mostrou que o processo de desidroxilação que resulta da saída de hidroxilas coordenadas ao alumínio e ao ferro substitucional apresentou energia de ativação (Ea) média de 100 kJ/mol, enquanto que o mesmo processo em uma caulinata branca (não contendo ferro) foi encontrada uma Ea de 92 kJ/mol. As curvas de TGA da caulinita vermelha mostraram a presença de FeO(OH) (goetita) em 350 °C, como também a desidroxilação do alumínio e do ferro octaedro, passando para uma simetria tetraédrica em aproximadamente 500 °C.
Palavras-chave: caulinita, análise termogravimétrica, energia de ativação

Abstract
Red kaolinite extracted from Campos Sales located at Northeast of Brazil was obtained by sedimentation method according to the Stokes equation. Thermogravimetric analysis showed that the dehydroxylation process resulting output coordinated hydroxyls in the aluminum and iron substitutional had average activation energy (Ea) of 100 kJ / mol, while same process at white kaolinite (without iron) was 92 kJ/mol. Red kaolinite TGA curves showed the presence of FeO (OH) (goethite) at 350°C as well as dehydroxylation of aluminum octahedron, becoming in a tetrahedral symmetry at approximately 500 ° C.
Keywords: kaolinite, thermal analysis, activation energy

1. Introdução

Caulim é um minério formado por silicatos hidratados de alumínio, de coloração branca e funde a 1800°C. Seu principal constituinte corresponde ao filossilicato caulinita pertencente ao subgrupo dos argilominerais. A caulinita é um dos mais importantes desses minerais em aplicações industriais diversas, apresenta composição química teórica com 39,5% de Al_2O_3, 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O. Sua estrutura é formada pelo empilhamento regular (1:1) de folhas de tetraedros de SiO_4 intercaladas com folhas de octaedros de $Al_2(OH)_6$, ligadas entre si através de um oxigênio comum, resultando em uma estrutura fortemente polar. A forma do cristal de caulinita perfeitamente ordenado é pseudo-hexagonal. A Figura 1 ilustra desde as estruturas simples, tanto a tetraédrica quanto octaédrica, até a representação esquemática de caulinita (LUZ e CHAVES, 2000).

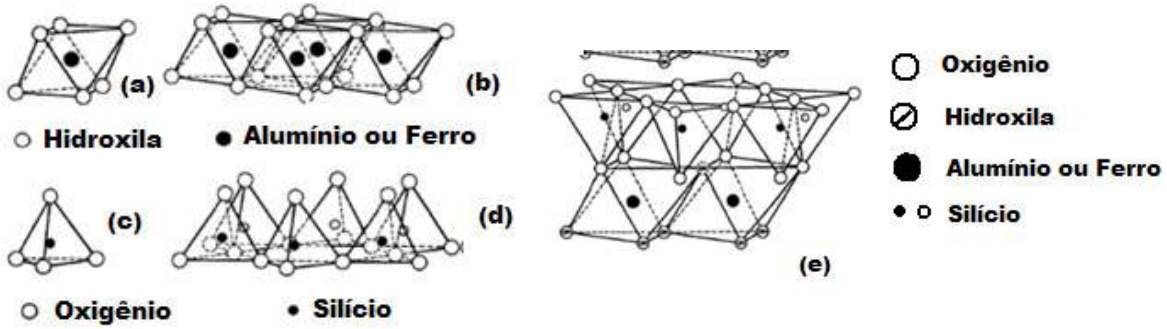


Figura 1. Representação esquemática da estrutura da caulinita.(a) Uma unidade octaédrica simples de $Al_2(OH)_6$; (b) octaedros de $Al_2(OH)_6$ arranjos em rede; (c) uma unidade tetraédrica simples de SiO_4; (d) tetraedros de SiO_4 arranjados em uma rede hexagonal; (e) estrutura da caulinita (RUFINO, 2009).

2. Objetivo

Avaliar a estabilidade termocinética da água estrutural nas caulinitas, quando parte destas encontram-se coordenadas com ferro. Determinar a Ea para o processo de desidroxilação, verificando se ocorre interferência nas medidas pela presença de FeO(OH) agregada e do ferro substitucional na caulinita vermelha.

3. Experimental

3.1. Obtenção da caulinita vermelha

As argilas CS02, CS03, CS04 e CS05 denominadas grupo 1 se aproximam da composição química da caulinita pura, cabe destacar que deste grupo, três amostras são provenientes do campo de paleotermitas (depósitos arenoargilosos) e uma (CS 02) de rochas metavulcânicas (MATTOS, NOGUEIRA e SILVA, 2009). As argilas CS03, CS04, CS05 foram peneiradas separadamente com o objetivo de uniformizar sua granulometria para 200 mesh, em seguida misturadas em iguais proporções, colocadas em provetas de 1L, aferida com água deionizada. A dispersão foi agitada durante 30 minutos, o qual permaneceu em repouso por 16 horas. Através da equação de Stokes (VIEIRA et al, 2007) pôde-se medir a fração de suspensão que continha unicamente a fração argilomineral.

3.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento TA instruments Q-50 em cadinhos de alumina com cerca de 10mg de amostra com varredura de 25 a 600℃, com taxas de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25℃ em fluxo de ar sintético.

4. Resultados e Discussão

A Figura 2 exibe as curvas termogravimétricas das caulinitas vermelha e branca em cinco taxas de aquecimento. Na Figura 2a, as curvas da amostra de caulinita branca apresentou um evento em 500 ℃, evidenciando a desidroxilação do alumínio da caulinita que está em simetria octaédrica, passando para a simetria tetraédrica (PTACEK et al, 2010). Isto indica que as hidroxilas (OH) ao serem eliminadas dos sítios octaedros, resultam na destruição das folhas 1:1. As curvas de caulinita vermelha apresentam dois eventos: o primeiro em torno de 340℃ o qual tem sido atribuído a presença da FeO(OH), e o segundo evento em torno de 500℃, indicando comportamento típico de caulinitas conforme pode ser visto na Figura 2b.

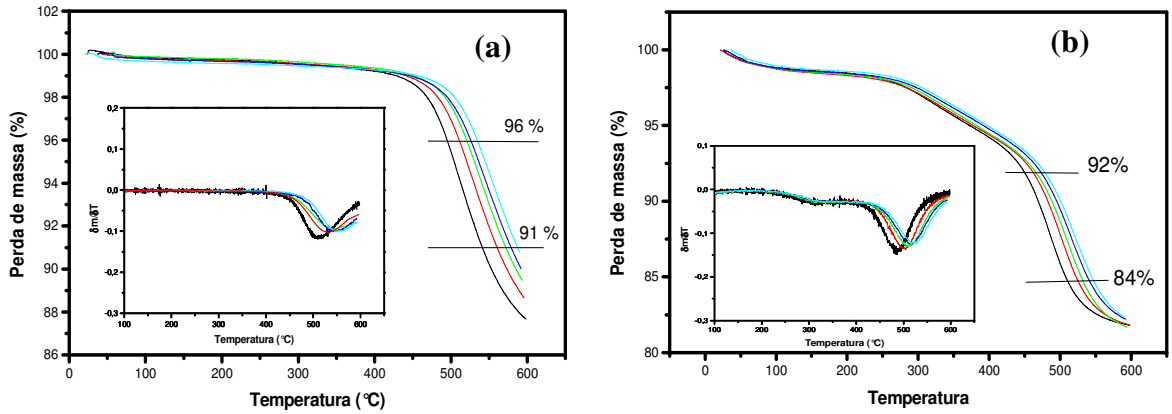


Figura 2. Curvas termogravimétricas: a) Caulinita branca e b) Caulinita vermelha nas razões de aquecimento variando de 5℃ __ 10℃ __ 15℃ __ 20℃ __ 25℃ __ com suas respectivas curvas de DTG.

O cálculo da Ea foi determinada pelo método de OZAWA, 1970. Este método relaciona cada temperatura da taxa de aquecimento entre 5 a 25℃ com uma quantidade de perda de massa fixa. O coeficiente angular da reta permite encontrar a Ea para cada percentual da perda de massa. A Figura 3 mostra a relação entre Ea e a massa residual escolhida para as faixas de 96 - 91 % e 92 - 84 % para a caulinita branca e vermelha respectivamente.

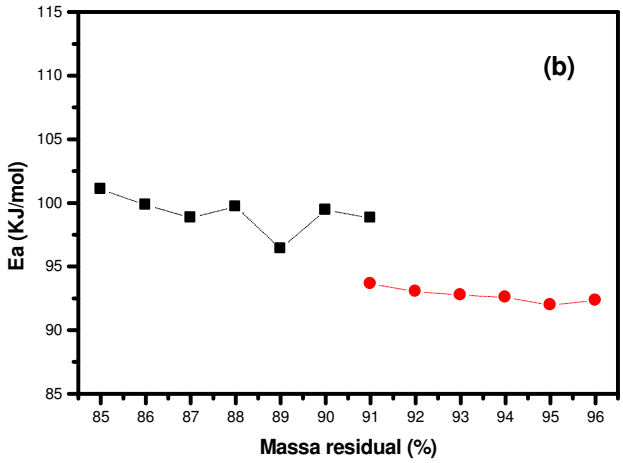


Figura 3. Relação entre a massa residual e a energia de ativação (Ea) da caulinita vermelha (■) e caulinita branca (●).

As energias de ativação média da caulinita vermelha e branca foram 100,0 kJ/mol com variância de 8,0, e 92,0 kJ/mol com variância de 0,3 respectivamente. Na faixa de 450 a 500 ℃ tanto caulinita branca quanto a vermelha se comportaram de formas diferentes devido a variação de suas energias, isto ocorre pelo fato da caulinita branca não conter ferro isomórfico, conferindo uma maior estabilidade térmica. Observa-se que para a caulinita vermelha, a não linearidade entre o aumento da perda de massa com a Ea indica possivelmente a presença de ferro (II) em sítios octaédricos.

5. Conclusão

A relação da perda de massa com a Ea não foi homogênea para a caulinita vermelha devido a presença de FeO(OH). A simetria do ferro é que determina o comportamento térmico da caulinita.

6. Referências

LUZ, A. B., CHAVES, A. P. Tecnologia do Caulim: Ênfase na Indústria de Papel. Série Rochas e Minerais Industriais, n.01. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 2000.
MATTOS, I. C., NOGUEIRA NETO, J. A., SILVA, L. R. D. Caracterização das Argilas Cauliníticas da região de Campos Sales – Ceará. Revista de Geologia, 22, 226, 2009.
RUFINO, R. L. Análise da velocidade crítica de escoamento e estudo reológico de polpas de caulim da bacia do rio capim em dutos circulares.Dissertação de Mestrado, Belém, 2009.
PTACEK, P., KUBATOVA, D., HAVLICA, J., et al. Powder Technology, 204, 222-227, 2010.
VIEIRA, C. M. F., TERRONES, L. A., SÁNCHES, R., MONTEIRO, S. N. Cerâmica, 53, 249-254, 2007.
OSAWA, T. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2, 301, 1970.

Obtenção de zeólitas pela síntese hidrotérmica a partir de argilas cauliníticas da região de Campo Sales – SW do Ceará

Irani C. MATTOS[1], Marília de A. OLIVEIRA[1], José de A. NOGUEIRA Neto[1], Jardel C. ROLIM[2], Lindomar R.D. da SILVA[2]

1- Universidade Federal do Ceará (UFC) – Departamento de Geologia – ic-mattos@ufc.br, mariliaaoliveira@yahoo.com.br; nogueira@ufc.br; 2– Universidade Federal do Ceará (UFC) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – jacarolim@yahoo.com.br, Lindomar@dqoi.ufc.br

Resumo
Os depósitos de argilas cauliníticas situadas na região de Campos Sales, porção SW do Ceará, foram caracterizados geológica e geoquimicamente e indicaram conter caulinita, porém apenas argilas próximas à composição da caulinita pura foram utilizadas (grupo 1). As amostras deste grupo foram misturadas e após a separação da fração argilomineral (através da lei Stokes) foi realizada a síntese hidrotérmica. O produto da síntese, zeólitas tipo LTA (NaA ou 4A), foi submetido à análise por difração de raios-x. Os resultados indicaram a obtenção de zeólita 4A pura, caulinita em maior percentual e ilita difratando 2θ em 24,5 e 31,2 graus. A metodologia de síntese hidrotérmica da zeolita empregada demonstra ser adequada partindo de uma argila caulinítica, do qual possua um maior percentual de argilomineral caulinita, com grau de pureza variável devido à presença de ilita.

Palavras-chave*:* caulinita, análise de difração, síntese de zeolitas

Abstract
The kaolinitic clay deposits located in the Campos Sales region, southwestern Ceará portion, were geologically and geochemically characterized and indicate contain kaolinite clay, but only near the composition of pure kaolinite were used (group 1). Samples of this group were blended and after the separation of the clay minerals fraction (by Stokes law) the hydrothermal synthesis was achieved. The product of synthesis, zeolite type LTA (NaA or 4A), was analyzed by x-ray diffraction. The results indicated pure zeolite 4A achievement, besides kaolinite and illite in the highest percentage diffracting 2θ at 24.5 and 31.2 degrees. The hydrothermal synthesis of zeolite methodology used proves to be suitable starting from kaolinitic clay, which has a higher percentage of kaolinite, with variable degree of purity attributed of the illite presence.

Keywords: kaolinite, diffraction analysis, zeolite synthesis

1. Introdução

Os caulins constituem um dos principais grupos de argilas e têm sido utilizados para fins industriais e científicos (Gomes 2002), incluindo a obtenção de peneiras moleculares. Sabendo-se que o país não possui depósitos significativos de zeolita natural de valor comercial, faz-se necessário a obtenção de peneiras moleculares sintéticas, e um empenho no sentido da utilização de matéria prima natural que gera custo menor no produto final, além do fato do Brasil possuir extensas reservas minerais de caulim e de argilas cauliníticas (Luz e Lins, 2008).

Este trabalho visa demonstrar a exequibilidade da síntese de zeólitas do tipo LTA, tendo como matéria-prima argilas cauliníticas provenientes da região de Campos Sales-CE.

2. Geologia e Geoquímica das argilas estudadas

Os depósitos das argilas cauliníticas situadas na região de Campos Sales, porção SW do Ceará, apresentam várias formas de ocorrências: (a) residuais cinza formado “in situ” a partir de rochas metavulcânicas, (b) areno-argilosos amarelado a esbranquiçado, contendo vasto campo de paleotermitas, em platô laterítico e (c) argilitos roxos da formação Missão Velha pertencente à Bacia Sedimentar do Araripe (Parente, *et al.* 2006). As análises de difração de raios X, mostrou quartzo e caulinita em todas as amostras e em algumas, pequenas porcentagens de muscovita, illita (nos depósitos residuais), feldspato, goetita e hematita (nos depósitos areno-argilosos) com baixa cristalinidade. (Mattos *et al.*, 2009)

A geoquímica apresenta teor de SiO_2 variando entre 67,7 a 51,1%, teor de Al_2O_3 razoavelmente baixo, entre 27,4 a 14,9 % e teor de Fe_2O_3 elevado, entre 6,8 a 1,9%; entretanto, os elementos alcalinos e alcalinos terrosos (Na_2O, K_2O, MgO e CaO), mostram baixos teores (< 1,0%). Tais valores indicam que as referidas argilas cauliníticas resultam de forte alteração intempérica, gerada pela lixiviação dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos e enriquecimento dos elementos imóveis, como SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3.

Todas as amostras contem caulinita, mas apenas quatro - grupo 01- se aproximam da composição química da caulinita pura, sendo três provenientes do campo de paleotermitas e uma de rochas metavulcânicas. As amostras restantes (grupo 02) mostram-se “contaminadas” com quartzo, feldspato, mica e óxido/hidróxido de Ferro. Estes resultados possibilitam a separação e seleção de amostras menos contaminadas, próprias para a segunda fase de pesquisa, que consiste na funcionalização e síntese (Mattos *et al.*, 2009).

3. Materiais e métodos

3.1. Obtenção da caulinita

As argilas do grupo 1 (próximas da composição química da caulinita pura), foram peneiradas separadamente com o objetivo de uniformizar sua granulometria para 200 mesh, em seguida misturadas em iguais proporções, colocadas em provetas de 1L, aferida com água deionizada. A dispersão foi agitada durante 30 minutos, logo após, permaneceu em repouso por 16 horas. Através da equação de Stokes pôde-se medir a fração de suspensão que continha unicamente a fração argilomineral que foi utilizada para a síntese.

3.2. Síntese hidrotérmica da zeólita

A metodologia de síntese foi desenvolvida através da calcinação para a retirada de água e hidroxila estrutural, tendo como produto o metacaulim. Na formação do gel, o metacaulim reagiu com uma solução saturada de NaOH para despolimerização do metacaulim, a temperatura constante.

Em seguida, foi realizada a cristalização em uma estufa a 90℃. O produto da síntese, zeólitas tipo LTA (NaA ou 4A), obtidas a partir das argilas cauliníticas (grupo 1) foi submetido à análise por difração de raios-x. Visando obter parâmetros comparativos foi desenvolvido este mesmo estudo na zeólita sintetizada a partir de caulim puro proveniente da Paraíba (PB).

4. Resultados

A caracterização das zeólitas tipo LTA (NaA ou 4A) por análise de difração de raios-X (DRX) está representada através do difratograma da Figura 01.

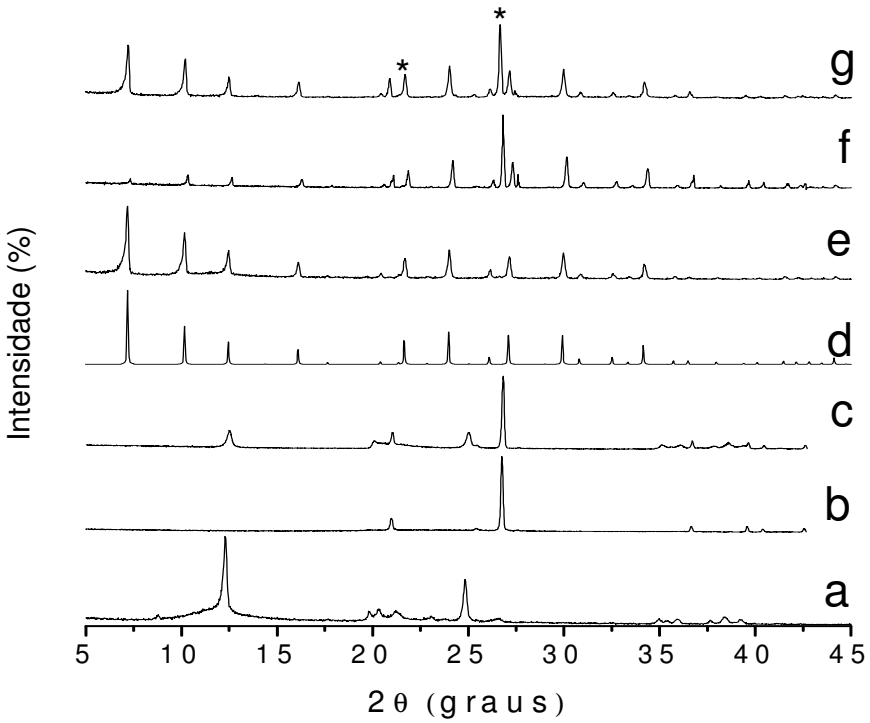


Figura 01. Difratograma de raios-X das amostras com granulometria de 200mesh: argila natural da PB(a); argila natural Campos Sales CE(b); fração caulinita da argila "b"(c); padrão cristalográfico da zeólita 4A (d); produto da síntese da amostra "a"(e), amostra "b" (f) e amostra "c"(g).

Os difratogramas mostram que os resultados podem ser divididos em 3 grupos. O primeiro grupo são as amostras "a" e "d", que são amostras puras. O grupo 2 com as amostras "b" e "c" possuem argilo-minerais (caulinita e ilita), sendo amostra "c" com maior percentual de argila caulinítica. O grupo 3, amostras "e", "f" e "g", correspondem às zeólitas obtidas. É possível perceber através das análises que há indicativo da presença ilita* nas

amostras “f” e “g”, mesmo após a síntese, independente da gênese da argila, isso significa que o ilita não influenciou na síntese da zeólita, pois todos os picos das amostras do grupo 3 coincidem com os do padrão cristalográfico (amostra “d”).

Na síntese realizada a partir de um caulim puro, obteve-se uma zeólita 4A pura. A sedimentação tem um papel fundamental, em se tratando da eficiência do método de Stokes, pois ao realizá-la retira-se grande quantidade de areia (quartzo) e silte, permanecendo assim, a caulinita em maior percentual e ilita difratando 2θ em 24,5 e 31,2 graus ao invés de quartzo, além de evidenciar os picos da caulinita antes inibidos pelo alto índice de difração do quartzo. A presença de quartzo em quantidade significativa se dá devido à origem da argila, que é proveniente de paleotermitas (depósitos areno-argilosos).

5. Conclusão

A metodologia de síntese hidrotérmica da zeolita empregada demonstra ser adequada partindo de uma argila caulinítica, do qual possua um maior percentual de argilomineral caulinita, com grau de pureza variável devido à presença do mineral ilita. A obtenção de zeólitas LTA demonstra que o grau de pureza variável não interfere no processo e que os materiais de partida para obtenção das referidas zeolitas, podem ser ampliados envolvendo além de caulins puros, argilas cauliníticas.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e a CAPES pela infra estrutura e apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

- Gomes, C. F., Argilas – Aplicações na Indústria. 2002. O liberal, empresa de Artes Gráficas, Aveiro, 338p.
- Mattos, I. C., Nogueira Neto, J. A., Silva, L. R. D. Caracterização das Argilas Cauliníticas da região de Campos Sales – Ceará. Revista de Geologia, 22, 226, 2009.
- Parente, C. V.; Veríssimo, C. U. V.; Barcelos, A.C. 2006. Aspectos Geológicos e Tipológicos dos Depósitos de Caulins da Região de Campos Sales e adjacências, in anais do XLIII Congresso Brasileiro de Geologia. CD-Rom ST18-03.
- Luz, A. B.; Lins, F. F. 2008. Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro, CETEM-MCT.2ª Ed. 726 p.

Caracterização dos Argilominerais da Mina do Seival - RS por Difratometria de Raios-X

Marcelo LINDENBERG[1], Rodrigo WINCK-LOPES[2], Eduardo FONTANA[3], Ingke MULLER[4], Márcia Elisa Boscato GOMES[5], André Sampaio MEXIAS[6], Paula de Oliveira LOUREIRO[7]

Instituto de Geociências, UFRGS, Campus do Vale Agronomia. Av. Bento Gonçalves, 9500, Bloco I, Prédio 43113. CEP 91509-900. Porto Alegre, RS. 1- txelo.geo@gmail.com, 2– rodrigowinck@yahoo.com.br, 3– fontanageo@gmail.com, 4- ingkefrotta@yahoo.com.br, 5– marcia.boscato@ufrgs.br, 6– Andre.mexias@ufrgs.br, 7- paulageoufrgs@gmail.com

Resumo
Este trabalho visa caracterizar os minerais de alteração das rochas da Mina do Seival, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, através da Difratometria de Raios-X (DRX). A mineralização de cobre ocorre nas rochas da Formação Hilário e está associada ao hidrotermalismo tardi/pós-magmático. Corrensita, clorita e sericita são os principais argilominerais de alteração identificados.

Palavras-chave: Alteração Hidrotermal, Depósito de Cobre, Mina do Seival, Vulcanismo Hilário

Abstract
This work aims to characterize the alteration minerals in the Seival Mine, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, through X-ray diffraction (XRD). The copper mineralization occours in the Hilário Formation rocks and is associated to the late/post-magmatic hydrothermalism. Corrensite, chlorite and sericite are the main alteration clay minerals identified.

Keywords: Hydrothermal alteration, Copper mineralization, Seival Mine, Hilário Volcanism

1. Introdução

A Mina do Seival localiza-se a aproximadamente 50 quilômetros a sudoeste do município de Caçapava do Sul, porção centro-sul do Rio Grande do Sul. As ocorrências cupríferas foram descobertas em 1901, sendo pesquisadas e exploradas ao longo do século passado pela Companhia Brasileira do Cobre. A gênese do minério tem sido atribuída ao hidrotermalismo magmático devido à proximidade de fontes quentes, como derrames e diques andesíticos, com falhas regionais que permitiram a percolação de fluidos.

2. Geologia da Área

A área das minas está inserida no Escudo Sul-Riograndense no alosupergrupo Bacia do Camaquã (Pré-Cambriano/Ordoviciano), Paim et. al. (2000). A região pertence à Associação Shoshonítica Lavras do Sul (Lima et. al. (2007) que contém registros de vulcanismo efusivo e explosivo com basaltos, andesitos e rochas piroclásticas. O minério consiste de calcosina, covelita, bornita, calcopirita e prata nativa, associadas a uma ganga de hematita, calcita, barita e quartzo, encaixado, sob a forma de filões, em falhas de direção nordeste. Sua gênese é relacionada ao hidrotermalismo gerado pela intrusão de apófises do Granito Lavras (Reischl 1978), ou ao próprio magma andesítico. Petrograficamente ocorre

forte alteração das rochas com a presença de clorita, corrensita, sericita, carbonato, hematita, quartzo, epidoto e barita, possivelmente associadas a um evento mineralizador.

3. Materiais e Métodos

Amostras selecionadas, de testemunhos de sondagem e de campo, foram reduzidas a uma granulometria tamanho argila e analisadas por Difratometria de Raios-X. Foram feitas análises de amostras de rocha total e frações menores que 4µm e 2µm de argilas orientadas naturais, calcinadas e glicoladas. As amostras foram analisadas em difratômetro SIEMENS BRUKER AXS Modelo D5000 no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4. Resultados

A difratometria de rocha total está apresentada na figuras 1 e 2 e evidenciou a mineralogia das rochas piroclásticas e andesitos da região, consistindo dominantemente de quartzo, plagioclásio com máficos, em algumas amostras, juntamente com minerais secundários como argilominerais de alteração e barita e calcita dos veios As análises das amostras orientadas identificaram a presença de clorita, corrensita e ilita como os principais argilominerais presentes nas rochas.

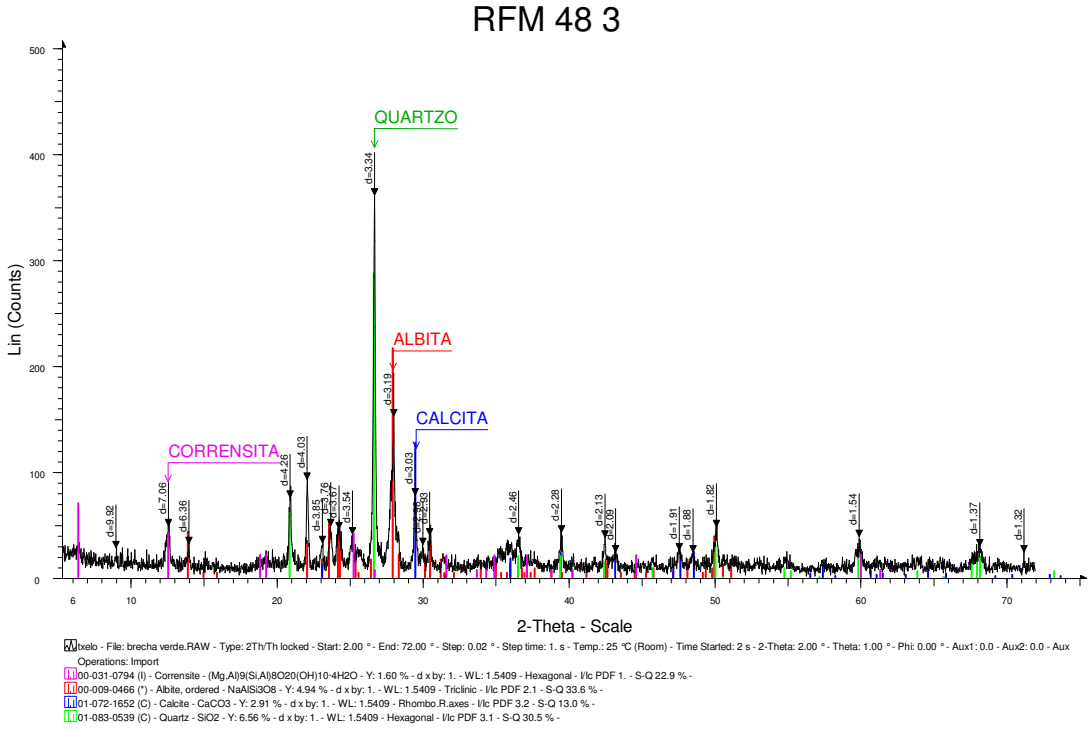


Figura 1. Difratograma de rocha total evidenciando a presença do quartzo e albita como minerais primários da rocha junto com calcita e corrensita secundários em rocha piroclástica.

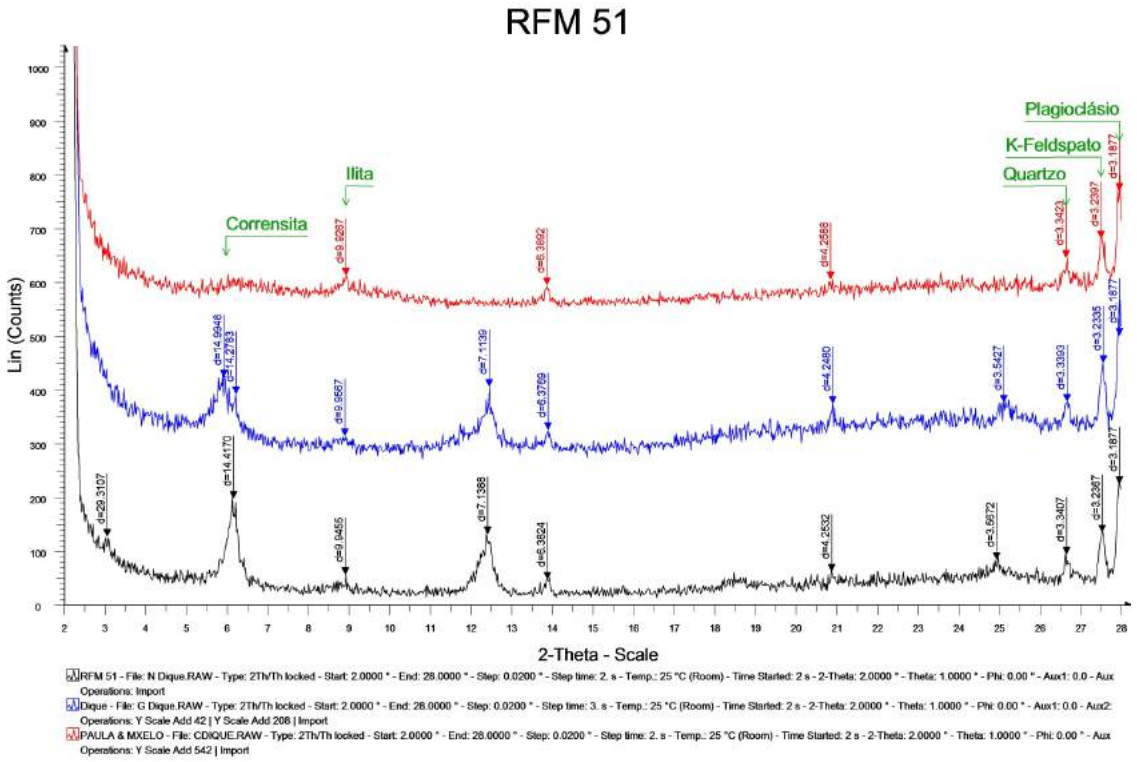


Figura 2. Difratograma mostrando a presença de Corrensita, Ilita, Quartzo, K-Feldspato e Plagioclásio. Análise de amostra orientada de dique andesítico; em preto, análise de amostra natural; em azul, glicolada; em vermelho, calcinada.

A clorita e corrensita são os argilominerais mais abundantes em toda a sequência. Também se identificou a presença de ilita em algumas amostras. Clorita e corrensita ocorrem substituindo dominantemente os minerais máficos e matriz ao passo que a ilita ocorre como sericitização do plagioclásio. A presença da corrensita deve ser investigada para uma possível correlação das mineralizações da Mina do Seival com as ocorrências de minério nas porções hidrotermalizadas da borda do granito Lavras como descrito por Mexias et al. (2007). Este mineral é um interestratificado de clorita-esmectita característicos de eventos hidrotermais em que há aumento da fugacidade de oxigênio e alta pressão de CO_2 no sistema (Mexias et. al. 1990).

5. Referências Bibliográficas

LIMA, E. F. L.; SOMMER, C. A.; NARDI, L. V. S. 2007. O vulcanismo Neoproterozóico-Ordoviciano no escudo sul-riograndense: os ciclos vulcânicos da Bacia do Camaquã. Livro do Instituto de Geociências, 50 anos - contribuições.

MEXIAS, A. S. et al. 2007. Alterações e mineralizações nas rochas da associação plutono-vulcano-sedimentar da região de Lavras do Sul-RS. Livro do Instituto de Geociências, 50 anos - contribuições.

MEXIAS, A. S., FORMOSO, M., MEUNIER, A. and BEAUFORT, D. 1990. Composition and crystallization of corrensite in volcanic and pyroclastic rocks of Hilario Formation (RS - Brasil). Sci. Geol. (Sci. Mem.). vol. 88 , p. 135 - 143

PAIM, P. S. G.; CHEMALE JR., F.; LOPES, R. C. 2000. A Bacia do Camaquã. In HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (Ed.). Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS p. 231-374.

REISCHL, J. L. 1978. Mineralizações cupriferas associadas a vulcânicas na Mina do Seival. Anais do XXX Congresso Brasileiro de Geologia.

REMUS, M. V. D. et al. 2000. Distal Magmatic-hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) deposits, Southern Brazil. pag. 155-174. Gondwana Research. pag. 155-174.

WILDNER, W. et al. 2008. Mapa Geológico do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CPRM, 1 CD-ROM.

WILDNER, et al. 2002. Volcanic cycles ans setting in the Neoproterozoic III to Ordovician Camaquã Basin succession in southern Brazil: characteristics of post-collisional magmatism. pag. 261-283.

A xenotima do albita granito Madeira (mina Pitinga, AM): variações composicionais e mecanismos de incorporação do F e ETRP.

Amanda Cristina PIRES[1], Artur Cezar BASTOS NETO[2], Vitor Paulo PEREIRA[2], Luc BARBANSON[3].

1- Universidade Federal de Roraima (UFRR), amandageo81@gmail.com; 2- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), artur.bastos@ufrgs.br, vitor.pereira@ufrgs.br; 3- Université d´Orléans, luc.barbanson@univ-orleans.fr

Resumo
A xenotima associada ao depósito do Madeira é caracterizada pelo alto conteúdo de ETRP (17% a 24% no conjunto), especialmente naquela disseminada no albita granito de núcleo (22% a 24%). O Y na xenotima varia de 19 a 28%, os conteúdos de U, Th e Ca são baixos e uma forte correlação positiva entre Si e Th indica a ocorrência de substituição do tipo torita: $Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$. O F ocorre em concentrações de 0,11% até 5,10% na xenotima do albita granito de núcleo, de 0,64% a 1,40% na xenotima do albita granito pegmatítico e de 0 a 0,68 na xenotima do albita granito transicional. Sua incorporação na estrutura da xenotima ocorreu segundo as substituições: $[PO_4]^{5-} + (Th)^{4+} = [(F)_4]^{4-} + (Y, ETR)^{3+}$ e $[PO_4]^{5-} + (Ca)^{2+} = [(F)_4]^{4-} + (Na)^{1+}$. O encurtamento do parâmetro c da xenotima, com o menor valor já encontrado em xenotima natural, é relacionado ao alto conteúdo de ETR e especialmente à abundância de Yb e Er. Relações invertidas com o padrão sintético YPO_4 e modificações dos parâmetros a e c em diferentes proporções são relacionadas à substituição de O por F.

Palavras-chave: xenotima, terras raras, flúor, albita granito, Pitinga, Amazonas.

Abstract
The xenotime associated with the Madeira deposit is characterized by high contents of HREE (17% to 24% overall), especially in that disseminated in the core albite granite (22% to 24% of HREE). The yttrium in xenotime varies from 19 to 28%; the contents of U, Th and Ca are low and a strong positive correlation between Si and Th indicates the occurrence of thorite substitution ($Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$). Fluorine occurs in concentrations of 0.11% to 5.10% in xenotime from the core albite-enriched granite from 0.64% to 1.40% in xenotime from the pegmatitic core albite-enriched granite pegmatite and from 0 to 0.68 in the xenotime of the transitional albite-enriched granite. Its incorporation in the structure of xenotime occurred according to the substitutions: $[PO4]^{5-} + (Th)^{4+} = [(F)\ 4]^{4-} + (Y, REE)^{3+}$ and $[PO4]^{5-} + (Ca)^{2+} = [(F)_4]^{4-} + Na)^{1+}$. The shortening of the c parameter of xenotime, the lowest value ever found in natural xenotime, is related to the high content of REE, and especially the abundance of Yb and Er. Reversed relations with the synthetic pattern YPO_4 and modifications of the a and c parameters in different proportions are related to the replacement of O by F.

Keywords: xenotime, rare earth elements, fluorine, albite-enriched granite, Pitinga, Amazonas.

1. Indrodução

A China, maior produtor mundial de ETR, anunciou que, a partir de 2012, irá destinar a sua produção apenas para o mercado interno, deixando os demais países dependentes da descoberta de novas reservas. Neste sentido, a exploração destes elementos como subproduto vem sendo avaliada no distrito mineiro de Pitinga, onde o teor médio de ETR no albita granito é de 0,17% e a xenotima é o principal mineral de minério de ETR.

A xenotima (YPO_4) pertence ao sistema tetragonal, grupo especial $I4_1/amd$ e tem estrutura semelhante à do zircão (Ni *et al.* 1995). É mais comum em granitos peraluminosos pobres em Ca e durante a cristalização magmática é responsável pelo empobrecimento

precoce de Y e ETRP (Wark e Miller 1993; Förster 1998). Por ser estável é utilizada para datação radiométrica (Cocherie e Legendre 2007). O estudo dos seus elementos em traço permite conhecer as condições magmáticas e as fases fluidas envolvidas (Kositcin *et al*. 2003). A xenotima foi estudada em granitos com diversas composições (Förster & Rhede 1995, Bea 1996), mas nunca num depósito polimetálico como o do granito Madeira, formado por um magma extremamente rico em F e com evolução marcada pelo enriquecimento de ETRP. Como esperado, a xenotima estudada tem uma composição incomum e define importantes questões sobre a evolução do sistema albita granito.

2. Geologia da Área

A região de Pitinga está localizada no sul do Escudo das Guianas. Faz parte da província Ventuari-Tapajós (1,95-1,80 Ga), de acordo com o modelo de Tassinari e Macambira (1999). As rochas mais antigas são gnaisses e granitóides indivisos do Complexo Guianense e granitóides da Suíte Intrusiva Água Branca. São cobertas por rochas vulcânicas ácidas do Grupo Iricoumé, com corpos graníticos associados, seus equivalentes plutônicos, da Suíte Intrusiva Mapuera (~1,88 Ga) (Ferron *et al. 2010*). A Suíte Intrusiva Madeira (Costi 2000) compreende os granitos Madeira, Água Boa (ambos mineralizados em Sn) e Europa. Na região ocorrem ainda as Formações Urupi e Quarenta Ilhas, a Suíte Intrusiva Abonari e a Formação Seringa (Veiga Jr *et al.* 1979).

O granito Madeira é dividido em quatros fácies (Costi 2000): anfibólio-biotita sienogranito, biotita feldspato alcalino granito, feldspato alcalino granito *hipersolvus* e albita granito. Esta última foi subdividida em albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB), cujos contatos podem ser bruscos ou gradacionais, localmente formando uma subfácies albita granito transicional (AGT). No AGN ocorrem zonas pegmatíticas, mais frequentes na parte central. No centro do albita granito encontra-se um depósito de criolita maciça (Minuzzi 2005) com 10 milhões de toneladas (31,9% de Na_3AlF_6).

3. Metodologia

Cerca de duas centenas de amostras distribuídas na fácies albita granito foram analisadas ao microscópio petrográfico. Sessenta delas foram estudadas ao microscópio eletrônico de varredura da UFRGS para detalhar as relações da xenotima com outros minerais magmáticos portadores de ETR e identificar inclusões minerais, e efetuar uma caracterização preliminar das composições dos diferentes tipos de xenotima associados ao albita granito, visando à seleção de amostras para estudos mais detalhados. Por fim, 8 amostras foram selecionadas para análises por microssonda eletrônica, microdifratometria

de raios-X e espectroscopia Raman, realizadas na Université d'Orléans e no Centre National des Recherches Scientifiques (França).

4. Resultados

A xenotima do AGN é magmática, ocorre disseminada na matriz ou como inclusões em minerais como, por exemplo, a polilitionita e o feldspato alcalino (Fig 1a). Os cristais têm mais frequentemente entre 0,05mm a 0,44mm, são subédricos a euédricos e formam prismas curtos. O pirocloro, a torita e uma primeira geração de zircão são precoces em relação à xenotima. A xenotima do AGT também é magmática, com formas subédricas a euédricas, formando prismas mais alongados, associados com fluorita secundária (Fig 1b). Seus cristais podem chegar a 0,3cm de comprimento por 0,02cm de largura, em contato com a mica indicando equilíbrio com esta fase. A xenotima do AGN pegmatítico pode ter até 4cm de comprimento por 0,5cm de largura, ocorre em agregados com polilitionita, quartzo, K-feldspato, criolita e torita (Fig 1c).

Quimicamente a xenotima do albita granito é caracterizada pelo alto conteúdo de ETRP (17% a 24% no conjunto), mais especialmente na disseminada no AGN (22% a 24%), cuja fórmula estrutural média é:

$$(Y_{0,48}\,Yb_{0,19}\,Er_{0,13}\,Dy_{0,09}\,Gd_{0,05}\,Ho_{0,03}\,Lu_{0,02}\,Ca_{0,02}\,Na_{0,01}\,Th_{0,004})_{1,01}\,(P_{0,98}\,Si_{0,01})_{0,99}\,(O_{3,72}\,F_{0,28})_4$$

O Y na xenotima varia de 19% a 28%. Os valores de P, mesmo somando com os de Si, indicam vacância neste sítio, especialmente nos cristais mais ricos em F. Os conteúdos de U, Th e Ca são baixos. A forte correlação positiva entre Si e Th indica a ocorrência de substituição do tipo torita ($Y^{3+} + P^{5+} = Th^{4+} + Si^{4+}$).

O F ocorre em concentrações de 0,11% até 5,10% na xenotima do AGN, de 0,64% a 1,40% na xenotima do AGN pegmatítico e de 0 a 0,68% na xenotima do AGT. Sua incorporação na estrutura da xenotima ocorreu segundo as substituições:

$$[PO_4]^{5-} + (Th)^{4+} = [(F)_4]^{4-} + (Y, ETR)^{3+} \quad \text{e} \quad [PO_4]^{5-} + (Ca)^{2+} = [(F)_4]^{4-} + (Na)^{1+}$$

O encurtamento do parâmetro c, com o menor valor já encontrado em xenotima natural, é relacionado ao alto conteúdo de ETR e especialmente à abundância de Yb e Er. Relações invertidas com o padrão sintético YPO_4 e modificações dos parâmetros a e c em diferentes proporções são relacionadas à substituição de O por F.

O padrão de distribuição do F na xenotima, conforme as rochas hospedeiras, reflete exatamente a evolução das condições de fugacidade F esperadas no modelo evolutivo do sistema albita granito de Bastos Neto *et al.* (2009).

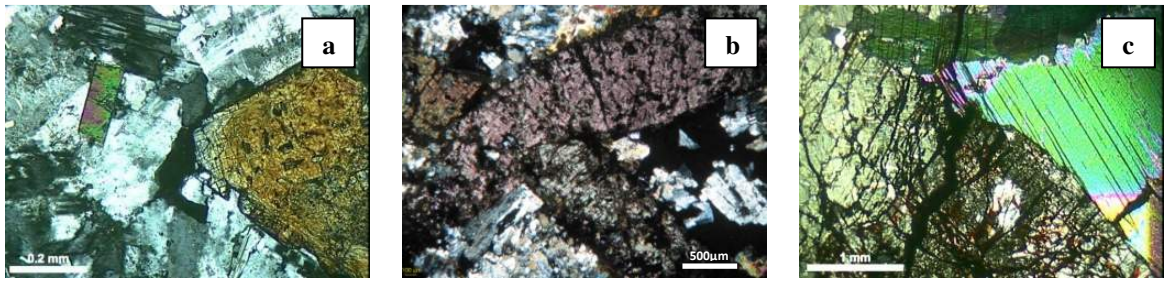


Fig 1: Fotomicrografias ao microscópio óptico em LP de lâminas com xenotima do albita granito. (a) xenotima subofítica em ortoclásio associado com zircão em matriz de feldspato albitizado, com albita e criolita (albita granito de núcleo); (b) dois cristais de xenotima crescidos ortogonalmente em meio a matriz quartzo-albito-feldspática (albita granito transicional) c) xenotima com fraturas preenchidas por torita e óxidos de ferro em contato com polilitionita (albita granito pegmatítico)

Referências Bibliográficas

BASTOS NETO A.C.; PEREIRA, V.P.; LIMA, E. F; FRANTZ, J.C.; RONCHI, L.H. The world class Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) deposit and the massive cryolite deposit associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga mining district, Amazonas State, Brazil. **Canadian Mineralogist**, v. 47, p. 1329-1357, 2009.

BEA, F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for chemistry of crustal melts. **J. Petrol**., v. 37, p. 521-552, 1996.

COCHERIE, A.; LEGENDRE, O. Potential minerals for determining U–Th–Pb chemical age using electron microprobe. **Lithos**, v. 93, p. 288-309, 2007.

COSTI, H.T. **Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do Albita-granito da Mina Pitinga, Amazonas, Brasil**. 2000. Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 345 p. 2000.

FERRON, J.M.T.M., BASTOS NETO, A.C., LIMA, E.F., NARDI, L.V.S., COSTI, H.T., PIEROSAN, R. & PRADO, M. Petrology, geochemistry, and geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks (1.89 to 1.88 Ga) of the Pitinga province, Amazonian Craton, Brazil. **J. South Am. Earth Sciences**, 2010.

FÖRSTER, H.J.; RHEDE, D. Composition of monazite and xenotime from the Fichtelgebirge granites-An electron microprobe study. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte Zum. **Eur. J. Mineral**., v. 7, p. 68, 1995.

FÖRSTER, H.J. The chemical composiotion of RER-Y-Th-U-rich acessory minerals in peraluminous granites of Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II: Xenotime. **American Mineralogist,** v. 83, p. 1302-1315, 1998.

KOSITCIN, N., McNAUGHTON, N.J., GRIFFIN, B.J., FLETCHER, I., GROVES, D.I. & RASMUSSEN, B. (2003): Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochem. Cosmochem. Acta* **67**(4), 709-731.

MINUZZI, O.R.R. **Gênese e evolução da mineralização de criolita, pirocloro e columbita da subfácies albita granito de núcleo, mina Pitinga, Amazonas, Brasil**. 2005. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 182 p. 2005.

NI, Y.; HUGUES, J. M.; MARIANO, A. N. Crystal chemistry of monazite and xenotime structures. **American Mineralogist**, v. 80, p. 21-26, 1995.

TASSINARI, C.C.G.; MACAMBIRA, M. J. Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. **Episodes**, v. 22, n. 3, p. 174-182, 1999.

VEIGA JR., J. P.; NUNES, A. C. B.; FERNANDES, A.S.; AMARAL, J.E.; PESSOA, M,R.; CRUZ, S.A.S. **Projeto Sulfetos Uatumã**. Manaus: DNPM/CPRM, 1979. Relatório Final.7 vols.

WARK, D. A.; MILLER, C. F. Acessory mineral behavior during differentiation of a granite suite: monazite, xenotime and zircon in the Sweetwater Wash pluton, southeastern California, U.S.A. **Chem. Geol.**, v. 110, p. 49-67. 1993.

Mechanisms of precipitation of auriferous pyrite in the Carlin-type gold deposits: Sulfidation versus pyritization

Carolina Michelin de ALMEIDA[1], Gema Ribeiro OLIVO[2]

1- Departamento de Geociências, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas (UFAM) – carolina_almeida@ufam.edu.br, 2- Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Queen's University (QUEENSU), Canada – olivo@geol.queensu.ca.

Abstract
Mass balance investigation in Carlin-type gold deposits in the southern part of the Goldstrike property, Nevada, indicates that S were introduced in most of the studied mineralized samples, and Fe in some of the ore samples from the Roberts Mountains, Popovich and Rodeo Creek formations. This finding suggests the precipitation of the auriferous pyrite in some of the ore zones might have been by pyritization (i.e., addition of both Fe and S by the hydrothermal fluids), and in others by sulfidation of the Fe-bearing sedimentary host rocks (i.e, addition of S by the hydrothermal fluids, but not Fe). As Fe is not very soluble in reducing S-bearing fluids, typical of the Carlin hydrothermal system, a fluid mixing model is proposed to explain the formation of the gold ore in zones where both Fe and S were introduced by the hydrothermal fluids.
Keywords: Pyritization, sulfidation, fluid mixing, Carlin-type gold deposits, Goldstrike

Resumo
Estudo de balanço de massa em depósitos de ouro do tipo Carlin na parte sul da propriedade Goldstrike, Nevada mostra que S foi adicionado na maioria das amostras mineralizadas, e Fe em algumas das amostras mineralizadas das formações Roberts Mountains, Popovich e Rodeo Creek. Este fato sugere que a precipitação de pirita aurífera em alguma das zonas mineralizadas tenha ocorrido por piritização (adição de Fe e S pelos fluidos hidrotermais), e em outras por sulfetação das rochas sedimentares hospedeiras ricas em Fe (adição de S, mas não de Fe pelos fluidos hidrotermais). Como Fe não é muito solúvel em fluidos reduzidos enriquecidos em S, típico do sistema hidrotermal Carlin, o modelo de mistura de fluidos é proposto para explicar a formação do minério do tipo Carlin em áreas que Fe e S foram introduzidos por fluidos hidrotermais.
Palavras-chave: Piritização, sulfetação, mistura de fluidos, depósitos do tipo Carlin, Goldstrike

1. Introduction

Carlin-type gold deposits are well-known for the occurrence of invisible gold associated to the precipitation of hydrothermal arsenian pyrite hosted by Paleozoic impure carbonate rocks and to a less extend Jurassic and Eocene intrusive rocks (Hofstra & Cline 2000, Cline et al. 2005, and references therein). In most studied Carlin-type gold deposits, the hydrothermal auriferous pyrite is interpreted to have been deposited due to the reaction of the S-bearing auriferous fluids with Fe-bearing carbonate rocks (sulfidation) during the Eocene hydrothermal event (Hofstra et al. 1991, Stenger et al 1998, Cail & Cline 2001, Yigit et al. 2003. However, mass balance investigation in this study shows that some of the auriferous arsenian pyrite in the Carlin ore may have also been deposited by pyritization (i.e. introduction of external Fe from the hydrothermal fluids into the altered host rocks) in the southern part of the Goldstrike property, northeastern Nevada, United States of America.

2. Geological Setting and Gold Mineralization

The Goldstrike property, northern part of the Carlin trend, is located in a long-lived and complex geotectonic setting which has been active since late Proterozoic-early

Cambrian with the establishment of a passive continental margin. In Ordovician to Devonian, shallow carbonate rocks (Roberts Mountains Fm., Popovich Fm.: Wispy, Planar, Soft Sediment Deformation, and Upper Mud units, and Rodeo Creek Fm., which host the Carlin-type ore) to the east, and deep siliciclastic rocks (e.g., Vinini Fm.) to the west were deposited. During the Antler Orogeny (late Devonian-early Mississipian), the siliciclastic rocks were thrust over the carbonate rocks along the Roberts Mountains Thrust. Two main magmatic events affected the region: late Jurassic and late Eocene (Ressel & Henry 2006 and references therein); the latter is interpreted to be coeval with the formation of the Carlin mineralization (~42-36 Ma: Hofstra et al 1999). In the studied area, Almeida et al (2010), based on petrography, lithogeochemistry and spatial distribution data, described two types of gold ore: Ore I and Ore II. The former one, hosted by Roberts Mountains and Rodeo Creek formations, and Wispy, Planar, and Upper Mud units, is the most abundant and widespread in the property and is characterized by intense hydrothermal alteration and high amounts of trace elements. On the other hand, Ore II, the less common, is hosted by Wispy, Planar, and Soft Sediment Deformation units, weakly altered and contain low amounts of trace elements. Both ore types contain similar gold concentration.

3. Material and Methods

To perform the mass balance investigation the method of the isocon diagrams proposed by Grant (1986, 2005) was applied. Lithogeochemistry data of least altered barren samples (X-axis) were plotted against the minimum-maximum range of mineralized samples (Y-axis) from the same lithological unit. For this study, least altered samples were considered those ones that contain gold concentration at or below the detection limit (0.01 g/t) and lack the usual hydrothermal alteration of Carlin-type gold deposits (i.e. carbonate dissolution, silicification, precipitation of hydrothermal pyrite, and argillization). Lithogeochemistry analyses and analytical methods are reported in Almeida (2009), except the least altered sample from the Wispy Unit (WB-3C-1174) which is reported in Kesler et al. (2003). The Al_2O_3 and TiO_2 were found to be the least immobile compounds (Almeida et al. 2010) and were used to build the isocon diagrams.

4. Results

The logarithmic isocon diagrams (Fig. 1) show that Au, As, and Hg were added in all mineralized samples, and Tl, Sb, Mo, and Cu in most of them. Addition of S was documented in ore samples of the Roberts Mountains and Rodeo Creek formations and Wispy Unit, but was immobile in samples of the Planar Unit. Silica as SiO_2 was added, and C, CaO, LOI, MgO and Sr were lost to constant in all Ore I samples. However, SiO_2 is slightly added to

constant, and C, CaO, LOI, MgO and Sr were constant in Ore II samples. This finding is also supported by petrographic observations in which Ore I samples are seen to be moderately to strongly silicified whereas Ore II samples are weakly to moderately altered. Potassium as K_2O was immobile or lost in most the ore samples. Iron, measured as Fe_2O_3, exhibited a variable behavior, being added in ore samples of the Roberts Mountains Formation and Wispy Unit, introduced or immobile in Ore I samples of the Planar Unit and Rodeo Creek Formation, and immobile in Ore II samples of the Planar Unit. Barium, Cd, Se, Zn, and W were either added or lost, Mo and Cu were added, and U was immobile in most of the ore samples.

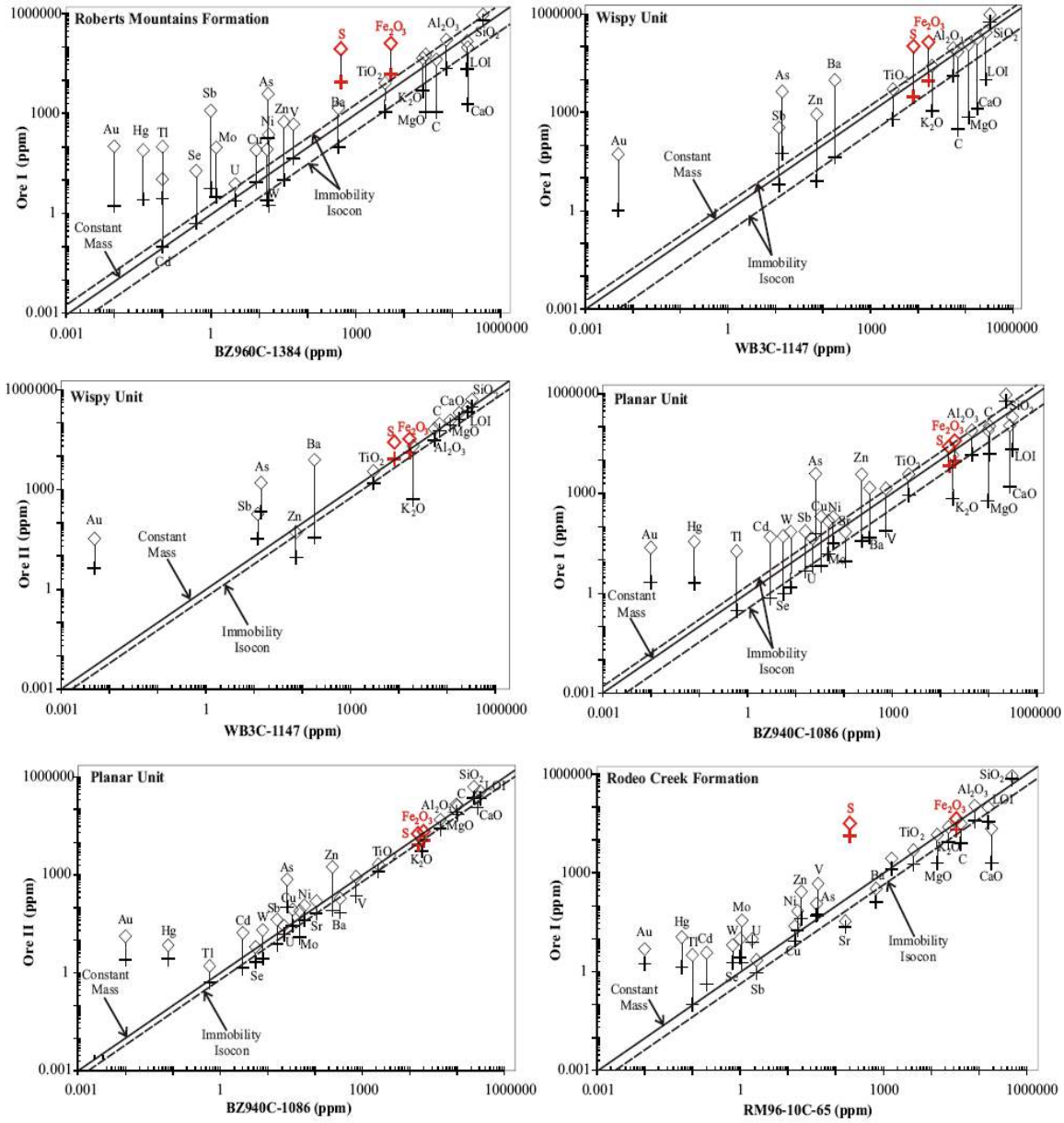


Figure 1. Log isocon diagrams showing the plots of the concentration (ppm) of elements in the least altered sample versus the range concentration of elements in mineralized samples (> 1 g/t Au) of the Roberts Mountains, Popovich (e.g. Wispy and Planar units) and Rodeo Creek formations (see Almeida 2009 for the lithogeochemistry analyses). Mercury and Tl concentrations are not provided in the least altered sample of the Wispy Unit (WB-3C-1174) reported by Kesler et al. (2003).

5. Conclusion

Our data indicate that both mechanisms, sulfidation and pyritization, were responsible for the precipitation of the auriferous arsenian pyrite, as in agreement with previous studies by Cail & Cline (2001), Kesler et al. (2003), and Ye et al. (2003). Moreover, the indication of Fe introduction to the Carlin hydrothermal system suggests that the formation of the Carlin ore might have been due to fluid mixing, since Fe as chloride complex and the trace element (including Au) sulfide complexes could not be transported by the same fluid in the thermodynamic conditions known for Carlin-type gold deposits (Cline et al. 2005, and references therein), as Fe is insoluble in S-bearing reduced fluids. The source of the Fe-bearing fluids remains unknown and their identification might provide important insights to further understand the genesis of Carlin-type gold deposits.

6. References

Almeida C.M., Olivo G.R., Chouinard A., Weakly C., Poirier G. 2010. Mineral paragenesis, alteration, and geochemistry of the two types of gold ore and the host rocks from the Carlin-type gold deposits in the southern part of the Goldstrike property, northern Nevada: Implications for sources of ore-forming elements, ore genesis, and mineral exploration. Economic Geology, 105:971-1004.

Almeida C.M. 2009. Mineral paragenesis, geochemistry and geochronology investigations of the Carlin-type gold deposits at the Goldstrike property, northern Nevada: Implications for ore genesis, igneous petrogenesis and mineral exploration. Ph.D thesis. Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Queen's University, Canada, 250p.

Cail T.L. & Cline J.S. 2001. Alteration associated with gold deposits at the Getchell Cartlin-type gold deposit, north-central Nevada. Economic Geology, 96:1343-1359.

Cline J.S., Hofstra A.H., Muntean J.L., Tosdal R.M., Hickey K.A. 2005. Carlin-type gold deposits in Nevada: Critical geologic characteristics and viable models. Economic Geology, 100:451-484.

Grant J.A. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and aplication. Physics and Chemistry of the Earth, 30:997-1004.

Grant J.A. 1986. The isocon diagram: A simple solution to gresens' equation for metasomatic alteration. Economic Geology, 81:1976-1982.

Hofstra A.H. & Cline J.S. 2000. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. Reviews in Economic Geology, 13:163-220.

Hofstra A.H., Snee L.W., Rye R.O., Folger H.W., Phinisey J.D., Loranger, R.J., Dahl A.R., Naeser C.W., Stein H.J., Lewchuk M.T. 1999. Age constraints on Jerritt Canyon and other Carlin-type gold deposits in the Western United States: Relationship to mid-Tertiary extension and magmatism. Economic Geology, 94:769-802.

Hofstra A.H., Leventhal J.S., Northrop H.R., Landis G.P., Rye R.O., Birak D.J., Dahl A.R. 1991. Genesis of sedimentary-hosted disseminated gold deposits by fluid mixing and sulfidation: Chemical-reaction path of modeling of ore-depositional processes documented in the Jerritt Canyon district, Nevada. Geology, 19:36-40

Kesler S.E., Fortuna J., Ye Z., Alt. J.C., Core D.P., Zohar P, Borhauer J., Chryssoulis S.L. 2003. Evaluation of the role of sulfidation in deposition of gold, Screamer section of the Betze-Post Carlin-type deposit, Nevada. Economic Geology, 98:1137-1157.

Ressel M.W. & Henry C.D. 2006. Igneous geology of the Carlin Trend, Nevada: Development of the Eocene plutonic comple and significance for Carlin-type gold deposits. Econ. Geol., 101:347-383.

Stenger D.P., Kesler S.E., Peltonen D.R., Tapper C.J. 1998. Deposition of gold in Carlin-type gold deposits: The role of sulfidation and decarbonation at Twin Creek, Nevada. Econ. Geol., 93:201-215.

Ye Z., Kesler S.E., Essene E.J., Zohar P.B., Borhauer J.L. 2003. Relation of Carlin-type gold mineralization to lithology, structure and alteration: Screamer zone, Betze-Post deposit, Nevada. Mineralium Deposita, 38:22-38.

Yigit O., Nelson E.P., Hitman M.W., Hofstra A.H. 2003. Structural controls on Carlin-type gold mineralization in the Gold Bar district, Eureka County, Nevada. Economic Geology, 98:1173-1188

Caracterização Petrográfica e Química dos Mármores Ornamentais no Sul do Espírito Santo

Cícera Neysi de ALMEIDA[1] & Edson Farias MELLO[1,2]

Departamento de Geologia/IGEO/UFRJ – neysi@geologia.ufrj.br; Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação mineral/MME - mello@geologia.ufrj.br

Resumo

O corpo carbonático do sul do Espírito Santo compreende lentes de mármore encaixadas em anfibólio-biotita gnaisses e biotita-anfibólio gnaisses do Grupo Paraíba do Sul, aflorando entre os municípios de Cachoeiro de Itapemirim e Castelo. Os mármores podem ser agrupados em dois tipos petrográficos principais, calcítico e dolomítico. Alternância das bandas calcíticas e magnesianas e níveis de minerais calciossilicáticos ocorrem, devido à superposição de dobras recumbentes e inclinadas, determinando os tipos comerciais produzidos na região, sendo reconhecidos pelas empresas locais pelo menos cinco grupos de acordo com a coloração predominante: Mármores Branco, Verde, Azul, Cinza e Rosa. Os mármores são classificados como calcíticos; calcários magnesianos; calcários dolomíticos; dolomitos calcíticos e dolomitos. Segundo os teores de SiO_2 são divididos em quatro grandes grupos: Grupo 1- com os mais elevados teores de SiO_2 (37,3-48,3%) englobam o Grupo Verde; Grupo 2- com elevados teores de SiO_2 (9,6-26,3%) engloba principalmente o Branco rico em wollastonita; Grupo 3- com moderados teores de SiO_2 (1,0-8,0%) que engloba os mármores rosa a amarelos, ricos em flogopita e os mármores azulados ricos em asbestiformes e os brancos dolomíticos; Grupo 4- com baixos teores de SiO_2 (< 1%) incluem as variedades cinza e o calcítico azul. Os teores de CaO diminuem do grupo 1 ao grupo 4, enquanto que os de MgO variam bastante. Os dados químicos podem indicar diversos aproveitamentos industriais para os resíduos da indústria de rochas ornamentais, diminuindo assim os impactos causados na região.
Palavras-chaves: rocha ornamental; mármore; Cachoeiro de Itapemirim, geoquímica.

Abstract

The carbonate body to the south Espírito Santo state occurs as lenses of marbles in amphibole-biotite gneiss and biotite-amphibole gneiss from Paraiba do Sul Group. The marbles can be grouped into two main petrographic types, calcitic and dolomitic. Alternance of calcite and magnesium bands and calc-silicates levels because superposition of recumbent and inclined folds, determining the commercial types produced in the region. Recognize by local businesses at least five groups according to the predominant color: Green, White, Blue, Gray and Pink Marbles. The marbles are classified as calcitic; magnesian limestone, dolomitic limestone, dolomite and calcitic dolomite. According to SiO_2 are divided into four groups: Group 1 - with the major contents of SiO_2 (37.3-48.3%) comprise the Green Group; Group 2 - with high contents of SiO_2 (9.6-26.3%), mainly includes the white calcitic bearing wollastonite; Group 3 - with moderate contents of SiO_2 (1.0-8.0%) which includes the pink and yellow marbles rich in phlogopite, blue and white dolomitic rich asbestiform; Group 4 - low SiO_2 (<1%) include varieties gray and blue calcitic. The contents of CaO decreases from group 1 to group 4, while the MgO vary widely. The chemical data can indicate various industrial utilization for the residue of ornamental rocks, reducing the impacts in the region.
Keywords: ornamental rocks; marble; Cachoeiro de Itapemirim; geochemistry.

1. Introdução

Diversas ocorrências de mármores no Sul do Espírito Santo distribuem-se numa área de cerca de 180.000 ha, abrangendo os municípios de Cachoeiro de Itapemirim, Vargem Alta e Castelo, sendo que nos municípios de Cachoeiro e Vargem Alta os mármores afloram continuamente, constituindo um maciço de cerca de 20 x 8 Km, além de outros corpos de menores dimensões. Esta região é reconhecida como um dos principais polos produtores de mármores ornamentais do País, contribuindo com uma produção bruta de 42.662 m^3 em 2004, de um total de 52.537 m^3 (DNPM, 2006). A atividade extrativa encontra-se aí instalada

há várias décadas, alimentando também as indústrias moageira e cimenteira. Em que pese a sua importância no cenário nacional, ainda são escassos os trabalhos de geologia na escala de semi-detalhe e detalhe. O objetivo deste trabalho consiste em caracterizar petrográfica e quimicamente os mármores estudados, correlacionando-os com os diversos tipos comercializados que recebem designações especiais no mercado.

2. Contexto Geológico-Regional

A área estudada insere-se na Faixa/Orógeno Araçuaí (Almeida 1977; Pedrosa Soares & Wiedemann-Leonardos, 2000), compreendida por rochas graníticas e metamórficas de alto grau, bordejando a margem sudeste do Cráton do São Francisco (CSF). As sequências metassedimentares Neoproterozoicas ocorrem em todos os domínios, sendo representadas pelas rochas dos grupos Macaúbas, Dom Silvério, Rio Doce e Paraíba do Sul. O corpo carbonático do sul do Espírito Santo faz parte do Grupo Paraíba do Sul (GPS), constituído por uma sucessão de rochas metapsamíticas e metapelíticas intercaladas por rochas calciossilicáticas, gonditos, quartzitos, anfibolitos e mármore, litotipo característico dessa unidade (Heilbron & Machado, 2003).

3. Aspectos de Campo e Petrografia

Os mármores estudados encontram-se encaixados em anfibólio-biotita gnaisses e biotita-anfibólio gnaisses, bandados mantendo os contatos leste e oeste por falhas de empurrão com os ortognaisses graníticos/granodioríticos/tonalíticos Neoproterozoicos da supersuíte G1 de Pedrosa-Soares *et al*. (2011) A estratigrafia original foi obliterada pelos processos deformacionais e metamórficos, embora, ainda se preserve o bandamento original marcado pela intercalação de bandas calcíticas e bandas dolomíticas, e níveis constituídos por calcioarenito, definindo bandamento composicional. Os mármores podem ser agrupados em dois tipos petrográficos principais: calcítico e dolomítico. Ao bandamento composicional primário superpõe-se um conspícuo bandamento secundário constituído pelos minerais metamórficos cálciosilicáticos e micáceos que definem níveis dentro do bandamento primário. A alternância das bandas calcíticas e magnesianas deve-se à repetição das camadas, como resultado da superposição de dobras recumbentes e inclinadas, de porte métrico a decamétrico, com vergência para noroeste. Estas características determinam os diferentes tipos comerciais de mármores produzidos na região. Considerando a tipologia comercial são reconhecidos pelas empresas locais pelo menos cinco grupos de mármores, de acordo com a coloração predominante: Mármores Branco, Verde, Azul, Cinza e Rosa. O Grupo ***Verde*** inclui os tipos comerciais: Mármores Pinta Verde, Nobre Esverdeado e Cintilante Verde. Todos esses tipos são dolomíticos, com

minerais silicáticos (diopsídio, olivina, tremolita) constituindo níveis ou disseminações. O **Grupo *Azul*** inclui os tipos comerciais: *Azul Tropical*, *Tropical*, e *Ocean Blue*; *Acqua Marine*, *Azulado*, *Cintilante Azul* e *Cristalita Blue*. A exceção do *Cristalita Blue* que é essencialmente calcítico grosso, os demais tipos são, em geral, mármores impuros possuindo, em média, 80% de carbonatos. Os demais minerais incluem tremolita, olivina, diopsídio, grunerita, mica, talco, opacos e apatita. O **Grupo *Rosa*** apresenta em geral, coloração castanha rosada, devido ao enriquecimento em flogopita. É composto por calcita, dolomita, tremolita, grunerita, mica branca, diopsídio, opacos, quartzo e flogopita. O Grupo **Branco** inclui o mármore dolomítico branco, fino, maciço, designado comercialmente como *Branco Neve* e *Mármore Nobre* e o mármore calcítico grosso, designado de *Cristalita White*. Este último com proporções consideráveis de wollastonita tabular. Outro tipo pertencente a este grupo é o *Cachoeiro White*, que apresenta um bandamento bem definido, marcado pela intercalação de bandas dolomíticas brancas e bandas dolomíticas cinzas. Em ambos, verifica-se a disseminação de minerais silicáticos verdes. Em termos petrográficos é transicional entre o *Pinta Verde* e o *Nobre Esverdeado*. Neste grupo também se insere o denominado *Mármore Carrarinha*, marcado por uma trama anastomosada de fraturas preenchidas por tremolita e minerais asbestiformes de cor cinza. **O Grupo *Cinza*** inclui os *Mármores Docal* e *Pinta Preta*. São calcíticos granulares, médios, ricos em disseminação de grafita.

4. Geoquímica

Considerando a classificação de Pettijohn (1957), observam-se calcários calcíticos (MgO: 0,3-0,8%); calcários magnesianos (MgO: 1,45-1,97 %); calcários dolomíticos (MgO: 2,15-8,05 %); dolomitos calcíticos (MgO: 11,2-19,5 %) e dolomitos (21% MgO). Segundo os teores de SiO_2 pode-se dividir os mármores em quatro grupos: Grupo 1 - com os mais elevados teores de SiO_2 (37,3-48,3%); Grupo 2 - com elevados teores de SiO_2 (9,6-26,3%); Grupo 3 - com moderados teores de SiO2 (1,0-8,0 %); Grupo 4 - com baixos teores de SiO_2 (< 1%). No grupo 1 inserem-se o Mármore *Pinta Verde* e o calcarenito. No *Pinta Verde* os teores de CaO, são os mais baixos de todo o corpo carbonático (25-33%), enquanto que o MgO apresenta teores elevados (16,2-18,4%) e os de FeO_t são inferiores a 0,5 %. No calcarenito, os teores de MgO diminuem para 1%. O segundo grupo é constituído pelas porções pobres em SiO_2 do *Pinta Verde* e pelo *Cristalita White*. Nessas rochas verifica-se um aumento nos teores de CaO em relação ao Grupo 1 (34-48%), e os teores de MgO variam amplamente (8,1-19,1%). Os teores de FeO_t são muito baixos (< 0,04 %). O terceiro grupo foi dividido em dois subgrupos de acordo com os teores de CaO. O subgrupo 3A possui os teores mais elevados (51-55 %), e nele inserem-se os tipos *Mármore Chocolate*, *Mármore Cristalita White*, *Mármore Acqua Marine* e *Mármore Calcítico Amarelo*. Nesses

mármores os teores de MgO variam entre 0,3 a 3,4 % e os de FeO_t entre 0,07 a 0,4%. No subgrupo 3B os teores de CaO são menores (30-42%), predominando os tipos azulados e os branco e amarelados. Nesses, os teores de MgO variam bastante (8,0-21 %), enquanto que os teores de FeO_t estão entre 0,02 a 0,5%. O quarto grupo também foi subdividido de acordo com os teores de CaO. O subgrupo 4A com 55 %, representam os mármores mais puros do corpo carbonático, inserindo-se o tipo *Cristalita Blue* e o *Mármore Docal.* Estes mármores apresentam baixos valore de MgO (0,8-1,5 %) e de FeO_t (< 0,05 %). No subgrupo 4A os teores de CaO variam entre 34,8 a 43,7% e englobam os mármores de coloração branca a acinzentada. Neste grupo os teores de MgO são elevados (11,0-18,3 %) e os de FeO_t baixos (0,05-0,08 %). No que se refere aos nutrientes secundários e micronutrientes do solo, em geral, os teores são muito baixos: (S < 0,02 ppm); Mo e Mn (0-0,01ppm e < 0,02); Zn (2-22 ppm), embora no tipo conhecido comercialmente como Cristalita White observem-se teores mais elevados (67-74 ppm), acima dos valores médios deste elemento em rochas calcárias; Cu: desde abaixo dos limites de detecção (0,01 ppm) a teores baixos (1,7-3,3 ppm) nos mármores acinzentados, e um valor anômalo (33 ppm) no *Cristalita White*; Ni: abaixo do limite de detecção nos tipos mais silicosos, com teores baixos nos mármores acinzentados pobres em SiO_2 (0,1-3,3 ppm) e anomalamente alto em uma amostra de *Cristalita White* (33,4 ppm). Os elementos Cu, Zn e Ni tem comportamento geoquímico semelhante, entrando na estrutura dos minerais silicáticos ferromagnesianos ou constituindo sulfetos (Beus & Grigorian, 1975). Ademais, o Zn pode entrar na estrutura da wollastonita (Duzs-Moore *et al*., 2003). Entretanto, como os tipos ricos em silicatos são empobrecidos nestes elementos, atribuem-se os valores elevados a uma concentração de sulfetos nessa amostra específica. Embora, os mármores estudados não sejam portadores potenciais de elementos micronutrientes do solo, os dados químicos podem indicar diversos aproveitamentos industriais para os resíduos da indústria de rochas ornamentais, diminuindo assim os impactos causados na região.

Referências Bibliográficas

Almeida, F.F., 1977. *Revista Brasileira de Geociências,* 7(4), 349–364.
Beus, A.A., Grigorian, S.V. 1975. *Geochemical exploration methods for mineral deposits. Applied Publishing Ltd. Wilmette,* 287 pp.
DNPM. 2006. Anuário Mineral Brasileiro. Brasília, v. 34
Duzs-Moore *et al*. 2003. *Mineralogy and Petrology*, 79, 225-241.
Heilbron, M., Machado, N., 2003. *Precambrian Research,* 125: 87–112.
Pedrosa-Soares, A.C., Wiedemann-Leonardos, C.M. 2000. In: CORDANI, U. (ed.). *Tectonic evolution of South America*, 31st IGC, p. 265-285.
Pedrosa-Soares, A.C. *et al*. 2011. *Geological Society of London Special Publication* (no prelo).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, processo 476518/2007-5, cujo apoio permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

A turmalina do distrito pegmatítico de Governador Valadares: métodos analíticos e características químico-mineralógicas.

Daniela Teixeira Carvalho de NEWMAN[1], Hanna BIZI[1], José Albino NEWMAN[1], Ana Caroline FERREIRA[1], Antonio Luciano GANDINI[2], Pedro Imperiano NETO[1], Jaqueline CAROLINO[1].

1- Universidade Federal do Espírito Santo – Grupo de Estudos em Gemologia (daniela.newman@gmail.com, hansdeoliver@hotmail.com, newmanminero@hotmail.com, carolzinha_phiona@hotmail.com, imperiano_neto@hotmail.com, jqcarolino@yahoo.com.br), 2- Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Geologia (gandini@degeo.ufop.br)

Resumo

Os vinte cristais de turmalina, amostrados em oito corpos pegmatíticos apresentam-se, principalmente, em prismas euédricos a subédricos, alongados, biterminados ou não. Ocorrem em matizes variados de verde, vermelho e azul ou com coloração preta, algumas amostras possuem bordas verdes e centro róseo (variedade melancia). Nos pegmatitos pertencentes ao campo pegmatítico de Resplendor foram identificados cristais deformados segundo o eixo **c**, resultado de esforços perpendiculares sofridos durante o crescimento do mineral. A relação entre os parâmetros de cela unitária $a_o x c_o$ indicam que esses cristais pertencem à série shorlita-elbaíta. Observou-se uma ampla variação nos valores de índice de refração, birrefringência e densidade em função da variação de coloração, com nε entre 1,618 e 1,640; nω entre 1,639 e 1,666; birrefringência entre 0,018 e 0,030 e densidade entre 2,90 e 3,20. Observa-se a existência de uma correlação positiva entre os parâmetros físicos mencionados e a proporção de FeO+MgO, onde o aumento desses teores resulta em um aumento dos parâmetros físicos.

Palavras chave: turmalina, Distrito Pegmatítico Governador Valadares, mineralogia.

Abstract

The twenty tourmaline crystals sampled in eight pegmatitic frames are presented, mainly, in euhedral to subhedral prims, elongated, double terminated or not. They occur in varied hues of green red and blue or black color, some samples have green edges and pink centers (watermelon variety). In pegmatites belonging to the pegmatitic field of Resplendor deformed crystals were identified in order of the **c** axis, result of perpendicular efforts suffered during the mineral growth. The relationship between the unit cell parameters $a_o x c_o$ indicates that these crystals belongs to schorlite-elbaite series. A wide variation in the values of refractive index, birefringence and density in function of the variation has been observed, with nε between 1,618 and 1,640; nω between 1,639 and 1,666; birefringence between 0,018 and 0,030 and density between 2,90 and 3,20. The existence of a positive co relation between the physical parameters mentioned and the proportion of FeO+MgO was observed, where the increase of these contents results in an increase in physical parameters.

Keywords: tourmaline, Governador Valadares Pegmatite District, Mineralogy.

1. Análises químico-mineralógicas

Nalini Jr. (1997) utilizando os diagramas triangulares Al-Fe-Mg de Henry & Guidotti (1985) descreveu, na região do Médio Rio Doce, que as turmalinas pertencentes ao granito à turmalina da Suíte Intrusiva Urucum e as do Xisto São Tomé (Grupo Rio Doce) indicam protólitos pelíticos e psamíticos associados a uma fase saturada em Al, fato verificado devido à presença de granada, enquanto que as turmalinas pertencentes ao núcleo dos granitos pegmatíticos indicaram origem no campo dos granitóides, pegmatitos e aplitos pobres em Li.

Utilizando-se os dados químicos obtidos por microssonda eletrônica e por ICP foi possível chegar à fórmula química aproximada das turmalinas amostradas. Para minimizar os problemas relacionados ao zoneamento composicional foi realizada a localização precisa

dos pontos para leitura e para a análise dos elementos leves (Li, H e B) e dos metais de transição (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}) foram utilizados os cristais não zonados.

Apesar de as amostras analisadas apresentarem uma variação na composição química, todas pertencem ao membro elbaíta-shorlita, com predominância da molécula elbaítica em quase todos os pegmatitos com a exceção dos pegmatito do Ferreirinha.

Trabalhos realizados por César-Mendes (1995) indicam que quando os sistema se enriquece em Li por conseqüência há um empobrecimento em Fe, nas turmalinas, ocorre a passagem gradual do membro final schorlita para elbaíta.

A identificação de tal variação composicional auxilia na interpretação petrogenética, refletindo mudanças químicas e/ou físicas durante a sua cristalização.

No caso dos cristais amostrados as maiores variações composicionais foram observadas na transição entre as turmalinas enriquecidas em ferro (schlorlita) e os cristais ricos em lítio (elbaíta), isto porque ocorre a substituição mútua da série elbaíta-schorlita, envolvendo a troca simultânea de dois íons de ferro bivalente por um de alumínio trivalente e outro de lítio monovalente (Figura 1a).

Outro fato que comprova que há uma substituição limitada de Si por Al na estrutura dessas turmalinas é a correlação positiva existente entre o SiO_2 e o Al_2O_3, fato que corrobora com estudos realizados por Cesar-Mendes (1995) (Figura 1b).

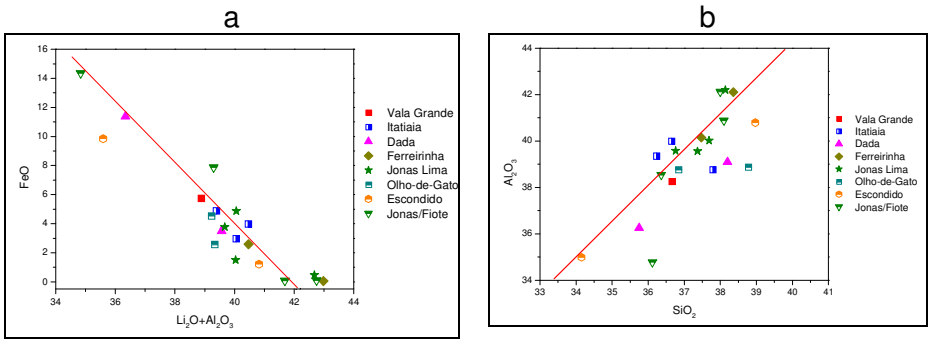


Figura 1. (a) Correlação entre a % em peso de FeO e o somatório (Al_20_3 + Li_2O) nas turmalinas amostradas, onde é possível observar a correlação negativa entre os parâmetros, (b) Correlação entre o % em peso de SiO_2 e Al_2O_3 nas turmalinas dos pegmatitos estudados onde é possível observar a correlação positiva entre os parâmetros.

As análises químicas mostraram ainda variações nos conteúdos de Fe^{2+} e Li, concordantes com os resultados obtidos nos valores de cela unitária, pois todos os cristais pertencem à série elbaíta-schorlita.

A composição para uma shorlita foi $(Na_{0,84}\ Ca_{0,08}\ K_{0,01})\ (Al_{1,14}\ Ti_{0,01}\ Fe_{1,58}\ Mg_{0,08}\ Mn_{0,02}\ Zn_{0,02}\ Li_{0,27})\ (Al_{6,00}\ B_{3,00})\ Si_{6,00}O_{31}\ (OH_{4,00})$ e a composição para uma elbaíta foi $(Na_{0,71}\ Ca_{0,08}\ K_{0,01})\ (Al_{1,65}\ Ti_{0,01}\ Fe_{0,04}\ Mg_{0,01}\ Mn_{0,07}\ Zn_{0,01}$ Li1,00) $(Al_{6,00}\ B_{3,00})\ Si_{6,00}O_{31}\ (OH_{4,00})$.

2. Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

É possível considerar, em termos comparativos, que as amostras de turmalina preta, verde escura e azul escura apresentaram perdas de massa bem inferiores quando comparadas às amostras de turmalina de coloração rosada, verde clara, verde médio e azul clara. Tal fato pode ser explicado devido à diferença na quantidade de água presente nas moléculas elbaíta-schorlita, visto que as elbaítas apresentam teores em água maiores que as schorlitas.

Algumas turmalinas de coloração escura apresentaram um ganho de massa de até 0,35 em temperaturas variando entre 300 e 400ºC e de até 1% entre 980 e 1028ºC, segundo Korzhinskii (1995) isto ocorre devido à total desidroxilização que resulta em uma mudança do estado cristalino da turmalina, gerando mullita ou maghemita.

3. Análise de FTIR

Com o intuito de obter informações referentes à ocupação dos sítios cristalográficos Y e Z foram obtidos os dados espectrais de 16 amostras de turmalina.

Para esse trabalho procurou-se identificar as bandas de vibração intramoleculares dos grupos OH^- que se coordenam com os cátions envolvidos nas substituições das principais séries isomórficas, sendo que as bandas relativas ao estiramento O-H são observadas geralmente entre 3.000 e 3.800cm^{-1}.

Analisando os espectros obtidos na região referente ao estiramento O-H, observou-se que tanto as shorlitas quanto as elbaítas apresentaram um grupo de 3 bandas. No caso das amostras de shorlita os grupos se distribuem no intervalo de 3.485 a 3.651cm^{-1}, sendo que a primeira banda (v_I) é estreita, localiza-se entre 3.629 a 3.651cm^{-1} e apresenta uma intensidade relativamente fraca; a segunda (v_2) também apresenta-se estreita e com intensidade fraca, localiza-se no intervalo entre 3.550 a 3.587cm^{-1} e a terceira (v_3) é larga, com uma intensidade relativamente média e localiza-se entre 3.460 a 3.484cm^{-1}. Para o caso das amostras de elbaíta os grupos se distribuem no intervalo de 3.474 a 3.650 cm^{-1}, sendo que a primeira banda (v_I) possui intensidade baixa, é estreita e localiza-se na faixa de 3.649 e 3.650 cm^{-1}: a segunda (v_2) é estrita, com intensidade média e localiza-se na faixa de 3.580 a 3.584 cm^{-1}; a terceira (v_3) é larga, de intensidade forte e localiza-se entre 3.470 e 3.474 cm^{-1} (Figura 2). De posse desses dados e segundo o proposto por Fateley *et al.* (1972) é possível considerar que as bandas do tipo (v_I) correspondem ao estiramento O-H do grupo OH_1 e as bandas dos tipos (v_2 e v_3) pertencem ao estiramento O-H do grupo OH_3. Foi possível observar ainda, para algumas amostras, uma banda de intensidade fraca em torno de 2.970 cm^{-1}, sendo essa referente a traços de água na estrutura dos cristais de turmalina.

Assim sendo é possível ainda considerar que a banda v_I localizada a aproximadamente 3.648cm^{-1} referente às elbaítas corresponde à coordenação $Al^YAl^YLi^Y$,

sendo que os cátions predominantes são Al e Li. No caso das shorlitas a banda v_l localizada à aproximadamente 3.628 cm^{-1} corresponde à coordenação Fe^Y Fe^Y R^Y, sendo que R pode ser substituído por Mn, Fe, Mg e Al.

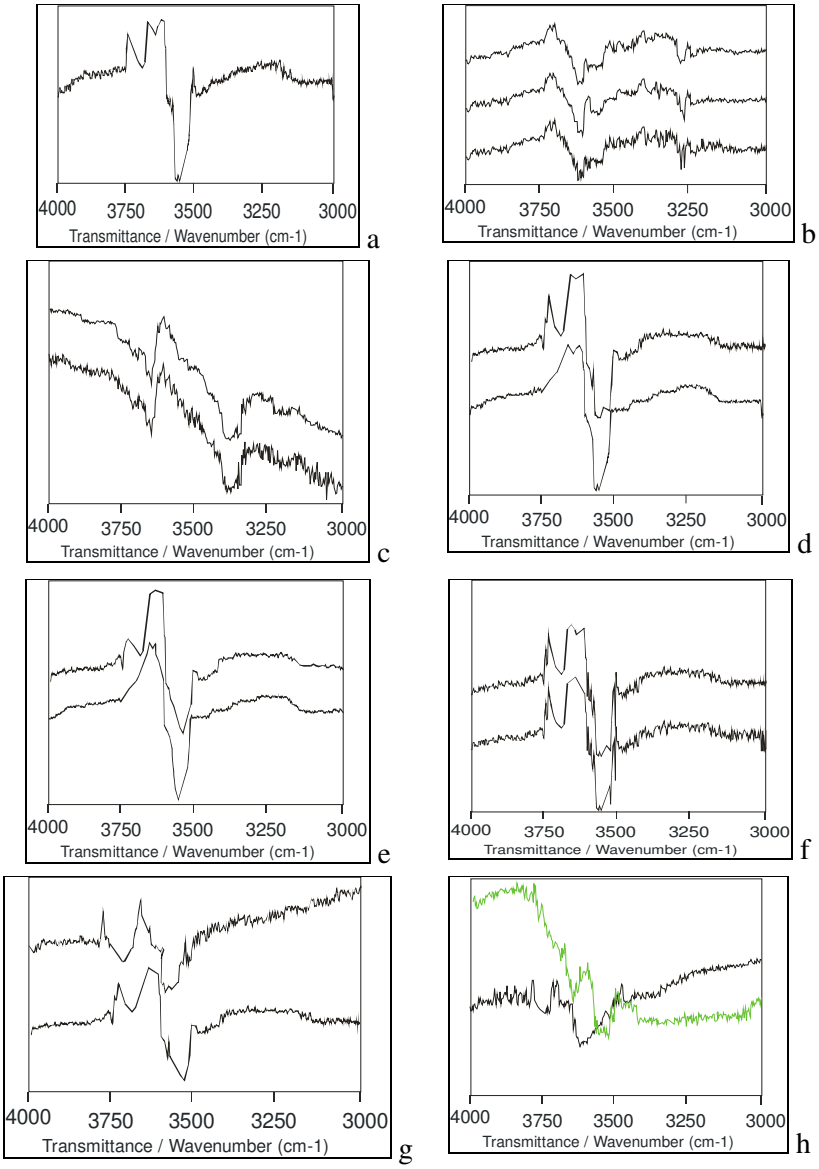


Figura 2 – Comportamento dos espectros de absorção no infravermelho das amostras de 16 cristais de turmalina pertencentes aos pegmatitos do Distrito Pegmatítico de Govenador Valadares.

4. Referencias Bibliográficas

Cesar-Mendes, J. 1995. Mineralogia e gênese dos pegmatitos turmaliníferos da Mina do Cruzeiro, São José da Safira, Minas Gerais. Sao Paulo. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociencias, Universidade de Sao Paulo, 260 p.

Fateley W.G., Dollish F.R., McDevitt N.T. and Bentley F.F. 1972. Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method. Wiley-Interscience, New York, 222 p.

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.

Korzhinsky M.A. 1995. *The behavior of components in complex fluid mixtures under high T-P conditions. Fluids in the Crust*. Eds. K.I.Shmulovich, B.W.D.Yardley, G.G.Gonchar. London: Chapman & Hall, 163-192p.

Nalini Jr., H.A. 1997. Caractérisation des suites magmatiques néoprotérozöiques de la region de Conselheiro Pena et Galiléia (Minas Gerais, Brésil). Saint-Etienne. Tese de Doutoramento, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint-Etienne, Franca, 287p.

A turmalina do Distrito Pegmatítico de Governador Valadares: características morfológicas, ópticas e cristalográficas

Daniela Teixeira Carvalho de NEWMAN[1], Ana Caroline FERREIRA[1], José Albino NEWMAN[1], Hanna BIZI[1], Marcos, Tonoli MAGESKI[1], Carlos Magno AIRAM[1], Antonio Luciano GANDINI[2], Jaqueline CAROLINO[1].

1- Universidade Federal do Espírito Santo – Grupo de Estudos em Gemologia (daniela.newman@gmail.com, carolzinha_phiona@hotmail.com, newmanminero@hotmail.com, hansdeoliver@hotmail.com, jk2_7@hotmail.com, mageski@hotmail.com, jqcarolino@yahoo.com.br), 2- Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Geologia (gandini@degeo.ufop.br).

Resumo
Os vinte cristais de turmalina, amostrados em oito corpos pegmatíticos apresentam-se, principalmente, em prismas euédricos a subédricos, alongados, biterminados ou não. Ocorrem em matizes variados de verde, vermelho e azul ou com coloração preta, algumas amostras possuem bordas verdes e centro róseo (variedade melancia). Nos pegmatitos pertencentes ao campo pegmatítico de Resplendor foram identificados cristais deformados segundo o eixo **c**, resultado de esforços perpendiculares sofridos durante o crescimento do mineral. A relação entre os parâmetros de cela unitária $a_o x c_o$ indicam que esses cristais pertencem à série shorlita-elbaíta. Observou-se uma ampla variação nos valores de índice de refração, birrefringência e densidade em função da variação de coloração, com nε entre 1,618 e 1,640; nω entre 1,639 e 1,666; birrefringência entre 0,018 e 0,030 e densidade entre 2,90 e 3,20. Observa-se a existência de uma correlação positiva entre os parâmetros físicos mencionados e a proporção de FeO+MgO, onde o aumento desses teores resulta em um aumento dos parâmetros físicos.
Palavras chave: Turmalina, Governador Valadares, Mineralogia, Cristalografia.

Abstract
The twenty tourmaline crystals sampled in eight pegmatitic frames are presented, mainly, in euhedral to subhedral prims, elongated, double terminated or not. They occur in varied hues of green, red and blue or black color, some samples have green edges and pink center (watermelon variety). In pegmatites belonging to the pegmatitic field of Resplendor deformed crystals were identified in order of the c axis, results of perpendicular efforts suffered during the mineral growth. The relationship between the unit cell parameters $a_o x c_o$ indicates that these crystals belong to schorlite-elbaite series. A wide variation in the values of refractive index, birefringence and density in function of the variation has been observed, with nε between 1,618 and 1,640; nω between 1,639 and 1,666; birefringence between 0,018 and 0,030 and density between 2,90 and 3,20. The existence of a positive co relation between the physical parameters mentioned and the proportion of FeO+MgO was observed, where the increase of these contents results in an increase in physical parameters.
Keywords: Tourmaline, Governador Valadares, Mineralogy, Crystallography.

1. Morfologia, Cor e Pleocroísmo dos Cristais

Foram coletadas amostras de turmalina nos corpos pegmatíticos Ferreirinha II, Jonas Lima I e II, Olho-de-Gato, Escondido, Córrego da vala Grande, Itatiaia, Lavra do Dada e Fiote/Jonas, pertencentes ao Distrito Pegmatítico de Governador Valadares. As turmalinas apresentam-se, geralmente, bem cristalizadas, apresentando freqüentemente hábito perfeitamente preservado ocorrendo sob a forma de prismas alongados, por vezes biterminados, em alguns casos achatados, arredondados e acículas inclusas em quartzo. Com freqüência os cristais euédricos apresentam-se sob a forma de prismas trigonais com base triangular arredondada e terminação romboédrica. É freqüente a ocorrência de cristais anédricos em massas compactas.

As cores das turmalinas dos pegmatitos amostrados variam de cristais verdes de vários matizes, vermelho pouco intenso, preto e azul; sendo que alguns apresentam-se verdes nas bordas e róseo no centro. Alguns cristais de tonalidade azul possuem um matiz tão forte impossibilitando diferenciá-los a olho nu dos cristais de turmalina preta, sendo necessária, então, a confecção de uma lâmina delgada.

Em alguns cristais dos pegmatitos do Campo Pegmatítico de Galiléia-Conselheiro Pena, principalmente das lavras do Fiote/Jonas e do Itatiaia é possível identificar um zonamento paralelo ao eixo **c** onde os cristais apresentam-se verde escuro nas bordas gradando a verde pálido no centro, sendo que nesses casos, segundo dados químicos obtidos, ocorre um empobrecimento nos teores de FeO e um enriquecimento nos teores de MnO o que gera a perda da tonalidade.

No caso dos pegmatitos pertencentes aos Campos Pegmatíticos de Resplendor e Galiléia-Conselheiro Pena (CVG, ITT, LDD, FJN) foram identificados cristais fraturados e deformados (curvados), provavelmente esse fato é resultado de esforços perpendiculares ocorridos durante o processo de *boudinage* que afetou alguns corpos pegmatíticos da região (Nalini Jr. 1997). Nos locais onde esse processo de dobramento foi mais pronunciado, foi possível observar a ocorrência de várias microfraturas preenchidas por cristais de turmalina fibrosa com hábito capilar com coloração diferente do cristal dobrado, o que evidencia um aporte secundário de líquidos durante o processo de deformação. Para Nalini Jr (1997) e Coelho (1999) a presença dessas turmalinas fibrosas é causada por uma cristalização posterior, quando as soluções já mostravam uma composição química diferente do quimismo original.

2. Parâmetros de Cela Unitária

Segundo Epprecht (1953) há uma variação das dimensões da cela unitária para turmalinas de diferentes composições, dessa forma ao se determinar os parâmetros de cela unitária das mesmas pode-se distinguir duas séries, a primeira entre elbaíta e shorlita e a segunda entre shorlita e dravita.

Na Figura 1 tem-se a distribuição desses parâmetros para as amostras de turmalina alvo deste estudo, sendo que primeiro tais dados foram plotados no diagrama a x c de Donnay & Barton (1972). Dessa forma é possível observar que as amostras dos pegmatitos do Distrito de Governador Valadares pertencem à série shorlita-elbaíta, sendo que a dispersão observada no gráfico é, provavelmente, fruto de variações composicionais significantes dos elementos traços, tais como Mg, Mn, Zn, Ti e Ca, fato esse observado por César-Mendes (1995).

3. Índice de Refração e Birrefringência

Segundo Staatz *et al.* (1995) uma das características das turmalinas é o fato de apresentarem uma grande variação nos valores de índice de refração e birrefringência. Sendo que o índice de refração está relacionado ao conteúdo de ferro na estrutura das turmalinas, desta forma, quanto maior for o conteúdo em ferro maiores serão os valores dos índices de refração.

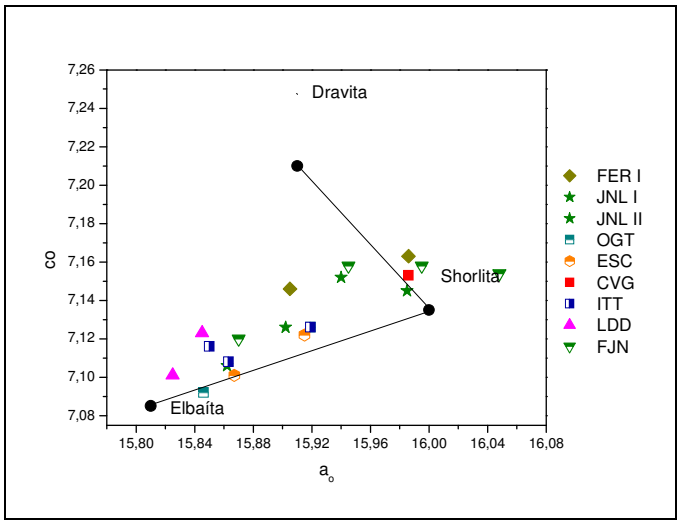


Figura 1 – Diagrama de Epprecht (1953) relacionado os parâmetros de cela unitaria a_o x c_o referente aos cristais de turmalina amostrados utilizando como parâmetro as linhas de Donay & Barton (1972).

No caso dos cristais amostrados os índices de refração e a birrefringência variaram em função da coloração, sendo que para as turmalinas de coloração preta, verde escuras e azul escuras os valores ficaram entre 1,632 e 1,640 para nε e de 1,660 a 1,666 para nω com birrefringência de 0,022 a 0,030; no caso das turmalinas de coloração verde clara e azul clara as medidas de nε variaram de 1,618 a 1,619, de nω variaram de 1,639 a 1,640 e de birrefringência de 0,021 a 0,022; já no caso das turmalinas róseas o nε variou de 1,618 a 1,630, o nω de 1,639 a 1,649 e a birrefringência de 0,018 a 0,019. Dessa forma, pode-se concluir que as shorlitas pretas, azul escura e verde escuras apresentam índices de refração maiores que as elbaítas de tonalidade rósea, azul claro e verde claro, resultando em um enriquecimento também em Fe e Mn. Tal fato é verificado ainda pelos valores obtidos para os parâmetros de cela unitária e discutidos anteriormente e já havia sido descrito por Coelho (1999) para as turmalinas dos pegmatitos do Itatiaia e Jonas/Fiote. A densidade relativa desses cristais variou de 2,90 a 3,20.

Quando se correlaciona os dados dos índices de refração, densidade e birrefringência com a soma FeO+MnO, nota-se que há uma correlação positiva o que corrobora com o proposto por Deer *et al.* (1992), sendo que o aumento dos teores de ferro e manganês resultam geralmente no aumento desses parâmetros físicos. (Figuras 2 a, b, c e d).

Nenhuma das turmalinas amostradas apresentou anomalias ópticas, sendo todas descritas como sendo uniaxiais negativas. O fenômeno óptico do tipo “efeito Kerez” também não foi descrito nessas amostras à diferença do descrito por Coelho (1999) para as amostras de turmalina dos pegmatitos do Itatiaia e Fiote/Jonas.

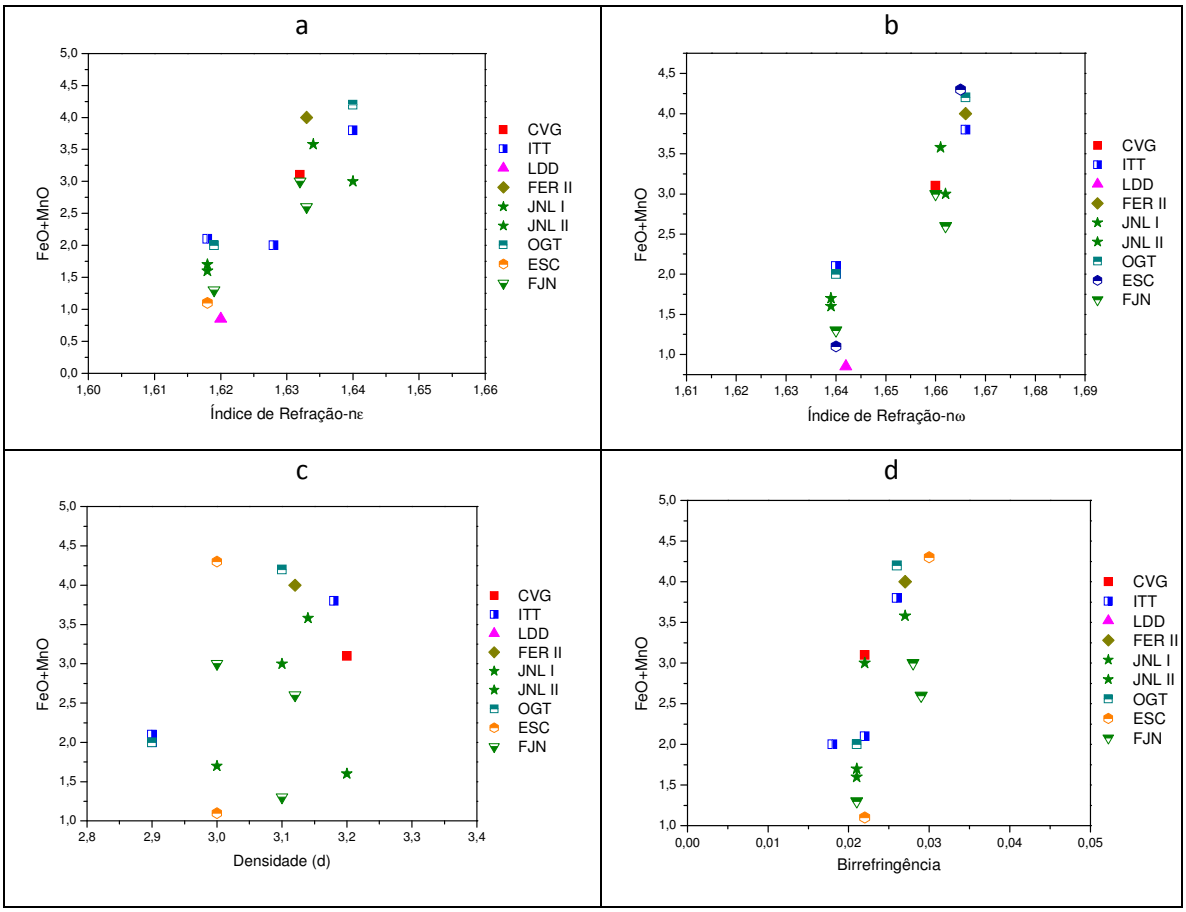


Figura 2 – Relação entre FeO+MnO e os parâmetros físicos mensurados nos cristais amostrados.

4. Bibliografia

Cesar-Mendes, J. 1995. Mineralogia e gênese dos pegmatitos turmaliníferos da Mina do Cruzeiro, São José da Safira, Minas Gerais. São Paulo. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 260 p.

Coelho S.R.C. 1999. Turmalina dos Pegmatitos Itatiaia e Fiote (Jonas), Município de Conselheiro Pena, Estado de Minas Gerais. Universidade Federal de Ouro Preto – Escola de Minas – Departamento de Geologia. Dissertação de Mestrado, 164p.

Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. 1992. An introduction to the Rock-forming minerals. 2. ed. Hong Kong, Longman Scientific & Technical. 696 pp.

Donnay G. & Barton R. 1972. Refinement of the crystal structure of Elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. TMPM, 18: 273-286.

Epprech W. 1953. Die Gitterkonstanten der Tourmaline. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilunge, **33**:481-505

Nalini Jr., H.A. 1997. Caractérisation des suites magmatiques néoprotérozöiques de la region de Conselheiro Pena et Galiléia (Minas Gerais, Brésil). Saint-Etienne. Tese de Doutoramento, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint-Etienne, Franca, 287p.

Staatz M.H., Griffitts W.R., Barnett P.R. 1965. Differences in the minor element composition of beryl in various environmemts. The American Mineralogist, 50: 1783-1795.

Balanço geoquímico de massa de rochas graníticas hospedeiras do depósito aurífero Tocantinzinho, Província do Tapajós, Pará

Érika Suellen Barbosa SANTIAGO[1], Aline Silva VIEIRA[2], Raimundo Netuno VILLAS[3], Ruperto Castro OCAMPO[4]

1- Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA - esbsantiago@gmail.com; 2- Curso de graduação em Geologia da UFPA – aline_vieirageo@hotmail.com; 3- Faculdade de Geologia da UFPA – netuno@ufpa.br; 4- Unamgen-Eldorado Gold – ruperto.castro@unamgen.com.br

Resumo
Este trabalho trata da alteração hidrotermal da fácies biotita monzogranito que hospeda o depósito aurífero Tocantinzinho e buscou quantificar as perdas e ganhos de massa com base no método de Grant. Neste depósito são reconhecidas duas variedades hidrotermalizadas, informalmente designadas de salame e *smoky*, que são quimicamente muito similares e apresentam grau fraco a moderado de alteração, que é caracterizada, sobretudo pela sericitização e cloritização. Cálculos de balanço de massa revelam que, independentemente da variedade alterada, ganhos e perdas dependeram do tipo de alteração e da razão fluido-rocha. No geral, as perdas mais significativas foram de Na_2O, CaO, MnO, SiO_2, K_2O, Sr, Rb, U e Th, ao passo que houve maior adição de MgO, TiO_2, Fe_2O_3t, ETR, PF, C e S. Estimativas apontam que, para cada m^3 de rocha, em condições isovolumétricas, houve ganhos de massa entre 21 e 100 kg, com os maiores valores sendo registrados durante a sericitização. A variedade *smoky* é mais alterada e também a mais mineralizada.
Palavras-chave: Depósito Tocantinzinho, Sericitização, Cloritização, Balanço de Massa

Abstract
This investigation deals with the hydrothermal alteration of the biotite monzogranite facies that hosts the Tocantinzinho auriferous deposit in terms of gains and losses of mass using Grant's method. Two hydrothermalized varieties of granitic rocks have been recognized which are informally termed salami and smoky. These varieties are chemically very similar and show weak to moderate degree of alteration, being sericitization and chloritization the most common types. Mass balance estimates under isovolumetric conditions reveal that mass losses or gains depended upon both the alteration type and the water-rock ratio. Na_2O, CaO, MnO, SiO_2, K_2O, Sr, Rb, U and Th were removed from the rocks whereas MgO, TiO_2, $Fe_2O_{3(t)}$, ETR, LOI, C and S have been gained during the metasomatic process. For every m^3 of altered rock, mass gains varied from 21 to 100 kg, the highest values being recorded during sericitization. The smoky variety was more intensely altered and mineralized.
Keywords: Tocantinzinho Deposit, Sericitization, Chloritization, Mass Balance

1. Introdução

O depósito Tocantinzinho está localizado na porção central da Província Aurífera do Tapajós (PAT) a cerca de 200 km a SW de Itaituba-Pa. Na área mineralizada, os fluidos hidrotermais afetaram o plúton granítico hospedeiro levando à geração de duas variedades de rochas bastante distintas macroscopicamente, porém sem diferenças mineralógicas significativas. Uma apresenta coloração avermelhada e aspecto que lembra um salame como passou a ser informalmente designada, e a outra exibe coloração cinza esverdeada (*smoky*), que é a mais alterada.

Em ambas as variedades, constatou-se grau fraco a moderado de alteração, em que se destacam a cloritização e sericitização, as quais manifestam-se na forma de substituição de minerais primários e em vênulas mono ou poliminerálicas. Este trabalho visa a contribuir

para o melhor entendimento da interação fluido-rocha, em termos de perdas e ganhos absolutos de massa experimentados pelas rochas graníticas hospedeiras daquele depósito aurífero.

2. Geologia do depósito Tocantinzinho

O depósito Tocantinzinho está alinhado ao longo de um *trend* NW-SE, junto com outros depósitos relacionados a intrusões graníticas (Palito, São Jorge, Batalha, Bom Jardim e Cuiú-Cuiú). Rochas granitoides de composição predominantemente monzogranítica, metaluminosas e de natureza cálcico-alcalina, fraturadas e brechadas, hospedam o minério aurífero, constituindo as rochas mais antigas da área do depósito (2000±6 Ma e 1998±7 Ma, Castilho *et al.* 2010). São cortadas por diques andesíticos e riolíticos. Os principais tipos de alteração hidrotermal são cloritização, sericitização, sulfetação, além de, subordinadamente, silicificação, carbonatação e hematitização. Os diferentes estilos da mineralização compreendem disseminações de sulfetos e sistemas de veios em zonas de *stockwork*. O ouro é muito fino e está intimamente associado à pirita, galena e esfalerita.

3. Materiais e Métodos

Foram usados testemunhos de furos de sondagem fornecidos pela empresa Unamgen, subsidiária da Eldorado Gold. As amostras foram analisadas petrográfica e quimicamente (FRX e ICP-MS), e suas densidades determinadas (balança de Jolly). As perdas e ganhos absolutos dos elementos maiores e traços foram calculados conforme o método de Grant (1986), comparando-se a amostra que apresentou pouca evidência de alteração com amostras das variedades salame e *smoky* mais representativas da cloritização e sericitização.

4. Resultados

4.1 Petrografia

A amostra que mais se aproxima da composição original da intrusão granítica é um biotita monzogranito, cujos únicos sinais de alteração referem-se à cloritização parcial da mica presente em quantidades em torno de 5%. Nas amostras representativas da sericitização observam-se muitas fraturas e moderada a intensa substituição dos cristais de plagioclásio por mica branca e, subordinadamente, por carbonato. São reconhecidas também vênulas constituídas de mica branca, quartzo, K-feldspato, raro carbonato, além de pirita e/ ou calcopirita. Nas amostras mais fortemente cloritizadas, as lamelas de biotita estão totalmente substituídas por clorita acompanhada de rutilo, carbonato, quartzo e mica branca. Registram-se também magnetita parcialmente hematitizada, rutilo, pirita e

calcopirita. Ocorrem, ainda, vênulas monominerálicas de clorita, bem como outras a que se juntam quartzo, mica branca e carbonato.

4.2 Balanço de massa

A mobilidade geoquímica dos elementos durante os processos hidrotermais está ilustrada graficamente na figura 1. A escolha das isóconas de massa e de Al_2O_3 implicaria uma redução de volume cerca de 1-3,5% e 7-18%, respectivamente, para todas as amostras estudadas e não seriam, assim, adequadas como referência para a análise de balanço de massas. Desta forma, assumiu-se que o processo foi isovolumétrico (fv = 1).

Durante a cloritização (figura 1A e 1B), houve perdas de Na_2O, CaO, MnO e Sr na variedade *smoky*, e de SiO_2, K_2O, Rb, U e Th na variedade salame. SiO_2 comportou-se relativamente imóvel nesse processo no tipo *smoky*. Por outro lado, houve ganhos de TiO_2, $Fe_2O_{3(t)}$, MnO, MgO, PF e C, sendo que a adição de MgO foi mais expressiva na variedade *smoky* e a dos três primeiros componentes na variedade salame. Em relação aos elementos traço, houve maior aporte de Ba e Sr no tipo salame e de ETR, à exceção do Nd, no tipo *smoky*.

Constata-se durante a sericitização (figuras 1C e 1D) que SiO_2, MnO, CaO e Na_2O perderam massa em ambas as variedades, enquanto que os demais componentes foram expressivamente adicionados. Houve aporte de praticamente todos os elementos traços, exceto Sr no tipo salame e U nos dois tipos. A sericitização foi acompanhada, em ambas as variedades, por enriquecimento dos ETR.

5. Discussões e Conclusões

Os processos hidrotermais que atuaram no depósito Tocantinzinho foram de intensidade fraca a moderada, estando evidenciados principalmente por vênulas e substituição da massa rochosa. As mais importantes mudanças químicas e mineralógicas decorreram da substituição dos minerais primários por mica branca e clorita.

A avaliação do balanço de massa mostra que, independentemente da variedade alterada, o fluido hidrotermal foi capaz de transferir grandes quantidades de massa para o corpo granítico. A maior ou menor mobilidade dos componentes foi controlada pelo tipo de alteração e razão fluido-rocha. Alguns componentes foram liberados, no entanto podem ter sido redistribuídos para a formação de fases hidrotermais, como, por exemplo, K_2O, CaO e SiO_2 que são necessários para geração de mica branca, carbonatos e quartzo, respectivamente.

Em condições isovolumétricas, os processos de cloritização e sericitização acusaram, respectivamente, ganhos em torno de 21 kg/m^3 e 100 kg/m^3 para a variedade

salame e 55 kg/m^3 e 77 kg/m^3 para a variedade *smoky*. A sericitização foi o processo que gerou as maiores abundâncias de produtos hidrotermais e as rochas sericitizadas são em geral também as mais mineralizadas. Comparativamente à variedade salame, a variedade *smoky* registra os maiores ganhos de massa.

6. Referências

Castilho M.P., Villas R.N.N., Galarza M.A.T., Pereira E. 2010. Estudo isotópico (Pb-Pb, C e O) do depósito aurífero Tocantinzinho, Província Aurífera do Tapajós, Pará-Brasil. *In*: Congresso Brasileiro de Geologia, 45, Anais. [CD-ROM]

Grant J.A. 1986. The isocon diagram – a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology,* **81**: 1976-1982.

7. Agradecimentos

Este trabalho é uma contribuição ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Geociências da Amazônia (INCT-GEOCIAM).

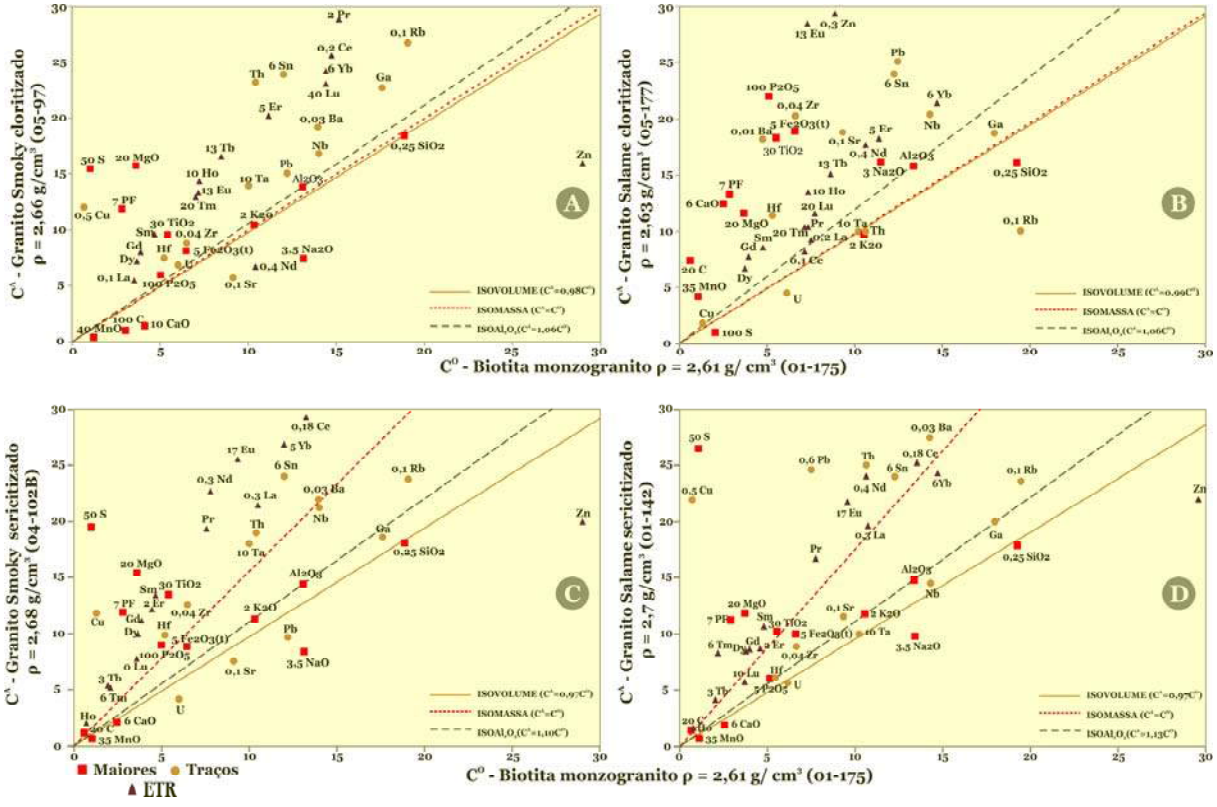


Figura 1 - Diagrama das isóconas conforme Grant (1986) para as rochas graníticas alteradas em relação ao biotita monzogranito. A) tipo smoky cloritizado; B) tipo salame cloritizado; C) tipo smoky sericitizado e D) tipo salame sericitizado. As concentrações dos elementos foram reescalonadas.

Chemistry of Jebel Oum El Khecheb phosphates (Tunisia)

Inès GALFATI[1], Essaid BILAL[2], Aïcha BEJI SASSI[1], M. Ramzi BEN ROMDHANE[3], Jacques MOUTTE[2], Fernando Machado de MELLO[4]

1- Laboratoire des Réssources Minérales et Environnement, Faculté des Sciences de Tunis El Manar (ines_galfati@yahoo.fr); 2- Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France. CNRS UMR- LMV 6425 (bilal@emse.fr); 3- Laboratoire de Valorisation des Matériaux Utiles, Centre National des Recherches en Sciences des Matériaux, Borj Cedria ; 4- IA-Depto de Geociências da UFRRJ (fermamll@ufrrj.br)

RESUMO
Fosfatos do Paleoceno-Eoceno de Jebel Oum El Khecheb (Tunisia) são fosfarenitos marrons, peletóides, litificados ou não, e ocorrem como coprolitos e restos esqueletais. A exo-ganga é composta principalmente de carbonato (bioclastos, litoclastos e dolomita), sílica (quartzo e cristobalita-opala) e silicatos (argilas: esmectita dominante, paligorsquita, sepiolita e caolinita), clinoptilolita e feldspato secundário. O fosfato é a fluorapatita carbonática (CFA), sulfatado, sódico, e rico em Sr e Elementos Terras Raras (ETR). O Sr, ETR, Th, Sc, Cs, Co, U e Rb estão relacionados ao CFA; Ta, As, Sb, Ba, Hf, Cu, Mo, Rb, Zr associado a silicatos, e Zn e Cd com sulfetos. O espectro de ETR normalizado pelo padrão NASC (*North American Shale Composite*) mostra a anomalia negativa de Ce. A razão Ce/Ce* (0,46 a 0,96) mostra a importância desta deficiência em Ce na série fosfática. O fracionamento de La/Yb varia entre 8,28 e 12,24. Ambas as razões refletem o ambiente marinho no meio de sua gênese. A anomalia negativa em térbio é registrada no espectro e proporciona uma condição confinada sub-oxidante que sustentou a incorporação dos elementos traços e ETR nas bacias fosfáticas da Tunísia.
Palavras-chave: Fosfato, Tunísia, Exo-Ganga

ABSTRACT
Paleocene-Eocene Phosphates of Jebel Oum El Khecheb (Tunisia) are phospharenites pelletoides brown lithified or not, coprolites and skeletal debris. The exogangue is mainly composed of carbonate (bioclasts, lithoclasts and dolomite), silica (quartz and opal-cristobalite) and silicate (clays: smectite dominant, palygorskite, sepiolite and kaolinite), clinoptilolite and feldspar secondary. The Phosphate is a carbonate-fluorapatite (CFA), sulfated, sodic, and rich in Sr and Rare Earth Elements (REE). The Sr, REE, Th, Sc, Cs, Co, U and Rb are related to the CFA; Ta, As, Sb, Ba, Hf, Cu, Mo, Rb, Zr associated with silicates, and Zn and Cd with sulfides. Spectra normalized REE distribution of shale (NASC: North American Shale Composite) show a negative anomaly of Ce. Ce/Ce* ratios (0.46 to 0.96) shows the importance of this deficiency of Ce in the phosphate series. The fractionation La/Yb varies between 8.28 and 12.24. Both ratios reflect the environment of the mid-genesis in the marine environment. A negative anomaly in terbium is reported in the spectra provides a confined suboxic condition and supported the incorporation of trace and REE in the phosphate basins of Tunisia.
Keywords: Phosphate, Tunisia, Exogangue

1. GEOLOGIC SETTING

The sedimentary phosphates of Tunisia were set up during the period going from upper Palaeocene to lower Eocene in sheltered structures, favourable to the formation then to the accumulation of the mineral-bearing particles. The basin of Gafsa-Metlaoui (BGM) is the seat of the most important sedimentary phosphates. The anticline sedimentary sequence of Oum El Khecheb (OEK) is located twenty kilometres far from the town of Gafsa and it is a short and narrow anticline of 11 km length and 1.5 km wide appreciably symmetrical which axis is directed E.NE-W.SW. In this work, we study the geochemistry of these phosphates.The sedimentary sequence is formed from the base to the top by: El Haria argillaceous formation (approximately 50 m); Métlaoui formation, divided into three terms: a lower term carbonated and evaporitic (approximately 85 m), an average term representing

the main phosphate series (approximately 35 m) then a higher term carbonated, formed of Bioclastic limestone (50 m) admitting a phosphate recurrence (4 m) known under the name of roof phosphate, surmounted by limestones and dolomites (35 m); The important gypseous unit (90 m) corresponding to the Jebs formation surmounted by a very detrital and river-deltaic series, of Mio-Plio-Quaternary age, representing “the continental complex” (Figure 1).

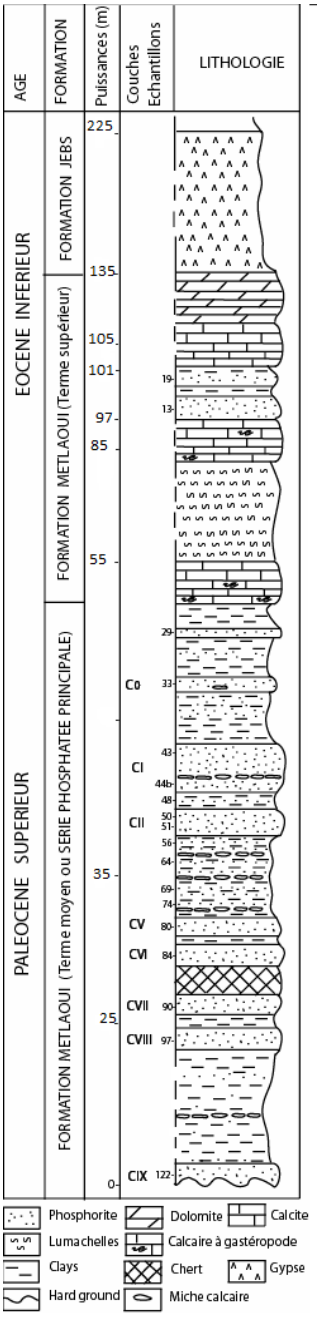


Figure 1: Simplified phosphate sedimentary sequence age Palaeocene-Eocene of sector Oum El Khecheb (Basin Gafsa-Métlaoui).

Upper Palaeocene to lower Eocene phosphates of OEK are pelletoid, granular phosphates of arenite type (phospho-arenites) brown, hard or non lithified and coprolithic, with skeletal remains and teeth. The exogangue is primarily carbonated (bioclasts, lithoclasts and dolomite), siliceous (quartz and opal-cristobalite), and is silicated: (clays: smectites dominant, palygorskite, sepiolite and kaolinite), clinoptilolite and incidentally feldspars.

2. MINERALOGY

The study by DRX of the powders of the total rocks revealed the principal mineral in the phosphates layers is the carbonate Fluor apatite (CFA). The contents are significant along the principal phosphates series and decrease in roof phosphate. The phosphate mineralisation is primarily made up of loose or hardened phosphate by calcite, rarely by dolomite or silica. The pellets (50 - 100 µm) are composed of cryptocrystalline apatite, loaded or not with organic matter. The coprolites of larger size (1 or 2 cm) have variable forms, a less resistance to the crack and infra porosity. They also consist of cryptocrystalline apatite, with the fine silt fraction. Depend on the intensity of the reworking underwent before their immobilization the clastic osseous have different form and size. The bio-clastic phosphates are represented by the macro and the micro fauna. It is represented by molluscs, gastropods and lamellibranches; they are internal moulds of centimetres specimens often observed.

Micro quartz occurs, the opal-cristobalite constitutes the principal component of the cherts, the feldspars are in roof phosphate C0 layer (19, 13), CI (29, 43), CVII (90) and CIX layer (122) and dolomites are in C0 (19, 13), CI (29) and cherts zone (87, 88). Calcite can constitute the cement of the different phases of the rocks or be among the allochems in the forms of bioclasts or lithoclasts. The argillaceous matrix characterizes the loose phosphate sandstones. The clinoptilolite is associated with the principal phosphates series. The clay minerals are alongside the profile, smectites, palygorskite, sepiolite, and kaolinite and illite traces. The Smectites constitutes the principal component of phyllite. It accounts 100% of clays in layer CI (33) and the upper part in main phosphates series (29). The Kaolinite represents about 5% and present especially at the base of the phosphates series (122). The Mg clays (palygorskite, sepiolite) characterizes CVIII (97), CVII (90), CVI (84), CII (50, 51).

3. CHEMICAL COMPOSITION

The most economically values of P_2O_5 % (20% - 28%) are localized in the layers. The Fluor contents (1.5% up to 3.26%) are correlated with P_2O_5 values. The Na_2O contents vary between 0.13 and 1.3%. The highest values characterize the richest layers in phosphate. The Na is associated to the silicates, the clinoptilolite and the smectites. The CaO contents are high, of 40% in the mineral-bearing beds and 11% in cherts. The MgO (4.5%) are essentially present in roof phosphate associate to dolomite. The phosphates of OEK are richer in Zr (52 - 135 ppm) comparably with phosphates usually observed which found rates ranging in 13 - 20 ppm (Figure 2). The sedimentary phosphates are more detrital fraction contribution resulted of a volcanic ash in the OEK sedimentary basin. The Zr/P_2O_5 ratio decrease regularly from the roof phosphates to the zone of alternations. The Cd (13 - 87 ppm), Zn (58 - 621 ppm), Cr (119 - 462 ppm), Cu (7 - 35ppm), Ni (13 - 114 ppm) and Sr

(1994 ppm) contents are higher in same stratigraphy layer. Sum of REE (148 to 707 ppm) correspondes to P_2O_5 concentrations ranging from 22 to 28%. Roof phosphates are characterized by low REE contents. The Ce/Ce* ratio (0.46 to 0.96), shows the importance of the cerium deficit in the phosphates layers. A negative Tb anomaly is pointed out in the spectra. Fractionation of light-REE to heavy REE, represented by the La/Yb report/ratio between 8.28 and 12.24

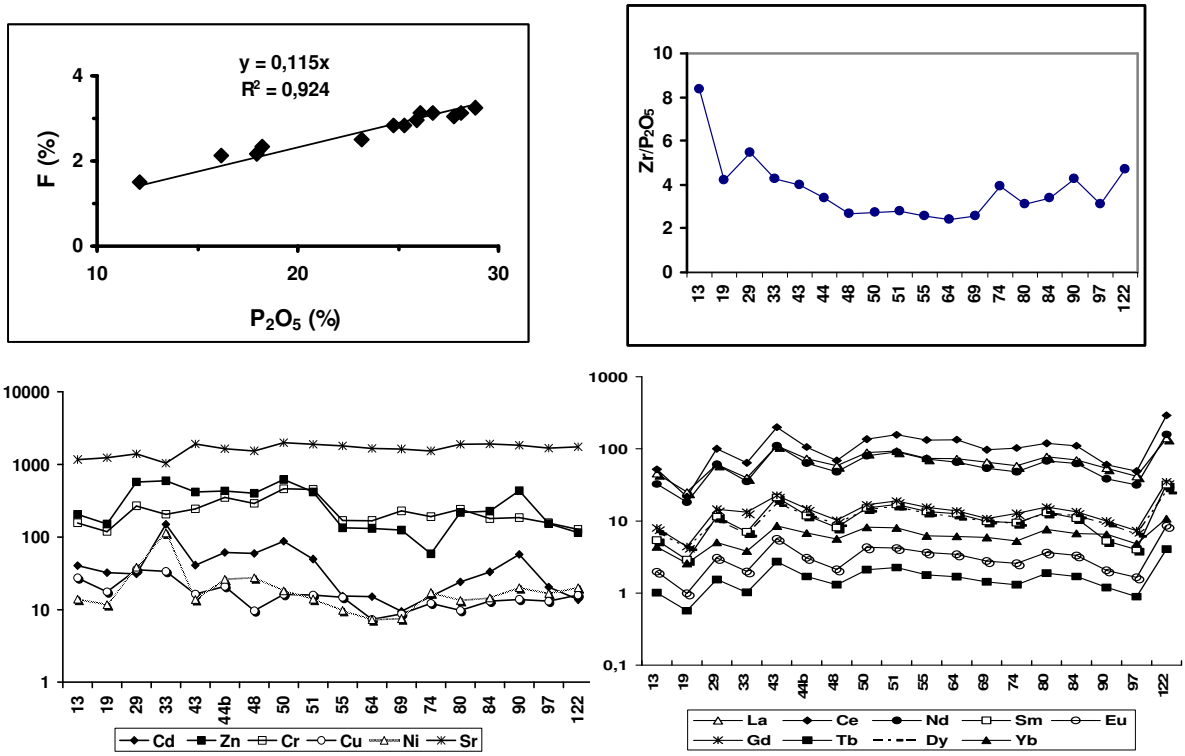


Figure 2: Chemical composition of phosphate in the Gafsa-Metlaoui basin.

The phosphates of OEK are characterized by economical mineralizations. The PO_4^{3-} radical of apatite of OEK is partially replaced by CO_3^{2-} and SO_4^{2-}. This explains the proportioned fluorine excess. Consequently, the apatite of OEK is carbonated, fluorinated and is sulphated with Ca substitutions by Na, Sr, REE, Th. The Cd, Zn, Cr, Ni, Co and Sr contents are linked with smectites, palygorskite and sepiolite and in the clinoptilolite. Zr contents are related to volcanic activity (Beji Sassi, 1984). The Zr being included in the composition of volcanic glasses, pyroclastic remains. The feldspars in phosphates layers are contemporary volcanism and the phosphate genesis. The anomaly of Cerium attests a marine origin of phosphate sedimentary sequence. Considering the preceding results, we advance for the Fluorapatite carbonate an origin in a suboxic environment protected in interstitial waters that carried trace elements.

4. REFERENCES

BEJI SASSI A., (1984) - Pétrologie, Minéralogie et Géochimie des sédiments phosphatés de la bordure orientale de l'île de Kasserine (Tunisie). Thèse Doct 3eme cycle, Univ Tunis, 210p.

Novos dados composicionais de zircão como indicadores de granitos estaníferos: os granitos Campinas (RS), Pedra Branca (GO) e Kymi (Finlândia)

Claudio Nery LAMARÃO[1], Régis Munhoz Krás BORGES[1], Gisele Tavares MARQUES[2]

1- Instituto de Geociências-UFPA. lamarao@ufpa.br; munhoz@ufpa.br; 2- Programa e Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica-UFPA. gisageo15@yahoo.com.br.

Resumo

Análises químicas semiquantitativas obtidas por MEV-EDS em cristais de zircão dos granitos Campinas (RS), Pedra Branca (GO) e Kymi (Fin) revelaram conteúdos elevados de Hf (±Y) e baixas razões Zr/Hf no sentido das rochas mais evoluídas e portadoras de mineralizações de Sn. Comportamento geoquímico similar foi encontrado em zircões de outros corpos estaníferos do Cráton Amazônico. Tais dados indicam que a assinatura geoquímica do zircão pode ser utilizada como guia de avaliação preliminar do potencial de granitos especializados e que o conjunto MEV-EDS pode ser uma ferramenta útil na exploração de depósitos estaníferos.
Palavras-chave: Cráton Amazônico, zircão, granitos estaníferos, MEV, alteração hidrotermal.

Abstract

Semi-quantitative chemical analysis obtained by SEM-EDS on zircons from the Campinas (RS), Pedra Branca (GO) and Kymi (Fin) granites revealed high contents of Hf (±Y) and low Zr/Hf ratios towards the more evolved and Sn-bearing rocks. Similar geochemical behavior was found in zircons from other tin-granites of the Amazon Craton. These data indicate that the geochemical signature of zircon can be used as a guide for preliminary assessment of the potential for specialized granites, indicating that SEM-EDS pair can be a useful tool in the tin deposits exploration.
Keywords: Amazon Craton, zircon, tin granites, SEM, hydrothermal alteration.

Introdução

Zircões mostram grande resistência a alterações físicas e químicas. Neste sentido, a presença de certos elementos-traço em sua estrutura, como Hf, Y, Nb, Ta, Th, U, ETR, P e Ca, têm sido utilizada na identificação da natureza de suas rochas fonte, na caracterização de processos de fracionamento magmático, em estudos de proveniência de zircões detríticos (Uher et al. 1998, Belousova & Griffin 2002) ou como indicadores do potencial metalogenético de granitos evoluídos (Wang et al. 2000, Lamarão et al. 2007, 2010). O conjunto Microscopia Eletrônica de Varredura-Catodoluminescência (MEV-CL) é uma ferramenta importante nos estudos de zircão, uma vez que pode revelar feições internas quase sempre invisíveis na microscopia convencional e em imagens de elétrons retroespalhados (ERE). Além disso, é muito útil em datações geocronológicas pontuais, as quais necessitam de imagens de CL para melhor definição do local a ser datado. Zircões com teores elevados de Hf encontrados em rochas graníticas são típicos de rochas evoluídas e mineralizadas a metais raros (Sn, Nb, Ta, W). Mostram razões Zr/Hf baixas, as quais podem ser interpretadas como uma assinatura herdada de fusões graníticas evoluídas

ou produzidas durante processos de albitização das rochas hospedeiras por fluidos ricos em F (Kempe et al. 2004).

Este trabalho envolve imagens de MEV-ERE-CL e análises semiquantitativas por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) de zircões dos granitos Campinas, localizado no Escudo Sul-Riograndense, Pedra Branca, situado na Província Estanífera de Goiás e Kymi, do sudeste da Finlândia. O objetivo principal é mostrar que zircões de granitos especializados mostram uma assinatura geoquímica característica, com enriquecimento em Hf e baixas razões Zr/Hf em relação a granitos não mineralizados. Os dados obtidos foram comparados aos de granitos de outras províncias estaníferas e aos de granitos não mineralizados do Cráton Amazônico (Lamarão et al. 2007, 2010).

Contexto geológico

O granito estanífero Campinas localiza-se na faixa leste do Cinturão Dom Feliciano, Distrito Estanífero de Encruzilhada do Sul (RS). Biotita granitos da Suíte Intrusiva Campinas geraram alteração localizada em cúpulas representadas por zonas micáceas e zonas argilizadas. Ambas as associações foram acompanhadas por geração de veios de quartzo e corpos de greisens com cassiterita (Frantz 1997). Neste estudo foram analisados zircões de biotita granitos e sienogranitos.

O corpo Pedra Branca é um dos granitos mineralizados a Sn da Província Estanífera de Goiás. É formado por biotita-granito porfirítico a equigranular e granitos albitizados, além de greisens mineralizados. Os depósitos estaníferos associados são característicos de cúpulas graníticas greisenizadas (Botelho 1984). Foram analisados zircões de biotita granitos menos evoluídos do Maciço Mendes, e de biotita granitos intermediários e leucogranitos pertencentes ao granito Pedra Branca.

O granito Kymi representa a parte apical de um pluton epizonal que intrudiu o batólito rapakivi Wiborg, Finlândia. Mostra estrutura formada, da borda para o centro, por pegmatito (*stockscheider*), topázio-granito equigranular e topázio-granito porfirítico. É portador de greisens e veios de quartzo mineralizados a cassiterita, wolframita, berilo e sulfetos (Haapala & Lukkari 2005). Foram analisados zircões dos granitos equigranulares e porfiríticos.

Resultados

No Granito Campinas, zircões do biotita-granito são dominantemente euédricos e fortemente zonados. Seus teores de Hf e Y variam de 1,5 a 3,3% e de 0,5 a 5,8%, respectivamente, com razões Zr/Hf entre 15,9 e 41,2. Por sua vez, zircões do sienogranito são anédricos, corroídos e comumente preenchem cavidades. Mostram, para esses

mesmos elementos, teores de 4,6 a 7,9% e de 0,3 a 3,6%, com razões Zr/Hf comparativamente mais baixas (6,3 a 9,7). Tais rochas contêm depósitos de cassiterita.

No granito Pedra Branca, os zircões do biotita-granito variam de euédricos a subédricos, mostram zoneamentos composicionais e, nos tipos intermediários, cristais com manchas escuras com até 3,6% de Ca, sugerindo atividade hidrotermal nessas rochas. Os cristais de zircão dos leucogranitos são comparativamente mais finos, subédricos a anédricos e corroídos. Os conteúdos de Hf variam, no sentido biotita-granito pouco evoluído-biotita-granito intermediário-leucogranitos, de 1,4 a 3,0%, de 1,5 a 4,1% e de 2,2 a 6,7% e os de Y de 0,5 a 4,8%, de 0,5 a 2,6% e de 2,5 a 13,5%. A razão Zr/Hf decresce, neste mesmo sentido, de 39,5 a 15,3, de 34,9 a 12,6 e de 18,3 a 6,0. Neste corpo, as rochas leucograníticas são portadores de cassiterita.

O granito Kymi é composicionalmente zonado, sendo constituído internamente por topázio-granito porfirítico e, mais externamente, por topázio-granito equigranular. Zircões do topázio-granito porfirítico são subédricos a anédricos e finos a médios. Indicaram conteúdos de Hf entre 1,4 e 4,6% e de Y entre 0,6 e 5,9%, com razões Zr/Hf entre 10,7 e 38,8. Por outro lado, zircões do topázio-granito equigranular são dominantemente finos e anédricos, comumente associados a cristais de columbita. Apresentam teores de Hf variando de 3,1 a 8,3% e razões Zr/Hf comparativamente mais baixas, variando de 9,6 a 4,9.

Discussão e conclusões

Zircões dos granitos Campinas, Pedra Branca e Kymi analisados por MEV-EDS apresentaram teores elevados de Hf e razões Zr/Hf sistematicamente mais baixas no sentido das fácies mais evoluídas, indicando que a diferenciação magmática contribuiu para esta feição. Os conteúdos de Y desses zircões tendem a seguir igualmente esta tendência, embora teores mais elevados tenham sido detectados em zircões de rochas menos evoluídas dos corpos Campinas e Kymi. Cristais de zircão do biotita-granito evoluído do corpo Pedra Branca apresentaram manchas escuras enriquecidas em Ca, indicando atuação de atividade hidrotermal nessas rochas. Em todos os três corpos graníticos, a mineralização de Sn e Sn+W está associada às rochas mais evoluídas, portadoras de zircões ricos em Hf, por vezes em Y, e com razões Zr/Hf mais baixas em relação àquelas menos evoluídas. Zircões de granitos mineralizados das Províncias Estaníferas do Sul do Pará, Pitinga e Rondônia (Lamarão et al. 2007, 2010) apresentaram comportamento similar. Por outro lado, zircões de granitos não mineralizados da Suíte Jamon, sudeste do Cráton Amazônico, e do granito pórfiro Santa Rosa, associado aos corpos estaníferos da região do Xingu, mostraram assinatura geoquímica distinta daquela encontrada em zircões das rochas

mineralizadas, com conteúdos de Hf mais baixos (1,1 a 3,6%) e razões Zr/Hf comparativamente mais elevadas (14,5 a 46,0).

Os resultados apresentados demonstram que a assinatura geoquímica do zircão, com enriquecimento significativo em Hf (±Y, Th) e baixas razões Zr/Hf, pode ser utilizada como guia na avaliação preliminar do potencial metalogenético de granitos estaníferos. Tais dados podem ser obtidos através de análises semiquantitativas por MEV-EDS, tornando esta uma ferramenta importante em levantamentos voltados para a exploração mineral.

Agradecimentos

Ao Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitóides-GPPG e ao IG da UFPA. Este trabalho é uma contribuição ao Instituto de Geociências da Amazônia-GEOCIAM (INCT–CNPq/MCT/FAPESPA – Proc. 573733/2008-2).

Referências

Belousova, E.A., Griffin W.L. 2002. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. Contribution to Mineralogy and Petrology 143, 602-622.

Botelho 1984. O Granito Pedra Branca (Goiás) e as mineralizações de estanho associadas. Dissertação de Mestrado, UnB, nº 30.

Frantz J.C. 1997. Petrologia e hidrotermalismo dos granitóides estaníferos do Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado, UnB, 264 p.

Kempe, U., Gruner, T., Renno, A.D., Wolf, D., René, M. 2004. Discussion on Wang et al. (2000) "Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China". Mineralogical Magazine (64): 867-877.

Lamarão C.N., Dall'Agnol, R., Soledade, G.L, Silva, J.S. 2007. Variações composicionais de zircão em granitos anorogênicos proterozóicos do Cráton Amazônico: implicações metalogenéticas. Revista Brasileira de Geociências 37 (4): 693-704.

Lamarão C.N.; Dall'Agnol, R.; Silva, J.S; Soledade, G.L. Morphological and compositional variation in zircons of tin-specialized Paleoproterozoic A-type granites of the Amazonian craton: Metallogenic implications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON A-TYPE GRANITES AND RELATED ROCKS THOUGH TIME (IGCP-510); Helsinki-Finland, 2010. O. Tapani Ramo, Sari Lukkari, Aku Heinonen (Editors). University Helsinki – Department of Geosciences and Geography. Helsinki University Print, Abstract Volume.

Haapala & Lukkari 2005. Petrological and geochemical evolution of the kymi stock, a topaz granite cupola within the Wiborg rapakivi batholiths, Finland. Lithos (80): 347-362.

Uher P., Breiter, K., Klecka, M., Pivec, E. 1998. Zircon in highly evolved Hercynian Homolka Granite, Moldanubian Zone, Czech Republich: indicator of magma source and petrogenesis. Geologica Carpathica 49 (3): 151-160.

Wang R.C., Zhao, G.T., Lu, J.J., Chen, X.M., Xu, S.J., Wang, D.Z. 2000. Chemistry of Hf-zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China. Mineralogical Magazine (64): 867-877.

Assinatura geoquímica das opalas laranja de Buriti dos Montes (PI)

Gisele Tavares MARQUES[1], Marcondes Lima da COSTA[2]

1 – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica/UFPA – gisageo15@yahoo.com.br; 2 – Instituto de Geociências/UFPA, Pesquisador CNPq – mlc@ufpa.br

Resumo
As opalas laranja de Buriti dos Montes ocorrem principalmente como vênulas e veios nos arenitos do Grupo Serra Grande, onde intrudiram diabásios da Formação Sardinha. Também como brechas no contato da encaixante com os diques, e depósitos coluvionar e fluvial. A característica principal dessas opalas é o conjunto de inclusões sólidas, que confere uma beleza exótica e incomum a essas gemas, consideradas como produto de processos hidrotermais por vários autores. As opalas apresentam 90,14 % de SiO_2, 1,32 % de Al_2O_3, 0,2 % de Fe_2O_3 e 8,03 % de água. As concentrações de Al e Fe, relativamente maiores que os demais componentes, podem estar associadas às inclusões sólidas compostas de caulinita e hematita. Os elevados teores de Ba, 195 a 1373 ppm, são provavelmente decorrentes de inclusões de barita, que ocorre como veios nas encaixantes das opalas. Hematita, barita e caulinita remetem ao ambiente hidrotermal onde as opalas se formaram.

Palavras-Chave: Assinatura Geoquímica, Opalas Laranja, Buriti dos Montes (PI)

Abstract
Orange opals of Buriti dos Montes occur mainly as veinlets and veins in sandstones of the Serra Grande Group, where diabase of the Sardinha Formation intruded. Also as breccias in contact with the enclosing dikes, and colluvial and fluvial deposits. The main feature of these opals is the set of solid inclusions, which gives an unusual and exotic beauty of these gems, considered as the product of hydrothermal processes by various authors. Opals have 90,14% SiO_2, 1,32% Al_2O_3, Fe_2O_3 0,2% and 8,03% water. The concentrations of Al and Fe, relatively higher than other components, may be associated with solid inclusions composed of kaolinite and hematite. The high content of Ba, 195 to 1373 ppm, are probably due to inclusions of barite, which occurs as veins in host rocks of opals. Hematite, barite and kaolinite refer to the hydrothermal environment where the opals were formed.

Keywords: Geochemical Signature, Orange Opals, Buriti dos Montes (PI)

1. Introdução

O estado do Piauí, nordeste do Brasil, é conhecido no cenário gemológico nacional e internacional por abrigar importantes ocorrências de opalas: as opalas preciosas de Pedro II e as opalas laranja de Buriti dos Montes, estas, um pouco menos conhecidas, mas portadoras de uma beleza exótica incomum, impressa principalmente por suas inclusões sólidas. As opalas de Buriti dos Montes ocorrem principalmente na forma de vênulas e veios nos arenitos do Grupo Serra Grande, os quais foram intrudidos por diabásios da Formação Sardinha. Elas ocorrem também cimentando brechas na zona de contato da encaixante com os diques, bem como depósitos secundários tipo coluvionar e fluvial. As opalas laranja de Buriti dos Montes têm estrutura homogênea e maciça em que as esferas de sílica opalina (150 a 500 nm de diâmetro) estão envolvidas por cimento opalino indiferenciado. Sua cor varia de amarelo claro a vermelho amarronzado, que parece ser provocada pelas inúmeras inclusões sólidas de diferentes morfologias e composições químico-mineralógica. Segundo Gomes (2002), Gomes & Costa (2000, 2007), Bahia *et al*. (2010) e Marques (2011) as

opalas laranjas de Buriti dos Montes são produtos de atividades hidrotermais desenvolvidas durante as intrusões de diabásios nos arenitos. O presente trabalho discute a assinatura geoquímica dessas opalas e sua relação com as encaixantes e as atividades hidrotermais.

2. Materiais e Métodos

O estudo geoquímico das opalas laranja de Buriti dos Montes utilizou-se de análises químicas obtidas por duas técnicas principais: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) desenvolvida no Museu Paraense Emílio Goeldi e análise química de amostra total por ICP-MS, a qual foi realizada nos laboratórios da Acme Analytical Laboratories Ltda.

2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Algumas amostras foram fragmentadas e fixadas nos stubs com fita adesiva dupla face, e outras destinadas à confecção de lâmias polidas. O material foi metalizado com ouro para obtenção de imagens de elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE) e catodoluminescência (CL). As imagens de CL foram produzidas em um aparelho de Monocatodoluminescência da Gatan acoplado ao MEV LEO ZEISS modelo 1430, no LABMEV – IG/UFPA. Também foram determinações químicas semiquantitativas com auxílio de EDS (energy dispersive spectrometry) para O, Si, Al, K, Ti, Fe, Cr, Co e Ni, utilizando-se o MEV LEO ZEISS modelo 1530 VP. As condições analíticas foram: corrente do feixe = 90 µa, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 15 mm, tempo de análise = 30 s com 3000 a 4000 c/s para cada análise.

2.2. Espectrometria de Massa com Plasma Induzido (ICP-MS)

Com esta técnica foi determinada a composição química (elementos maiores, C, S, e elementos-traço incluindo os elementos terras raras) de rocha total em quatro amostras dominadas por opala. As amostras foram inicialmente pulverizadas, e 200 mg fundidas com metaborato e tetraborato de lítio. O material fundido foi dissolvido com ácido nítrico. Os elementos químicos foram então determinados por ICP-MS. A perda ao fogo (PF) é dada por diferença de peso, após queima a 1000 ºC.

3. Resultados e Discussões

Como esperado, foi constatado que as opalas analisadas são formadas principalmente de SiO_2, 90,14 % em média. Completam a composição química, água (PF) com 8,03 %, Al_2O_3 com 1,32 % e Fe_2O_3 com 0,2 %. A quantidade de água na constituição destas opalas é sensivelmente maior em relação aos dados obtidos por Gomes (2002). As concentrações de Al e Fe são relativamente maiores que os demais componentes, e podem

estar associadas às inclusões sólidas, pois a maioria delas é composta de caulinita e hematita, minerais formados predominantemente por estes elementos. O Al pode representar também eventuais substituições do Si nos componentes da própria opala.

Os valores muito baixos de TiO_2, confirmam que apenas a sílica apresentou alta solubilidade e mobilidade durante a formação das opalas, pois não incluíram o titânio. As amostras de opalas mais ricas em inclusões sólidas apresentam concentrações mais elevadas de elementos maiores, à exceção de Na e Ca. Entre os elementos-traço, se destacam apenas os valores de Ba, que oscilam entre 195 ppm e 1373 ppm, com média de 808 ppm, que provavelmente são decorrentes de inclusões de barita, que ocorre como veios nos arenitos encaixantes das opalas (Gomes, 2002). O padrão de elementos terras raras (ETR), de modo geral, apresenta fracionamento contínuo, moderado, e, portanto empobrecimento de terras raras pesados (ETRP). As amostras mais ricas em Al_2O_3 e Fe_2O_3, também são mais enriquecidas em elementos-traços inclusive ETR. Provavelmente refletem a maior abundância de inclusões sólidas compostas por hematita e caulinita, que poderiam alojar esses elementos.

Foram observadas bordas de reação em algumas amostras, possivelmente originadas por dissolução parcial de inclusões compostas por hematita, resultando em zonas com maiores concentrações de Fe sob a forma de óxi-hidróxidos (OH-Fe) remobilizados e reprecipitados, dando origem aos zoneamentos de cor.

4. Conclusões

As opalas laranja de Buriti dos Montes têm uma assinatura geoquímica representada por Si-Fe-Ba. Fe encontra-se como oxi-hidróxidos formando as inclusões sólidas, que lhes confere a cor laranja, portanto não está na rede “subcristalina” da opala. Ba também representa possíveis inclusões de barita. O zoneamento de cor é dado pelos mobilizados de OH-Fe no interior das opalas. A possível existência de micro e nanoinclusões ricas em OH-Fe também pode contribuir para este efeito, conforme Fritsch et al. (1999, 2002, 2006), Steffen (2000), e Galillou et al. (2008). A presença de hematita, barita e caulinita remete ao ambiente hidrotermal onde as opalas se formaram.

5. Referências

BAHIA, G. T. M.; COSTA, M. L. DA; GOMES, E. R. As inclusões sólidas das opalas laranja de Buriti dos Montes (PI). In: Congresso Brasileiro de Geologia. 45. 2010. Anais ... Belém. 2010.

FRITSCH, E.; RONDEAU, B.; OSTROOUMOV, M.; LASNIER, B.; MARIE, A.-M.; BARRAULT, A.; WERY, J.; CONNOUÉ, J.; LEFRANT, S. Découvertes récentes sur l'opale. Revue de Gemmologie a.f.g 138/139, p. 34-40. 1999.

FRITSCH, E.; OSTROOUMOV, M.; RONDEAU, B.; BARREAU, A.; ALBERTINI, D.; MARIE, A.-M.; LASNIER, B.; WERY, J. Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of color and comparison

with other common opals of gemmological significance. The Australian Gemmologist, v. 21. p. 230-233. 2002.
FRITSCH, E.; GAILLOU, E.; RONDEAU, B.; BARREAU, A.; ALBERTINI, D.; OSTROUMOV, M. The Nanostructure Of Fire Opal. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 352. p. 3957–3960. 2006.
GAILLOU, E.; DELAUNAY, A.; RONDEAU, B.; BOUHNIK-LE-COZ, M.; FRITSCH, E.; CORNEN, G.; MONNIER, C. The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. Ore Geology Reviews, v. 34. p. 113-126. 2008.
GOMES, E. R. Mineralogia e gemologia da opala laranja de Buriti dos Montes (Piauí, Brasil). 2002. 89f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica). Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2002.
GOMES, E. R. & COSTA, M. L. DA. A Opala Laranja de Buriti dos Montes, Piauí. In: Simpósio Brasileiro de Tratamento e Caracterização de Gemas, 1., 2000. Anais ... Ouro Preto, 2000. p. 35.
GOMES, E. R. & COSTA, M. L. DA. Opalas do Piauí, Pedro II – Buriti dos Montes (Parte II). Diamond News, p. 54-59. 2007.
MARQUES, G. T. Inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes (Piauí – Brasil): morfologia, mineralogia e composição química. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia). Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Facudade de Geologia, Belém, 2011.
STEFFEN, G. Farbe und lumineszenz von mineralien. Stuttgart: Ed. Enke. 2000. 150p.

Utilização de análises químicas para classificação dos litotipos do minério de ferro e modelagem 3D da mina de Brucutu - MG.

Glauco Angeli

VALE (GAMGF – Gerência de Modelagem Geológica, Belo Horizonte.) glauco.angeli@vale.com

Resumo

A mina de Brucutu localizada na porção centro norte do Quadrilátero Ferrífero apresenta 19 tipos litológicos distintos, classificados de acordo com suas características físico-químicas. Esses litotipos são determinados através dos teores globais de Fe, Si, P, Al, Mn, Ca, Mg, PPC (perda por calcinação) e também pela granulometria, sendo classificados como compactos, semi compactos e friáveis. Foram discriminados dois tipos de coberturas recentes, sete tipos de hematititos (hidratados e não hidratados) que apresentam teor de Fegl acima de 58%, sete tipos de itabiritos (hidratados e não hidratados) e suas encaixantes. Na modelagem geológica, foram utilizadas cerca de 5.250 amostras, geradas a partir de 59.517,83 metros de sondagem rotativa diamantada, pode-se chegar a um total de 606 amostras de hematititos (não contaminados) com teor superior a 62% de Fegl e 306 amostras de hematititos hidratados (com Al ou PPC acima de 3%) com teor acima de 58% de Fegl. Para os itabiritos a separação é semelhante, diferenciando apenas para os teores de Fegl menores que 62% e 58% para não hidratados e hidratados respectivamente. Com a construção de um modelo 3D mais confiável, podem-se otimizar os trabalhos de mineração, reduzindo custos operacionais e consequentemente atender as exigências do mercado com maior competitividade.
Palavras-chave: Minério de ferro, quadrilátero ferrífero, mina de Brucutu, geoquímica global, modelagem geológica.

Abstract

Brucutu mine located in the central north portion of the Iron Quadrangle has 19 different lithological types classified according to their chemical and physical properties. These lithotypes are determined according to grades of Fe, Si, P, Al, Mn, Ca, Mg, LOI (loss of ignition) and by particle size fractions. They were classified as compact, semi compact and friable. It was possible to recognize: two types of covering, seven types of hematitites (hydrated and non hydrated) with Fegl higher than 58%, seven types of itabirites (hydrated and non hydrated) and their hosted rocks. In the geological modeling 5,250 samples from 59,517.83 meters of diamond drills, where permit to reach a total of 606 hematitites samples (non contamined) with content up to 62% of Fegl and 306 samples of hydrated hematitites (with Al or LOI above 3%) with content up to 58% Fegl. For the itabirites separation is similar with difference only in their minor content Fegl from 62% to 58% for non-hydrated and hydrated respectively. By the construction of a more accurate 3D model, good results in the mining, reducing the operation costs and also to pay attention to the requirements of the competition business.
Keywords: Iron ore, Iron Quadrangle, Brucutu mine, global geochemical, geological modeling.

1. Introdução

A mina de Brucutu está localizada na porção centro norte do quadrilátero ferrífero, no município de São Gonçalo do Rio Abaixo, cerca de 110m quilômetros de Belo Horizonte (Figura 1). Para contribuir com os trabalhos de planejamento de mina de longo prazo, é feito um modelo geológico 3D com aproximadamente 21 quilômetros quadrados. Para a elaboração deste modelo, é utilizado um banco de dados contendo aproximadamente 59.515 metros de sondagem rotativa diamantada, gerando um total de 129.623 amostras. Essas amostras são classificadas de acordo com os teores obtidos, seguindo a árvore de classificação litológica elaborada para a operação de mina.

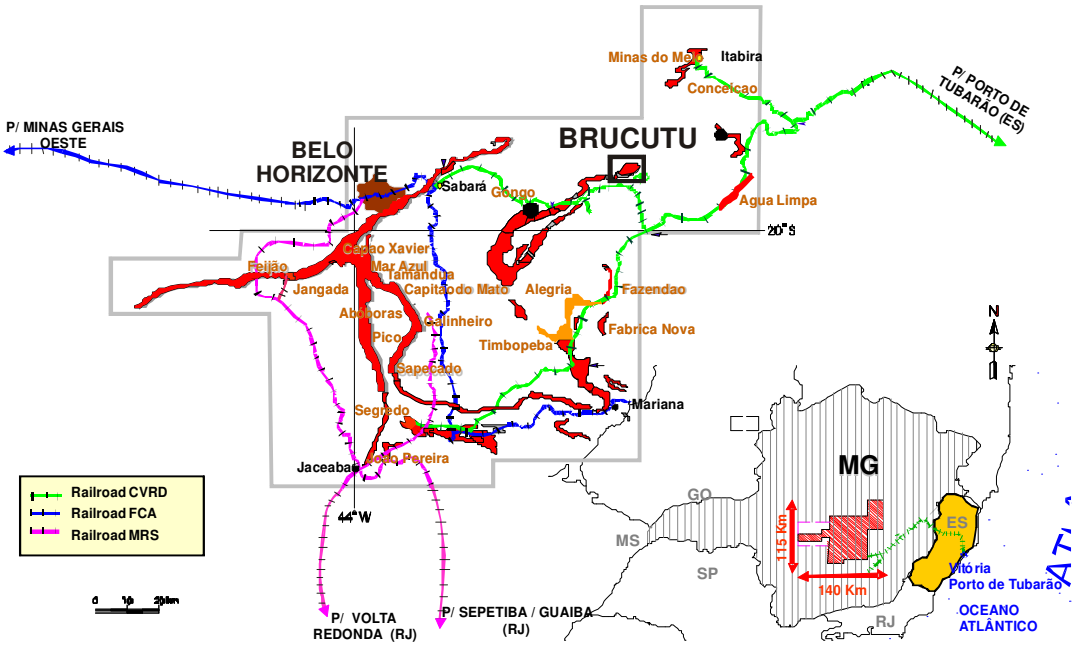


Figura 1 - Mapa de localização da mina de Brucutu e Quadrilátero Ferrífero (relatório interno – Vale 2009).

2. Geologia

O Quadrilátero Ferrífero é uma das mais importantes regiões do escudo precambriano brasileiro em reservas de Fe, Mn e Au, corresponde a um terreno de granito–greenstone, localizado na porção sul do craton de São Francisco (Alkmim & Marshak 1998). A sequência estratigráfica da área, da base para o topo, compreende cinco unidades: i) gnaisses e migmatitos do embasamento cristalino de idade arqueana; ii) sequência meta-vulcano-sedimentar do Grupo Nova Lima, parte do *Greenstone Belt* Rio da Velhas, do Arqueano; iii) rochas metasedimentares de origem clástica e clasto-químicas do Supergrupo Minas, representadas pelos Grupos Tamanduá, Itabira e Piracicaba de idades Proterozóicas; rochas intrusivas máficas a intermediárias metamorfisadas; v) coberturas recentes, incluindo canga, laterita e rolados (Dorr 1969). O grupo Itabira compreende itabiritos (BIFs) com menores proporções dolomitos e filitos da formação de Cauê e carbonatos da formação de Gandarela. Estas unidades são intergradationais. Itabiritos da formação de Cauê são litologicamente semelhantes a outras grandes formações ferríferas da fácies óxido (Dorr, 1969).Uma datação Pb–Pb de um dolomito stromatolitico forneceu uma idade de 2420±19 Ma, que pode ser considerada como idade deposicional, sugerindo então que a deposição de itabiritos do grupo Itabira ocorreu entre 2. 6 e 2. GA (Spier *et al.* 2007). A mina de Brucutu está inserida na Formação Cauê que apresenta mergulhos baixos na superfície que aumentam em profundidade para mergulhos moderados. O fato de encontrarmos mergulhos sub-horizontais na região da cava é devido a sua localização na porção central da estrutura sinclinal (relatório interno – Vale 2009).

3. Metodologia

Para a confecção do modelo geológico 3D da mina de Brucutu, foi utilizado banco de dados contendo analises químicas globais e por faixa granulométrica e as descrições visuais dos testemunhos de sondagem, chamadas de CLV. Esse banco de dados é checado criteriosamente com o intuito de eliminar eventuais erros que possam interferir no produto final. Depois de realizados todos os “checks” e analises estatísitcas, são feitas as classificações dos litotipos, separando-os pelo seu teor de ferro e silica global, teor de contaminantes como por exemplo alumina, fósforo, manganês cálcio e magnésio. Após a utilização desse método, foram determinados 19 litotipos como: hematitito friável, hematitito compacto, hematitito semi compacto, hematitito aluminoso, hematitito anfibolítico, hematitito goethítico, hematitito dolomítico e hematitito manganesífero, todos estes, com seus correspondentes para os itabiritos. Além dessas litologias, ainda são modeladas as coberturas cenozóicas (canga e solo) e as encaixantes da formação ferrífera. Ao fim da classificação das litologias, são utilizados mapas litológicos de detalhe e estrutural, para a determinação do arcabouço geológico que será modelado. Para aprimorar ainda mais os trabalhos de modelagem, o geólogo modelador ainda pode contar com informações geofísicas (magnetometria, areogama, etc).

Foram modeladas inicialmente seções verticais (figura 2), dispostas de 50 em 50 metros, ao termino das seções verticais, são confeccionadas as seções horizontais, onde a partir destas, serão gerados os sólidos 3D que darão origem ao modelo geológico propriamente dito. As seções horizontais foram geradas de 10 em 10 metros devido à altura de cada banco da mina e pelo método de modelagem utilizado (extrusão). Encerrando a etapa de modelagem, é gerado o modelo de blocos 3D que será estimado e cubado conforme os padrões exigidos pela Vale.

4. Resultados e Conclusões

Por se tratar de um trabalho multidisciplinar a precisão nos procedimentos é essencial, desde os trabalhos de sondagem, coletas das amostras e resultados provenientes do laboratório até o mapeamento geológico, modelagem, e estimativa dos teores. Através de todos os procedimentos apresentados neste trabalho, chegou-se ao resultado final, onde se apresenta um modelo de blocos 3D estimado, que será utilizado por diversas áreas dentro da empresa, sendo guia na locação de furos de sonda, avanços de plano de lavra, ampliação da mina, cálculo de sua vida útil, etc. Através disso conseguiu-se otimizar os trabalhos de mineração e atender as exigências do mercado com maior competitividade.

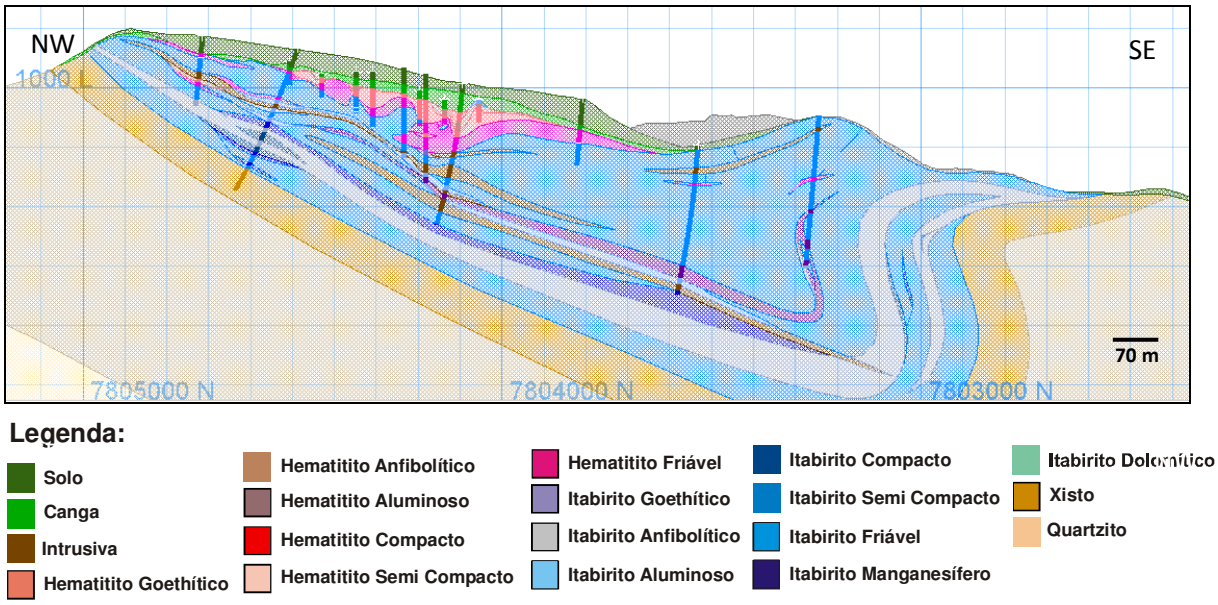


Figura 2 - Seção vertical da mina de brucutu apresentando furos de sonda.

5. Referências

ALKIMIM F.F. & MARSHAK S. 1998. Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. Precambrian Research, 90: 29-58;

DORR J.V.N. II. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil . USGS/DNPM. *Professional Paper 641-A*. 110p;

SPIER C.A.; OLIVEIRA S.M.B.; SIAL A. N.; RIOS F.J. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Precambrian Research, 152: 170-206.

VALE. 2009. Relatório interno.

ENSAIOS QUANTO A RELAÇÃO ENTRE MANCHAS, RESÍDUO E ALVURA CRUA ALCANÇADA EM MINÉRIO DE CAULIM- ESTUDO DE CASO DA MINA DA IRCC-IPIXUNA

Igor Henrique Coêlho ALVES[1]

Aluno de graduação[1], Universidade Federal do Pará - UFPA, Campus Universitário do Guamá. Rua Augusto Corrêa, 01 CEP 66075-110 - Caixa postal 479 - igor.alves@ig.ufpa.br

RESUMO

Os dados apresentados neste trabalho tratam da relação entre as diversas cores das manchas (rosas, vermelhas, vermelhas e rosas, vermelhas e amarelas e vermelhas, amarelas, rosas e purpuras) geralmente associadas ao tipo de contaminante, a quantidade de resíduo (que apresenta valores baixos, 14 a muito altos, 74) e a granulometria do caulim (que alcançou valores muito finos entre 49-67 % de partículas menores que 2 µm) para que se tenha idéia dos valores limites até os quais sem uso de alvejamento químico, o caulim lavrado ainda alcance valores que lhe permitam entrar no processo de beneficiamento e possam alcançar boa alvura alvejada.

Palavras-chave: Caulim, manchas, resíduo, granulometria, alvura.

ABSTRACT

The data presented on this paper deal with the kaolin ore patch colors relation (pink; red, red and pink, red and yellow and red, yellow, pink and purple) usually associated with the type of contaminant, the amount of grit (which has percentages as low as 14% to very high of 74%) and particle size of kaolin (with very thin values between 49-67% of particles smaller than 2 µm) in order to have an idea of the limits up to which without the use of chemical bleaching, kaolin mined still reach values enabling it to enter the beneficiation process and can achieve the good brightness targeted.

Keywords: Kaolin, patches, grit (sand content), particle size, brightness.

1. INTRODUÇÃO

As reservas de caulim da região do Rio Capim no Nordeste do Estado do Pará são uma das maiores do mundo em exploração nos dias de hoje (Rosseti & Santos Jr., 2006), sendo conhecidas pela sua alta alvura (90 ISO), e excepcional qualidade para a indústria do papel (Souza *et al.*,2007).

O caulim da região do Rio Capim de origem secundária (Souza Santos, 1975), consiste de duas unidades principais inseridas na Formação Ipixuna (Cretáceo Superior-Terciário Inferior), a basal de caulim *soft* arenoso (principal minério) que grada para um caulim *hard* argiloso superior (Rosseti & Santos Jr., 2006). Dentro desse contexto a Empresa IRCC lavra Caulim da unidade basal que apresenta alvura dentro dos padrões desejáveis e aceitáveis, na cidade de Ipixuna e beneficia o "coating" e exporta em Barcarena (Pereira *et.al.,* 2010).

2. MÉTODOS

As canaletas são confeccionadas com martelo e/ pá, o comprimento da canaleta é obtido dependendo do tamanho da área que será amostrada, a largura da canaleta varia entre 10 ou 15 cm,é retirado material de toda a extensão da canaleta, onde a quantidade de material a ser amostrado deve ser de no mínimo 2 Kg de amostra.

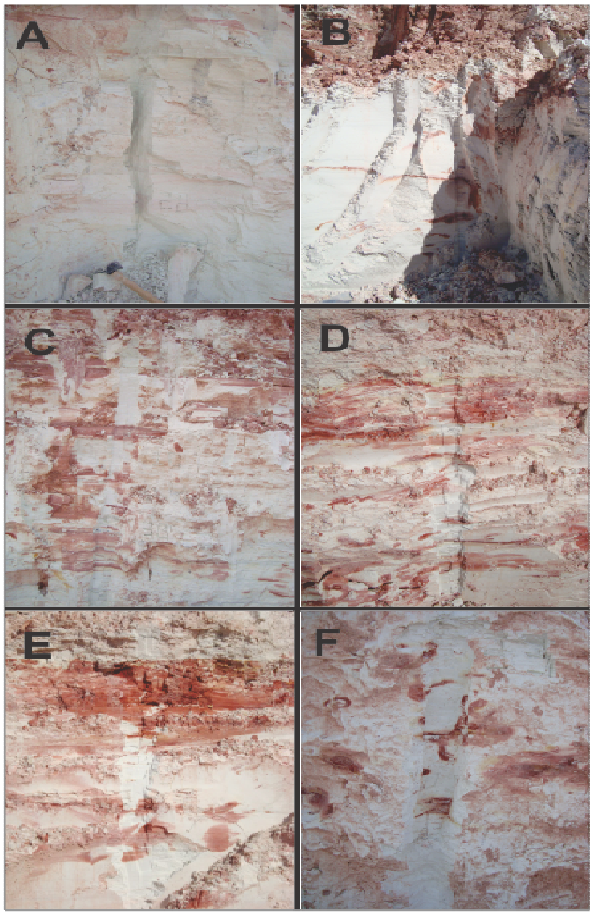


Figura 1. Canaletas dos diferentes tipos de cores de manchas encontrados em minério de caulim: A) Caulim com manchas rosa, B) caulim com manchas rosa e vermelhas, C) caulim com manchas vermelhas, D) Caulim com manchas vermelhas e amarelas, E) Caulim com manchas vermelhas, amarelas e púrpuras e F) Caulim com manchas vermelhas, amarelas e rosas.

As amostras foram secas, 24 horas na estufa, depois homogeneizadas no britador, pesados 200 g para a dispersão, retirado o resíduo na peneira de 325 mesh e colocado em bandejas na estufa para secagem, com uso do picnômetro a densidade foi calculada e também a porcentagem de sólidos da amostra.

Após o cálculo da porcentagem de sólido foi obtido a porcentagem de grãos com tamanho menor que 2 µm (granulometria) da amostra no SEDIGRAPH modelo 5100. O restante de amostra foi utilizado para cálculo de alvura crua ocorrendo a pesagem de 10 g de amostra, confeccionado pastilhas, que posteriormente foram analisadas para obtenção da alvura crua no espectrofotômetro Technibrite TB-1 modelo Micro TB-1C para medida da reflectância.

3. RESULTADOS e DISCUSSÕES

Segundo BRISTOW (1987b) caulins secundários apresentam teores mais baixos de quartzo e mica, no entanto ocorrem contaminados com óxidos de ferro (manchas rosas, vermelhas e purpuras) e minerais de titânio (manchas amarelas), que podem alterar a sua cor branca original.

As amostras coletadas, levando-se em consideração a cor da mancha encontrada, foram divididas dentro de 5 grupos: manchas rosa, manchas rosa e vermelhas, manchas vermelhas, manchas vermelhas e amarelas, manchas vermelhas, amarelas e/ou púrpuras, rosas (Figura 1).

Tabela 1. Dados das analises realizadas nas amostras de caulim.

Cor das manchas	Alvura (Reflectância)	Granulometria	Resíduo	% de manchas
Rosa	72-88	46-61%	15-68%	15-45%
Vermelha	55-84	49-64%	14-75%	10-50%
Vermelha/Rosa	66-83	50-66%	24-58%	10-35%
Verm/Ama	66-78	57-58%	22-66%	25-50%
Verm/Ama/Ros/Purp	41-72	55-67%	54-56%	15-40%

As amostras agrupadas nas de manchas rosa, mostraram o alto potencial de alvura e tem como contaminantes principais óxi-hidróxidos de ferro que independente da porcentagem de manchas registraram alvuras altas.

No grupo das amostras com manchas de cores rosa e vermelha as alvuras com mais baixos valores também apresentaram, altos valores de resíduo, e porcentagem de manchas

igualmente as amostras manchadas de cor vermelha seguem a tendência geral de aumentarem suas alvuras junto aos valores de granulometria.

As amostras agrupadas contendo manchas vermelhas e amarelas apresentam valores de alvura baixos estando relacionados ao tipo de contaminante geralmente o rutilo/anatásio (óxidos de titânio) se apresentam, no caulim, na forma de partículas menores do que 2 µm e em pequenas quantidades, dificultando assim a sua retirada por métodos de peneiramento.

As amostras agrupadas contendo manchas vermelhas, amarelas e/ou rosas, púrpuras, apresentam os baixos valores de alvura estão intimamente relacionados aqui a quantidade de manchas (contaminantes) e resíduo que foram registrados os mais altos e mesmo em amostras com porcentagem de manchas baixas apresentam baixos valores de alvura crua.

Os contaminantes compostos por óxidos de ferro são relacionados a granulometrias mais grossas que 2 µm logo geralmente são retiradas em grande quantidade durante os métodos de peneiramento, mas os contaminantes relacionados aos óxidos de titânio são encontrados na granulometria menor que 2 µm, ou seja, as amostras tendo contaminantes tais como óxidos de titânio, o processo de alvejamento físico (peneiramento) não é muito eficaz.

4. AGRADECIMENTOS

À IMERYS RIO CAPIM CAULIM pela oportunidade de estágio, realizado durante o mês de Julho/2010 onde foram realizados os testes e aos geólogos da companhia Sá Pereira e Eric Sennavoine pela orientação no trabalho.

5. BIBLIOGRAFIA

BRISTOW, C. M. (1987b). World Kaolins: genesis, exploitation and application. Industrial Minerals, p.45-87, July.

Pereira, S. D'Almeida, F., Sennavoine, E. (2010) Procedimentos gerais de geologia, pesquisa mineral, topografia, analises laboratoriais, avaliação de jazimentos. Modelamento geológico, elaboração de planos de lavra da IRCC*. Imerys circulação interna*. 22-03-2010.

Rossetti, D.F., Santos Jr., A.E.A (2006). Analyzing the origin of the Upper Cretaceous-? Lower Tertyary Rio Capim semi-flint (Pará state, Brazilian) under a sedimentologic perspective. Sediment. Geol. 186, 133-144.

Sousa, D.J.L., Varajão, A.F.D.C., Yvon, J.,Scheller, T., Moura, C.A.V. (2007). Ages and possible provenace of sediments of the Capim River kaolin, northern Brazilian. Journal of South American Earth Sciences. 24. 25-33.

SOUSA SANTOS, P. (1975). Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. 1a ed. vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo, 340 p.

PARAGÊNESE EPITERMAL DA MINA GALENA, CINTURÃO DOM FELICIANO LESTE, AMARAL FERRADOR-RS

Isadora Alberti HENRICHS[1], Juliana Charão MARQUES[1], José Carlos FRANTZ[1]

1- Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500 – 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil. E-mails: isahenrichs@hotmail.com, juliana.marques@ufrgs.br, jose.frantz@ufrgs.br.

RESUMO

A Mina Galena, Amaral Ferrador-RS, foi parcialmente explorada para Pb pela empresa Galena Mineração Ltda. que definiu a possibilidade de uma natureza epitermal para o depósito. A descrição detalhada de testemunhos de sondagem, petrografia e difratometria de Raios-X permitiram identificar a presença de adulária, e assim, confirmar e classificar o depósito como resultado da atuação de um sistema epitermal. Em sistemas hidrotermais similares a este, é possível e esperado a ocorrência de outros depósitos associados, sendo, portanto, fortemente recomendada à ampliação dos estudos prospectivos na região.

Palavras-chave: galena, epitermal, adulária, Amaral Ferrador.

ABSTRACT

The Galena Mine, Amaral Ferrador-RS, was partially exploited for Pb by Galena Mineração Ltda. which suggested an epithermal nature for the deposit. The drill core detailed descriptions, petrography and X-ray difratometry studies allowed the adularia identification, and demonstrated the epithermal character of the deposit. In similar hydrothermal systems, is possible and expected other associated deposits. Therefore, is strongly recommended further prospective studies in the region.

Keywords: galena, epitermal, adularia, Amaral Ferrador.

1. INTRODUÇÃO

A Mina Galena, município de Amaral Ferrador-RS, foi parcialmente explorada para Pb pela empresa Galena Mineração Ltda. A mineralização está hospedada em rochas graníticas neoproterozóicas pertencentes ao Cinturão Dom Feliciano Leste. Dados de mapeamento geológico, petrografia, levantamentos de geoquímica de solos e geofísica sugeriram uma natureza epitermal para o depósito quando de sua exploração. No entanto, nenhum indicador confiável, como a determinação de paragênese distintiva, foi realizado. O objeto deste trabalho é, portanto, definir com maior clareza a tipologia da mineralização através das paragêneses hidrotermais.

2. GEOLOGIA DA ÁREA

A região de Amaral Ferrador encontra-se no Cinturão Dom Feliciano Leste que consiste de um terreno granítico-migmatítico entendido como um arco magmático continental exposto e erodido de forma diferencial. A evolução do Cinturão está marcada por diferentes fases de intrusões de granitóides, ocorridas inicialmente em um regime de

tectônica tangencial, posteriormente durante um regime transcorrente e, ao final, em regime pós-transcorrente extensional (Frantz & Botelho, 2000). As idades do cinturão variam de 800Ma, nos plútons graníticos da Suíte Intrusiva Arroio Solidão, até 550Ma nos corpos graníticos alcalinos isolados e granitóides alcalinos metaluminosos da Suíte Intrusiva Encruzilhada. Segundo o mapa da CPRM (Ramgrab *et al*., 1997), a Mina Galena encontra-se inserida na Suíte Granítica Dom Feliciano na Fácies Cerro Grande, descrita como monzogranito porfirítico grosso com enclaves mesocráticos.

Na região estudada, em escala de detalhe, foram descritas quatro litologias principais: monzogranito, granodiorito, quartzo-pórfiro e quartzo-monzonito. O Monzogranito é heterogêneo e apresenta relações de mútua intrusão com o granodiorito o que indica uma possível contemporaneidade entre eles. O Monzogranito está claramente condicionado, durante a cristalização, a uma estruturação direcional média N40ºE marcada pelo alinhamento de fenocristais**.** O Quartzo-monzonito está representado por intrusões locais de pequeno a médio porte (poucos centímetros a centenas de metros) de rochas granitóides melanocráticas a leucocráticas, de cor cinza a branco, com biotita. A textura é fina a média, com tendência geral a equigranular, mas com fenocristais localizados de plagioclásio e de K-feldspato. O Quartzo-pórfiro é uma unidade geológica representada por intrusões locais de pequeno a médio porte (poucos centímetros a centenas de metros) de rochas granitóides leucocráticas, de cor rosa a branco. A textura é fina, com tendência geral a inequigranular e com cristais porfiríticos de quartzo arredondado a prismático e de K-feldspato. Presença de fluorita como mineral acessório é comum.

3. METODOLOGIA E RESULTADOS

Na área de estudo foram realizadas sondagens exploratórias pela Mineração Galena Ltda., com uma parte desses testemunhos (furos 4 e 7) sendo disponibilizados para este trabalho. A obtenção de dados foi dividida em: petrografia - para reconhecer as paragêneses primárias e de alteração hidrotermal; difratometria de raios X - para caracterizar os minerais de alteração com ênfase para a identificação de feldspato do tipo adularia; e análise de EDS (*Energy Dispersive X-ray detector*) por microscopia eletrônica - para determinar a composição química semi-quantitativa do K-feldspato presente nas rochas hidrotermalizadas, considerando que determinados elementos são relevantes na identificação de adulária. A difratometria foi realizada no Laboratório de Difratometria de Raios X do Instituto de Geociências – UFRGS, que está equipado com um difratômetro D5000 Siemens Kristalloflex. As análises por EDS foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS utilizando o aparelho MEV JSM 5800.

3.1 Descrição da alteração hidrotermal nos furos de sondagem

A partir de análise macroscópica e microscópica dos furos 4 e 7, foi possível identificar as alterações hidrotermais do tipo propilítica e fílica como as principais que afetaram a área. A alteração do tipo propilítica está representada no furo 4 e relaciona-se diretamente com a presença de veios de carbonato. Estes veios recristalizam parte dos grãos de feldspato, formando feldspato de mais baixa temperatura (adulária), e grãos de carbonato intersticiais. A substituição parcial de biotita por clorita pode ser observada em várias porções da rocha, principalmente associada aos veios. O epidoto é observado como mineral acessório e é típico deste tipo de alteração. A alteração fílica ocorre nos furos 4 e 7, marcada pela presença de sericita, substituindo feldspato potássico e plagioclásio. Outra característica observada é a substituição de biotita por muscovita. Quartzo residual é comum, sendo um provável produto das substituições de feldspato para sericita. É nas porções de alteração fílica intensa, no interior de veios e brechas ou na proximidade desses, que ocorrem as concentrações de sulfetos, principalmente galena.

3.2 Difratometria de Raios X

Foram selecionadas 5 amostras dos testemunhos 4 e 7 para esta etapa.

A amostra F4_37.85A foi retirada ao longo de uma zona de feldspatos recristalizados de coloração rósea. Através da difratometria de Raios-X (DRX) foi possível averiguar a presença de quartzo, plagioclásio e K-feldspato. Por não conter muitos picos de K-feldspato, e apresentar dois minerais estruturalmente muito parecidos (K-feldspato e plagioclásio), essa amostra foi descartada para averiguar a presença de adulária. A amostra F4_37.85b foi retirada da rocha com leve alteração fílica. Foi possível verificar a presença de quartzo, K-feldspato, plagioclásio, ilita e caolinita. Na amostra F4_49.42 ocorre um grão de feldspato de tamanho anômalo correlacionado com pequenas fraturas encontradas na rocha. Esta amostra relativamente pura de feldspato de alteração hidrotermal permitiu identificar diversos picos de K-feldspato, inclusive com evidências de triclinicidade, característica sugestiva de adulária (Dreher *et al*., 1998).

Na amostra F7_46.70 foi realizado um procedimento de raspagem dos grãos de feldspato de coloração esverdeada. Investigou-se, portanto, nesta amostra tanto o feldspato quanto a alteração fílica. A amostra em pó detectou a presença de plagioclásio, quartzo, K-feldspato e ilita. Através da análise orientada nota-se também a presença de caolinita. Devido à presença de plagioclásio, esta amostra também foi descartada para detectar a presença de adulária. A amostra F7_65.48 apresenta apenas ilita e caolinita.

3.3 Investigação de Adulária

Análise semi-quantitativa por EDS foi realizada na amostra F4_49.42, única amostra com relativa pureza em K-feldspato e na qual se observou presença de triclinicidade através da DRX. O objetivo foi identificar os elementos menores relevantes, como o Bário e o Cálcio que podem estar presentes na adulária (BARTH, 1969).

Foram analisados 5 pontos por EDS. A composição do feldspato variou nos diferentes pontos analisados, já que sua estrutura cristalina não é homogênea. O Bário está presente em 4 dos 5 pontos, em porcentagens semi-quantitativas que variam de 1,01% a 2,93%. O Cálcio aparece em menor quantidade em 4 dos 5 pontos analisados e suas porcentagens variam de 0,71 a 1,37%. Estes dados complementares são significativos e indicam fortemente que o mineral triclínico analisado possa ser um feldspato do tipo adulária.

4. CONCLUSÃO

Os indicadores positivos da presença de adulária, mineral índice característico de depósitos epitermais de baixa ou intermediária sulfetação (SILLITOE & HEDENQUIST, 2003), juntamente com os demais dados obtidos e as características identificadas nas zonas de alteração fílica e de alteração propilítica, permitem considerar que o prospecto galena represente com muita probabilidade um depósito do tipo epitermal. Os depósitos epitermais, seja de baixa sulfetação ou de média sulfetação, representam um grupo de depósitos que normalmente não ocorrem isolados. Eles podem estar associados a zonas estruturalmente controladas entre sistemas epitermais que podem variar desde baixa até alta sulfetação e posicionados em zonas adjacentes a sistema pórfiro. A possível ocorrência de outros depósitos associados a esse distrito não deve ser descartada sendo, portanto, fortemente recomendada à ampliação dos estudos prospectivos na região

5. BIBLIOGRAFIA

BARTH, T.W. 1969. **Feldspars**. Nova Iorque: Wiley–Interscience, 261 p.

DREHER, A.; VLACH, S.; MARTINI, S. 1998. Adularia associated with epithermal gold veins in the Tapajós Mineral province, Pará state, northern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências,** Brasília**,** v. 28, n. 3, p.397-404.

FRANTZ, J. C.; BOTELHO, N.F. 2000. Neoproterozoic granitic magmatism and evolution of the Eastern Dom Feliciano Belt in the Southernmost Brazil: A tectonic model. **Gondwana Research**, Japão, v. 3, p. 7-19.

RAMGRAB, G. E.; WILDNER, W.; SANDER, A. 1997. Geologia In: Ramgrab, G.E. (Revisor). Folha SH-22-Y-B – Porto Alegre, **Programa de Levantamento Geológicos Básicos do Brasil**, CPRM, SUREG-RS, p. 13-73.

SILLITOE R.H.; HEDENQUIST J.W. 2003. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions and epithermal precious metal deposits. **Society of Economic Geologists Special Publication**, v.10, p. 315–343.

Características dos Fluidos Formadores da Mineralização Auro–Cuprífera da Mina do Palito – Província Aurífera do Tapajós

Gustavo USERO, Caetano JULIANI, Rosa Maria da Silveira BELLO

Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências-USP, Rua do Lago, 562, São Paulo, SP, Brasil. INCT-Geociam (CNPq/MCT/FAPESPA/PETROBRÁS)- gustavo.usero@usp.br, cjuliani@usp.br, rosabell@usp.br

RESUMO
A mineralização de Au-(Cu) paleoproterozóica do Palito foi a primeira mina subterrânea na Província Aurífera do Tapajós. Sua gênese já foi interpretada como orogênica associada a zonas de cisalhamento. Entretanto, os tipos, estilos e zonamento da alteração hidrotermal são análogos aos observados em níveis mais profundos de sistemas magmático–hidrotermais do tipo pórfiro e faltam associações minerais características dos depósitos orogênicos. O estudo das inclusões fluidas em amostras quartzo de veios sulfetados mineralizados, indicaram uma etapa precoce de exsolução de fluidos ricos em vapor diretamente do magma em cristalização, seguida por eventos de *boiling* e de mistura de fluidos, resultando em variações amplas na salinidade das soluções. As temperaturas de homogeneização e a salinidade dos fluidos são incompatíveis com sistemas orogênicos mesotermais e são tipicos de depósitos magmático–hidrotermais do tipo pórfiro.
Palavras-chave: Inclusão fluida, Pórfiro, Paleoproterozóico, Província Aurífera do Tapajós, *boiling,* ouro.

ABSTRACT
The Paleoproterozoic Au-(Cu) mineralization of the Palito Mine was the first underground mining located in the Tapajos Gold Province. Its genesis had been interpreted as orogenic, associated with shear zones. However, the types, styles and hydrothermal alteration zoning are similar to those observed in deeper levels of magmatic-hydrothermal porphyry-type deposits, and lack characteristics of the orogenic deposits in this mineralization. The goal of this study was identify the mineralizing fluid characteristics, represented by fluid inclusions in samples of mineralized quartz–sulfide veins, it indicated an early unmixing process of vapor-rich fluids directly from the magma, followed by boiling events and mixing of fluids (magmatic + meteoric fluds), resulting in wide variations of fluids salinities. The data related to homogenization temperatures an fluid salinities are incompatible to an orogenic mesothermal origin, actually the fluids characteristics are compatible to a magmatic–hydrothermal porphyry mineralization.
Keywords: fluid inclusions, porphyry, Paleoproterozoic ,Tapajos Gold Province, boiling, gold

INTRODUÇÃO

Na Província Aurífera do Tapajós (PAT) ocorrem mineralizações auríferas orogênicas mesotermais e em zonas de cisalhamento hospedadas em granitóides e metassedimentos, epigenéticas em rochas básicas intrusivas, epitermais *high*– e *low–sulfidation* nas vulcânicas do Grupo Iriri e do tipo pórfiro em granitos tardios da Suite Intrusiva Parauari (Juliani *et al.*, 2002; 2005). A Mina de Au-(Cu) do Palito localiza-se a sudoeste de Jardim do Ouro e suas atividades, atualmente paralizadas, foram iniciadas no final de 2003. A mineralização associa-se a veios de quartzo e de sulfetos e *stockworks* em zonas de alteração sericítica envolvidos por halos de alteração propilítica inseridos em granitos intesamente afetados por metassomatismo potássico, em tipos e estilos análogos aos observados em níveis mais profundos de sistemas magmático–hidrotermais do tipo pórfiro (Echeverri-Misas, 2010). Uma vez que os fluidos em sistemas orogênicos são distintos daqueles de sistemas magmático–hidrotermais do tipo pórfiro, o estudo das inclusões fluidas dos veios de quartzo

mineralizados é fundamental para a caracterização da gênese da mineralização da Mina do Palito. Para tanto foram estudadas inclusões fluidas (IFs) primárias de amostras de quartzo de veios mineralizados em Au– (Cu) e foram caracterizados os minerais presentes nas cavidades das IFs.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

As análises microtermométricas foram realizadas utilizando-se uma platina de resfriamento e aquecimento CHAIXMECA, acoplada a um microscópio petrográfico, segundo o método descrito por Roedder (1984) e Shepherd *et al.* (1985). A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para identificação dos minerais presentes nas inclusões fluidas, após seu rompimento. Foi utilizado um equipamento LEO 430i (Cambridge/Leica) com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) CatB (*Oxford microanalysis group*) acoplado.

2. RESULTADOS

Foram estudadas 230 inclusões fluidas de quatro veios de quartzo, cujos dados e parâmetros calculados são exibidos na **Tabela 1**.

Tabela1. Dados microtermométricos e parâmetros calculados para inclusões fluidas.

Amostra	Tfg (^oC)	Th_{total} (^oC)	Salinidade (eq. % peso NaCl)	V_{vapor}/V_{total}	TE (^oC)	ρ (g/cm^3)
Quartzo	–23,3 a –0,3	101 a 462	0,3 a >23,8	0,05 a 0,85	–74 a –40	0,15 a 1,11

As IFs primárias das amostras de quartzo de veios mineralizados são na sua maioria aquosas e, localmente, um pouco mais ricas em CO_2; apresentam grandes variações V_{vapor}/V_{total} (0,5 a 0,9) e morfologias variando desde muito irregulares até cristais negativos. Em MEV foram identificados halita e cloreto de cálcio como minerais de saturação (*daughter minerals*), além de sólidos opacos, provavelmente sulfetos. As temperaturas do eutético (TE) entre –58 e –42 ºC indicam um sistema de fluidos complexo, com a presença de Ca^{2+}, Na^+ e, provavelmente, K^+, segundo dados experimentais obtidos por Yanatieva (1946) e Davis *et al*. (1990), pois o sistema H_2O + NaCl + $CaCl_2$ apresenta eutético estável em –52 ºC (Davis *et al*., 1990). Assim, os valores menores que –52 ^{o}C (Tabela 1), podem ser devidos à presença de KCl (TE = –55 ^{o}C, Yanatieva, 1946). As temperaturas de fusão do gelo (Tfg), entre –6 e –0,3 ºC, indicam salinidades principalmente entre 0,3 e 8,0% em peso de NaCl equivalente. Entretanto há muitas IFs com salinidades superiores, entre 8,0 e 23,8 % em peso do NaCl equivalente.

3. INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

3.1 Evidências de *boiling* e de mistura de fluidos

A coexistência de IFs ricas em líquido (baixa razão V_{vapor}/V_{total}) com IFs ricas em vapor (alta razão V_{vapor}/V_{total}) com Th_{total} semelhantes e distintos tipos de homogeneização

observadas em muitas regiões das lâminas indica aprisionamento a partir de fluidos imiscíveis conforme discutido por Ramboz *et al*. (1982). Desse modo, interpreta-se que o aprisionamento das IFs deu-se a partir de um fluido imiscível com oscilações na pressão em zonas de *boiling*, como geralmente ocorre em sistemas do tipo pórfiro. Essas inclusões apresentam contornos relativamente mais regulares característicos de aprisionamento mais precoce, indicando que o início do processo de *boiling* ocorreu em temperaturas elevadas. Eventos contínuos de *boiling* até menores temperaturas também são sugeridos pelo diagrama que relaciona a temperatura de homogeneização total com a densidade do fluido (Th_{total} X ρ_{total}), cujos dados constituem parte da curva *solvus* do sistema. Embora não possa ser definida precisamente a temperatura em que ocorreu o início do *boilling*, os dados sugerem valores mínimos ao redor de 350 ºC. Em adição, a relação da Th_{total} com a salinidade mostra correlação negativa, típica de *boiling* contínuo, como discutem Shepherd *et al*. (1985) e Wilkinson (2001). O decréscimo na salinidade do fluido com o aumento da razão V_{vapor}/V_{total} reforça a interpretação de *boiling* no sistema, pois as inclusões mais ricas em vapor devem apresentar salinidades inferiores às mais ricas em líquido, como discutido por Bowers & Helgeson (1983). As dispersões observadas nessa relação são interpretadas como resultado de mistura de fluidos exsolvidos do magma com águas meteóricas, como também indicado pelos isótopos de hidrogênio (Echeverri-Misas, 2010). Essa hipótese também é sugerida no diagrama Th_{total} *versus* salinidade, no qual observa-se, principalmente na região de salinidades inferiores a 10% em peso de NaCl eq., o decréscimo das salinidades e das Th_{total}. A dispersão dos pontos ao longo do *trend* indica que a mistura de fluidos deve ter ocorrido continuamente e não em uma etapa única. O mesmo foi observado por Guilbert & Park (1986) para interação de fluidos magmáticos e meteóricos em pórfiros.

3.3 Evidências de aprisionamento de fluidos exsolvidos do magma em cristalização

Inclusões com V_{vapor}/V_{total} de ~0,70 a 0,84 com salinidades muito baixas (0,6 a 1,5% em peso de NaCl eq.) e Th_{total} para o vapor elevadas (429 a 462 ºC) constituem um grupo distinto de IFs em diagrama Th_{total} X d. Essas foram aprisionadas anteriormente ao processo de *boiling*, e situam-se acima da curva de *solvus*, e, nesse caso o Th_{total} representa as condições mínimas de formação. Essas IFs são relativamente regulares, o que, segundo Hedenquist *et al*. (1998), seria indicativo de aprisionamento mais antigo e a maiores temperaturas. Assim, é bastante sugestivo de que houve uma etapa anterior de aprisionamento, em temperaturas superiores a 460 ºC, de fluidos ricos em vapor, exsolvidos diretamente do magma, de modo análogo ao observado por Bodnar (1995) em veios de quartzo–molibdenita de mineralizações do tipo pórfiro. A presença de inclusões constituídas quase que exclusivamente por sólidos, com feições sugestivas de *melt inclusions*

associadas às outras em várias regiões das amostras, é indicativo das temperaturas elevadas nas primeiras etapas de aprisionamento dos fluidos e dos *melts* silicáticos.

4. CONCLUSÕES

Os dados obtidos indicam uma etapa precoce de exsolução de fluidos ricos em vapor diretamente do magma, seguida por processos de *boiling* juntamente com misturas de fluidos. As temperaturas de homogeneização e de salinidade dos fluidos são compatíveis com uma origem magmática–hidrotermal para a mineralização. Nesse caso é esperado um decréscimo na salinidade das soluções nos veios mineralizados em função da separação dos fluidos e da mistura com água meteórica durante a alteração sericítica, sincrônica às mineralizações. Os resultados obtidos reforçam as interpretações feitas por com base na geologia e nos tipos e estilos da alteração hidrotermal (Echeverri-Misas, 2010) de que essa mineralização é do tipo pórfiro e não tem sua gênese vinculada com sistemas orogênicos mesotermais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bodnar, R.J., 1995. Fluid inclusion evidence for a magmatic source for metals in porphyry copper deposits. In: Thompson, J.F.H. (ed.). Magmas**, Fluids, and ore deposits**. Vitoria, British Columbia, Mineralogical Association of Canada Short Course Series, **23**:139–152.

Bowers, T.S.; Helgeson, H.C. 1983. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O–CO_2–NaCl on phase relations in geologic systems: equation of state H_2O–CO_2–NaCl fluids at high pressures and temperatures. **Geoch. Cosm. Acta, 47:** 1247–1275.

Davis, D.W.; Lowenstein, T.K.; Spencer, R.J. 1990. Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl–H_2O, NaCl–KCl–H_2O, NaCl–$MgCl_2$–H_2O, and NaCl–$CaCl_2$–H_2O. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **54**: 591–601.

Echeverri-Misas, C.M. 2010. **Evolução magmática, alteração hidrotermal e gênese da mineralização de ouro e cobre do Palito, Província Aurífera do Tapajós (PA).** São Paulo. 178p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Guilbert, J.M.; Park, C.F. 1986. **The geology of ore deposits**. Freeman, New York, San Francisco, 199p.

Hedenquist, J.W.; Arribas Jr, A.; Reynolds, T.J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu–Au deposits, Philippines. **Economic Geology**, **93**(4): 373–403.

Juliani C.; Correa-Silva, R.H.; Monteiro, L.V.S.; Bettencourt, J.S.; Nunes, C.M.D. 2002. The Batalha Au-granite system–Tapajos Gold Province, Amazonian craton, Brazil: hydrothermal alteration and regional implications. **Precambrian Research**, **119**: 225–256.

Juliani, C.; Rye R.O.; Nunes C.M.D.; Snee L.W.; Correa-Silva, R.H.; Monteiro L.V.S.; Bettencourt J.S.; Neumann R.; Neto A.A. 2005. Paleoproterozoic high-sulfidation mineralization in the Tapajós gold province, Amazonian Craton, Brazil: geology, mineralogy, alunite argon age, and stable-isotope constraints. **Chemical Geology**, **215**(1–4): 95–125.

Ramboz, C.; Pichavant, M.; Weisbrod, A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data. **Chemical Geology**, **37**: 29–48.

Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. In: Ribbe, P.H. (ed.). **Fluid Inclusions**. Reviews in Mineralogy, vol. 12. Virginia, Mineralogical Society of America, 646 p.

Shepherd, T.J.; Rankin, A.H.; Alderton, D.H.H. 1985. **A practical guide to fluid inclusions studies**. New York, Blackie and Son Ltd, 239 p.

Wilkinson, J. 2001. Fluid inclusion in hydrothermal ore deposits. **Lithos**, **55**: 229–272.

Yanatieva, O.K. 1946. Solubility polytherms in the systems $CaCl_2$-$MgCl_2$-H_2O and $CaCl_2$-NaCl-H_2O. **Zh. Prikl. Khin.**, **19**: 702–722

Caracterização físico-química do fluido aquoso da transição magmático hidrotermal da fácies albita-granito, Pitinga, AM

Juliano N. RODRIGUES[1], Luiz H. RONCHI[1], Artur C. BASTOS NETO[2], Renan NOGUEIRA[1]

[1]Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – juliano.sul@hotmail.com - renan.t.nogueira@hotmail.com - lhronchi@hotmail.com, [2]Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - artur.bastos@ufrgs.br

Abstract
Primary and Pseudo-secondary fluid inclusions were found in the quartz phenocrystals from the Madeira albite-granite, Pitinga, Amazonas State, Brazil. Both inclusions types are aqueous two-phased, sometimes associates to black vapor inclusions. Their homogenization temperatures range from 120 to 300°C and there are two salinities groups, one around 5 wt. % NaCl eq. and the other ranging from 15 to 23 wt. % NaCl eq. They are considered as samples of the hydrothermal fluid exsolved during a magma cooling and decompression process. This fluid show the same physic-chemical characteristics described for the fluid responsible of the albite granite hydrothermal alteration.
Keys words: Pitinga, Albite-granite, quartz, fluid inclusions, magmatic hydrothermal transition

Resumo
Foram encontradas inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias até então não descritas em fenocristais de quartzo do albita-granito Madeira de Pitinga, AM. Elas são bifásicas aquosas, eventualmente associadas com inclusões escuras gasosas. Ambos os tipos de inclusões bifásicas possuem temperaturas de homogeneização similares entre si variando entre 120 e 300°C e dois grupos de diferentes salinidades, um com valores em torno de 5% peso eq. NaCl e outro entre 15 e 23% peso eq. NaCl. Considera-se que estas inclusões são representativas do fluido hidrotermal exsolvido a partir do magma durante um processo de resfriamento e queda de pressão. Este fluido possui as mesmas características físico-químicas descritas para o fluido responsável pela alteração hidrotermal do albita granito.
Palavras chave: Pitinga, Albita-granito, quartzo, inclusões fluidas, transição magmático-hidrotermal

1. Introdução

A composição de fluidos hidrotermais magmáticos parece variar, segundo Audétat *et al.* (2008), com o conteúdo em metais como Cu, Sn e W, além de P e T. Por exemplo, em magmas cristalizados em baixas pressões (<1,3 kbars) a salinidade do fluido magmático aumenta com o grau de cristalização, enquanto em altas pressões ocorre o contrário. Durante a queda de P e T da câmara magmática gradualmente ocorre uma separação de salmouras imiscíveis e fases ricas em vapor criando inclusões fluidas de baixa salinidade ricas em vapor e inclusões de alta salinidade, eventualmente saturadas (Burnham, 1997). Por meio do estudo de aspectos texturais, microtermométricos e composicionais de inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias ainda não descritas e recentemente encontradas em fenocristais de quartzo da fácies albita-granito do granito Madeira (Pitinga/AM), busca-se caracterizar o fluido hidrotermal exsolvido durante o processo de transição magmático-hidrotermal descrito nesta rocha por Bastos Neto *et al.* 2009.

2. Quadro Geológico

No Distrito de Pitinga predominam rochas vulcânicas e plutônicas (granitos) descritas por Bastos Neto *et al.* (2009). A mineralização de Sn, metais raros e criolita do distrito está relacionada aos corpos graníticos do Granito Madeira subdivido em quatro fácies entre as quais destacam-se o albita granito cinza de núcleo e albita granito vermelho de borda. Este estudo se concentra na amostra FC11-30, coletada a 172,6m de profundidade e considerada representativa do albita granito de núcleo inalterado. É uma rocha porfirítica composta por fenocristais arredondados de quartzo, corroídos pela matriz de albita, K feldspato e quartzo em proporções similares, além de criolita, zircão, riebeckita e polilitonita.

3. Materiais e Métodos

O estudo petrográfico foi realizado no Laboratório de Mineralogia e Petrologia do curso de Engenharia Geológica da *UFPel* e a microtermometria no Instituto de *Geociências* da Universidade Estadual de Campinas (*UNICAMP),* com a platina Linkam. Os cálculos de salinidade foram realizados com a equação de estado de Bodnar (2003).

4. Petrografia

Os fenocristais de quartzo com tamanhos variados de 1,8 a 4 mm possuem três situações onde são encontradas inclusões fluidas (Fig. 1A). 1- Trilhas eventualmente em forma piramidal marcando linhas de crescimento do quartzo com inclusões bifásicas aquosas, tamanhos de 5µm a 25µm, por vezes ocorrem inclusões monofásicas escuras gasosas associadas. São consideradas primárias (Fig. 1B). 2- Trilhas de inclusões com aspecto arborescente, também bifásicas aquosas associadas com monofásicas escuras gasosas, com tamanhos em torno de 5µm e consideradas pseudo-secundárias (Fig. 1C). 3- Trilhas de inclusões monofásicas claras aquosas com distribuição radial em torno de um mineral opaco e consideradas secundárias.

5. Microtermometria

As temperaturas de homogeneização total do fluido aquoso das inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias são similares e variam de 130 a 295ºC, enquanto as temperaturas de fusão variam de -2 a -22ºC, divididas em dois grupos principais de salinidade, um com valores em torno de 5% peso eq. NaCl e outro entre 14 e 23% peso eq. NaCl (Fig. 2). Não foi possível obter dados das inclusões fluidas monofásicas gasosas.

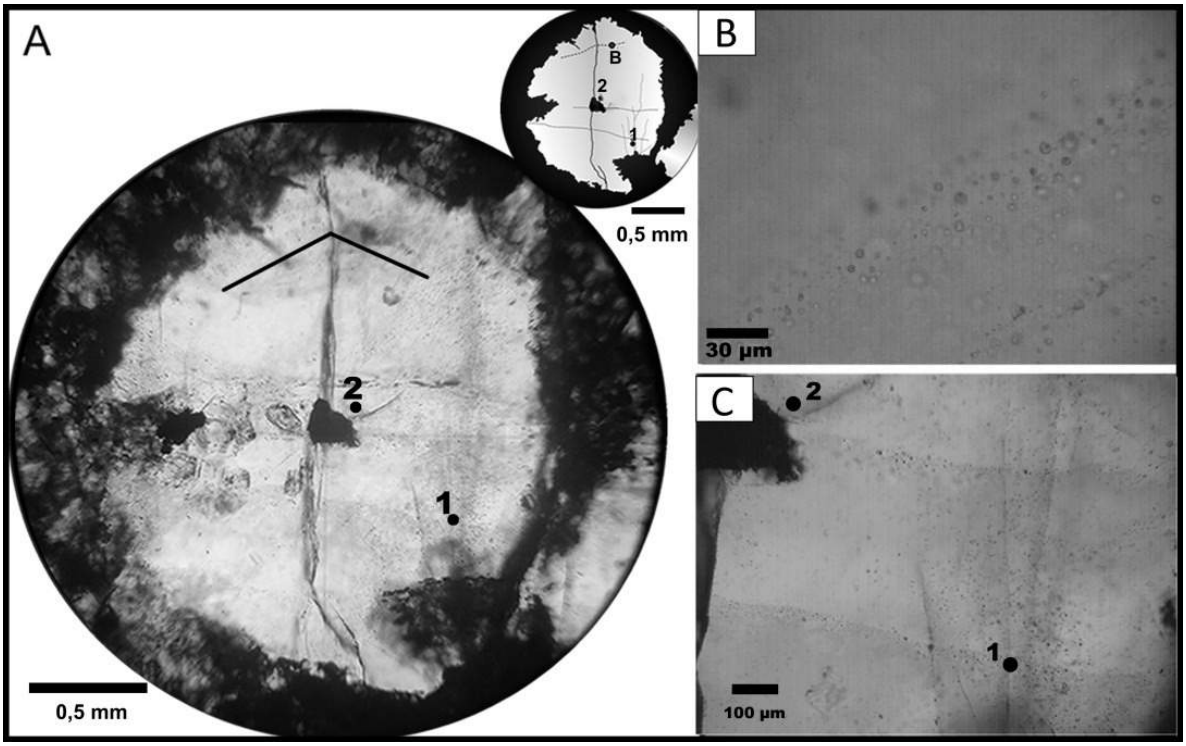


Figura 1. Assembleias de inclusões fluidas: A. Fenocristal de quartzo mostrando as linhas de crescimento ressaltadas com figura piramidal e 1. trilhas arborescentes inclusões pseudo-secundárias, 2. trilhas radiais monofásicas em torno do mineral opaco; B. Trilha de inclusões marcando linhas de crescimento; C. Trilhas arborescentes de inclusões pseudo-secundárias e primárias seguindo a linha de crescimento.

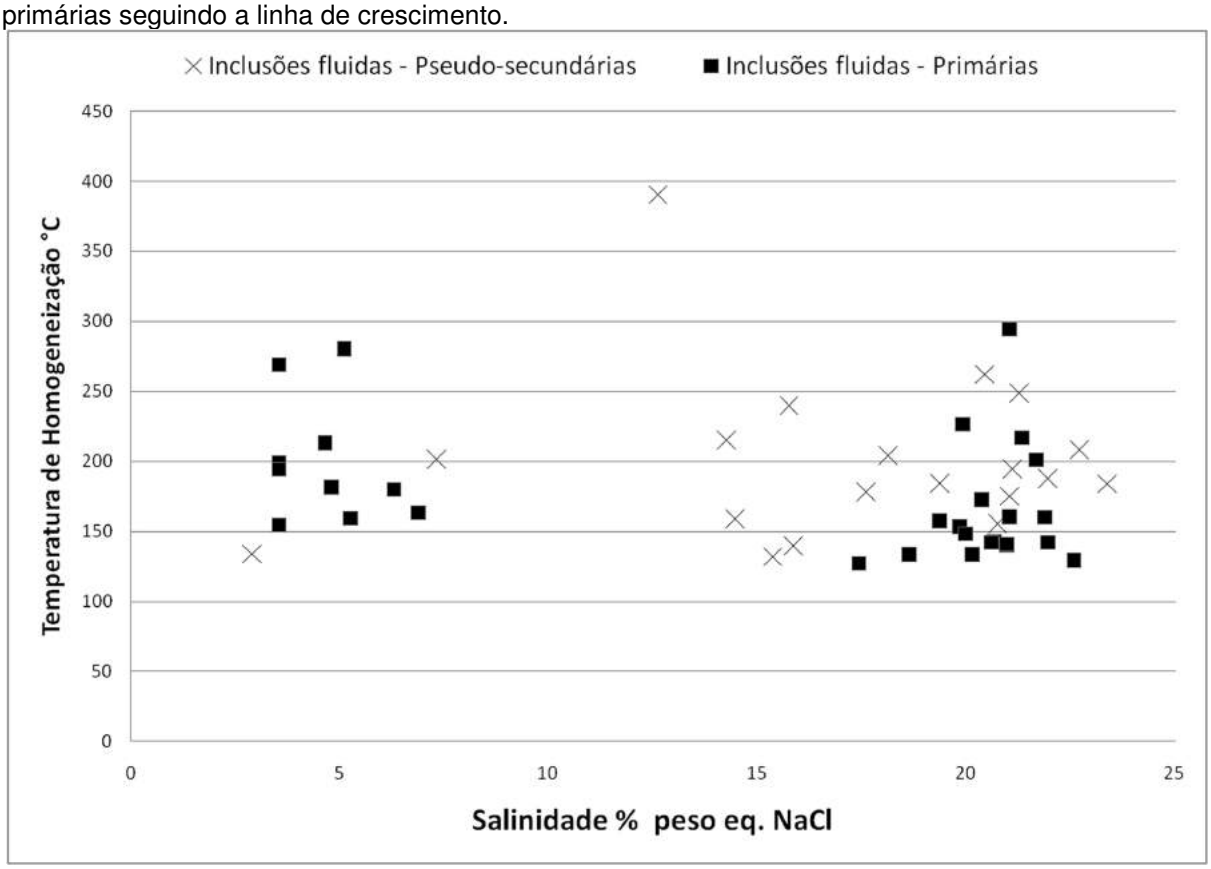


Figura 2. Inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias com dados microtermométricos similares sugerindo exsolução de dois fluidos.

6. Conclusões

As inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias encontradas nos fenocristais de quartzo possuem características físico-químicas similares sugerindo, como esperado, tratar-se do mesmo fluido hidrotermal deutérico exsolvido durante o processo de transição magmático hidrotermal. Interessante nesse caso é constatar que este mesmo fluido foi descrito por Bastos Neto *et al*. (2009) e Ronchi *et al.* (2011, no prelo) em trilhas secundárias em fenocristais de quartzo situados em porções mais superficiais do albita granito. A mesma variação de salinidade entre 3 e 23%, dividida em dois grupos de alta e baixa salinidade, também foi descrita pelos mesmos autores nas inclusões fluidas primárias da criolita, porém com temperaturas mais altas. Estes resultados dos mesmos tipos de inclusões fluidas, porém em situação genética diferente (primárias e pseudo-secundárias) confirmam e detalham as conclusões de Bastos Neto *et al*. (2009) e correspondem aos fenômenos descritos teoricamente por Burnham (1997), ou seja separação gradual em duas fases com salinidade e densidade diferentes durante um processo de resfriamento e queda de pressão.

Agradecimentos: ao Prof. Dr. Roberto P. Xavier da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pelo acolhimento em seu laboratório durante os estudos microtermométricos.

7. Referências Bibliográficas

Audétat, A., Thomas Pettke, T, Heinrich, C.A., Bodnar, R. J. 2008. The Composition of Magmatic-Hydrothermal Fluids in Barren and Mineralized Intrusions. **Economic Geology** 103:877-908

Bastos Neto, A. C.; Pereira, V.P.; Ronchi, L. H.; Lima, E. F.; Frantz, J. C. 2009. The world-class Sn, Nb, Ta, F (Y, Ree, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga Mining District, Amazonas State, Brazil **Canadian Mineralogist** 47: 1329-1357.

Bodnar, R. J. 2003. Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. *In:* Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (eds). **Fluid Inclusions – Analysis and Interpretation.** Vancouver, Mineralogical Association of Canada Short Course Series, v. 32, p. 81 – 100.

Burnham, C. W. 1997. Magmas and hydrothermal fluids. *In*: H. L. Barnes (ed.) **Geochemistry of hydrothermal ore deposits** (Third Edition), p. 63 – 123.

Ronchi, L. H., Bastos. Neto, A. C., Gedoz, S. C., Weber, M. L., Pereira, V. P., Andrek, M. (2011 no prelo). A Transição Magmático-Hidrotermal Registrada por Inclusões Fluidas no Albita-Granito de Núcleo, Mina Pitinga, Amazonas. *In:* CONTRIBUIÇÕES À METALOGENIA DO BRASIL. Org. José Carlos Frantz; Juliana Chão Marques; Hardy Jost. – Porto Alegre: UFRGS/ Instituto de Geociências. Cap. X, 215p.

Análise química/textural dos minerais do Granito São Timóteo no setor de Monsenhor Bastos, Província Uranífera de Lagoa Real/BA

Lucas E. D. AMORIM[1], Monica E. FREITAS[1], Francisco Javier RIOS[1]
1 - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) – ledamorim@cdtn.br; monicaef@yahoo.com.br; javier@cdtn.br

Resumo: O granito São Timóteo é um dos litotipos constituintes da Província Uranífera de Lagoa Real (PULR),juntamente, com gnaisses e albititos.Ao sudoeste dessa província, na região de Monsenhor Bastos os granitos estão bem preservados e pouco deformados. Entretanto as microtexturas mostram evidências de deformação e formação de novos minerais. Neste contexto, a formação de anfibólio, granada, allanita e Nb-tantalatos pode estar relacionada a um evento metamórfico/hidrotermal posterior.
Palavras-chave: Lagoa Real, Granito São Timóteo, Química Mineral.

Abstract: Granitic rocks, Granite São Timóteo constituents, together with gneisses and albitites from the Lagoa Real Uranium Province (PULR) were studied.In the southwest of this province in the region of Monsenhor Bastos the granites are well preserved and non-deformed. However the microtextures show evidence of deformation and formation of new minerals. In this context the formation of amphibole, garnet, allanite and Nb-Tantalate may be related to a metamorphic hydrothermal later event.
Keywords: Lagoa Real, São Timóteo Granite, Mineral Chemistry

1. Introdução

A Província Uranífera de Lagoa Real (PULR) foi descoberta durante a execução de uma série de levantamentos aerogeofísicos, na década de 1970. Atualmente é a única jazida de U em exploração no Brasil.

Na porção SW da província, nas proximidades da cidade de Monsenhor Bastos,são encontrados afloramentos do granito São Timóteo, sem foliação, com estruturas ígneas preservadas e com excelente grau de exposição.

Neste trabalho são investigadas as características químicas e texturais de alguns minerais visando compreender suas condições de formação. Estes dados permitem ainda estabelecer comparações com os estudos realizados por Maruejol, 1989 e Cruz, 2004 no corpo principal Granito São Timóteo.

2. Contexto Geológico

O distrito uranífero de Lagoa Real está localizado no centro sul do Estado da Bahia, ocupa uma área de 4600km^2 definida pelas coordenadas 42º00´-42º30´W e 13º30´-14º50S, está inserida na porção sul do aulacógeno Paramirim (Costa *et al.*, 1985). O Complexo é constituído por rochas da Suíte Intrusiva Lagoa Real e por conjunto de diabásios, anfibolitos e charnoquitos que ocorrem intercaladas com litotipos daquela suíte.

Os granitóides, denominados de Granito São Timóteo, estão imersos nas rochas gnáissicas do complexo, com contatos que variam de graduais ou bruscos (Costa *et. al.*, 1985; Cruz, 2004; Chaves *et. al.*, 2006). Os gnaisses constituem o maior volume de rochas do Complexo Lagoa Real e apresentam a mesma composição que o granito São Timóteo, em termos de teores de elementos maiores e traço (Maruejol, 1987). Também inseridos nos

gnaisses estão os albititos, portadores da mineralização uranífera, que formam corpos lenticulares e tabulares de tamanhos diversos, variando de alguns metros de comprimento alcançando até quilômetros de extensão(Fig.1-A).

3. Petrografia

Nos diferentes setores de amostragem da área estudada (Lagoa Linda, Pedreira Nova, Fazenda Cachoeira), o granito possui coloração cinza clara, textura porfirítica, maciça com aspecto homogêneo, sem quaisquer evidências de foliação. Os fenocristais de até 5 cm de comprimento são predominantemente de feldspato alcalino, podendo conter inclusões de outros minerais. A matriz fanerítica é formada por: quartzo, feldspatos, anfibólio, granada e biotita. Carbonato, piroxênio, nióbio-tantalatos, zircão, allanita, magnetita e ilmenita ocorrem em quantidades acessórias.

O anfibólio ocorre nas fraturas dentro dos fenocristais de feldspato alcalino ou na matriz, geralmente como aglomerados de grãos. Cristais isolados são raros. Geralmente, os aglomerados de anfibólio se dispõem em anéis ao redor do núcleo constituído por finos grãos recristalizados quartzo, biotita, ilmenita, zircão e o próprio anfibólio. Em raros locais o clinopiroxênio (hedenbergita) ainda estava preservado no centro da corona.

A granada está presente em todas as amostras coletadas. Estudos texturais revelaram duas populações diferentes de granadas, sempre associadas ao plagioclásio. A primeira esta relacionada às granadas que ocorrem nas bordas dos fenocristais de plagioclásio. Trata-se de cristais anédricos, com intercrescimentos simplectíticos muito finos de quartzo (± carbonato). Quando os cristais são maiores, podem ter a borda externa limpa, com poucas ou sem inclusões. Na outra população, a granada forma aglomerados de pequenos cristais subédricos, com inclusões no núcleo de carbonato, formando uma textura em atol. Quando as fraturas são abertas, há abundantes cristais de quartzo recristalizado junto à granada.

Texturas coroníticas mais complexas são sempre encontradas envolvendo nióbio-tantalatos e allanita. O núcleo é formado por carbonato de Ti. A corona interna formada por allanita e simplectitos de euxenita ($(YCaCeUTh)(NbTaTi)_2O_6$) , ao tempo que a borda mais externa é formada essencialmente por allanita mais clara.

Cristais euédricos de zircão ocorrem sempre ao redor das coronas de anfibólio e de allanita. A biotita é mais tardia, sobrecresce o anfibólio, sendo também encontrada nas fraturas das granadas. Ilmenita pode ser encontrada junto com a magnetita, formando grãos subédricos ou como inclusões aciculares em alguns cristais de anfibólio.

4. Química Mineral

As análises químicas dos minerais foram realizadas na microssonda eletrônica, modelo Jeol JXA 8900RL, do Laboratório de Microanálises UFMG/CDTN, sob condições de

15 kV e 20 nA. Foram utilizados padrões sintéticos e naturais, Na (jadeíta), K (microclina), Mn (rodonita), Mg (MgO), Ca (andradita), Fe (magnetita), Al (Al_2O_3), Ti (rutilo), Si (quartzo), F (fluorita), Cl (Cl-apatita). O oxigênio foi calculado por estequiometria. A razão Fe^{2+}/Fe^{3+} e a fórmula estrutural do anfibólio foram calculadas usando o programa WinAmphcal (Yavuz, 2007) seguindo a classificação proposta por Hawthorne&Oberti (2007).

O anfibólio pode ser classificado como hastingsita, cuja composição pode ser representada por $(K_{0,37-0,54}\ Na_{0,14-0,27})(Ca_{1,64-1,76,}\ Na_{0,24-0,36})(Fe^{2+}_{2,77-3,14}\ Fe^{3+}_{0,93-1,52}\ Mn_{0,03-0,08}\ Mg_{0,04-0,22}\ Ti_{0,01-0,17})(Si_{5,73-5,96}\ Al_{2.04-2,27})O_{22}(OH_{1,16-1,73}\ F_{0,17-0,60}\ Cl_{0,04-0,54})$. Dentre todas as formas de ocorrência dos cristais de anfibólio (incluso nos fenocristais, da matriz ou nas fraturas) não há um padrão de variação química que possa distingui-los. As mesmas variações podem ser encontradas em todos, exceto maior enriquecimento em K nos cristais inclusos nos fenocristais de feldspato alcalino. As principais substituições são simples, representadas por: $Na^+(A) \rightarrow K^+(A)$, $Ca^{2+}(B) \rightarrow 2\ Na^+(B)$, $Fe^{2+}(C) \rightarrow (Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ti^{2+})$ (C) e $OH^- \rightarrow (F^-, Cl^-)$.

Os cristais de piroxênio encontrados no centro das coronas de anfibólio podem ser classificados como hendebergita, com fórmula estrutural representada por: $(Ca_{0,88-0,85}\ Na_{0,04-0,03})\ (Fe^{2+}_{1,0-0,97}\ Mn_{0,03-0,02}\ Mg_{0,03-0,02}\ Al_{0,03-0,02})\ Si_2O_6$. As texturas mostram que o piroxênio pode ter sido o mineral máfico precursor do anfibólio, embora na maior parte das coronas de anfibólio a reação foi completa e o núcleo é composto por minerais da matriz.

A característica mais distintiva dos granitos desta região é a presença da granada. Na granada predomina o membro almandina, podendo conter pequenas quantidades de Fe^{3+} e Na. A variação composicional pode ser descrita como $Alm_{78-70}\ Gro_{13-21}\ Sps_{6-16}$. Embora esta variação tenha sido medida pelas análises na microssonda, na microscopia não havia uma zonação de cor que pudesse identificá-la nos cristais. Os cristais minúsculos, sempre formando aglomerados e contendo grande quantidade de inclusõespodem ter dificultado esta observação. A maior parte das substituições ficou restrita à posição octaédrica dos cátions divalentes, numa substituição simples: $Fe^{2+} \rightarrow (Ca^{2+}, Mn^{2+})$.

5. Discussão e Conclusão

Estudos anteriores no Complexo de Lagoa Real identificaram a ocorrência de granada predominantemente nos gnaisses e albititos. Entretanto, a composição química da granada encontrada nos granitos é bem diferente da granada das outras rochas. Nos albititos e gnaisses predomina o membro andradita, variando de $And_{81-74}Grs_{7-16}Alm_{7-9}$ (albitito da anomalia 3, Oliveira, 2010); $And_{87-62}Grs_{10-33}Sps_{0-6}Alm_{0-6}Py_{0-1}$ (albititos mineralizados em U, Maruejol, 1989); $And_{93-85}Sp_{1-7}Grs_{1-6}\ Alm_{0-7}$ (Cruz, 2004). Nos granitos há predominância dos membros almandina e grossulária, o que pode estar demonstrando as diferenças químicas das rochas, com maior abundância de Ca e Fe^{3+} nos gnaisses e albititos.

Estudos texturais mostram que apesar de não haver uma foliação no granito, há evidências de deformação. A formação de anfibólio e granada nas fraturas dos fenocristais, ou associados com os minerais recristalizados na matriz, mostram que estes minerais não são primários. As texturas coroníticas com simplectitos podem estar refletindo as condições de formação, com a presença da fase fluida nas bordas dos grãos para transporte dos íons, sendo mais comuns em condições metamórficas de alto grau (Passchier & Trouw,1996).

As características químicas do anfibólio, ricas em F e Cl (Fig.1-B), fornecem evidências da composição do fluido. A ocorrência da allanita com euxenita, também em coronas, sempre próximas às coronas dos anfibólios e simplectitos de granadas, sugere formação cogenética desses minerais. Estudos experimentais mostram que elevadas concentrações de U, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Sn, Mo, W e elementos terras raras podem ser transportadas via formação de complexos de F na fase fluida aquosa. Dados de $K_D^{fluido/fundido}$ do U mostram que este é muito baixo na presença de água como único volátil, mas aumenta na presença de F e Cl (Keppler & Willie, 1991). Assim, podemos sugerir que a formação destes minerais está associada ao evento metamórfico/hidrotermal. Futuros estudos de inclusões fluidas serão efetuados para verificar esta teoria.

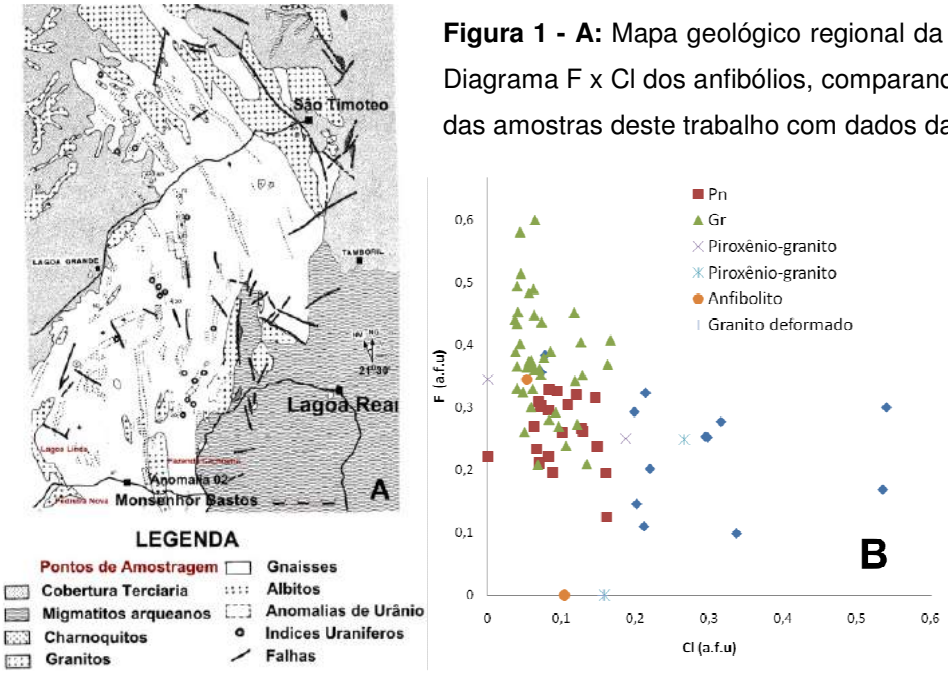


Figura 1 - A: Mapa geológico regional da PULR. - **B:** Diagrama F x Cl dos anfibólios, comparando os dados das amostras deste trabalho com dados da literatura.

6. Referências

Chaves, A.O. *et. al*. 2007, *Revista de Geologia*, Fortaleza, **20**(2): 141-156.
Costa, P.H. O. *et al*. 1985*Projeto Lagoa Real*. CBPM**, 1:05.**
Cruz, S. C. P. 2004. *Tese* (Doutorado em Geologia) –UFOP, Ouro Preto.
Hawthorne, F.C. et al. 2007,*Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **67**(1):55-88.
Keppler, H. & Wyllie, P.J.1991 - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109: 139-150.
Maruejol, P. 1989. *Tese* (Doutorado) InstitutNationalPolytechnique de Lorraine, Nancy, 1989.
Oliveira, L.A.R. 2010. *Dissertação de Mestrado* – CDTN/CNEN, Belo Horizonte. 165pp.
Passchier, C.W. &Trouw, R.A. 1996- *Microtectonics*.Springer, 289pp.
Yavuz, F. 2007, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **8**: 1004-1016.

Minério de Cu (Au) de alto teor em zonas de alteração clorítica em escarnitos magnesianos de Caçapava do Sul, RS

Marcus V. D. REMUS[1], Norberto DANI[2], Carolina P. GAZZONI[3], Guilherme S. HOERLLE[4], Rafael S. dos REIS[5]

1- Instituto de Geociências (IGEO) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – marcus.remus@ufrgs.br; 2- IGEO-UFRGS – norberto.dani@ufrgs.br; 3- IGEO-UFRGS – carolinagazzoni@gmail.com; 4- IGEO-UFRGS – gui.ois@gmail.com; 5- IGEO-UFRGS – sdosreis.rafael@gmail.com

Resumo

Este trabalho mostra que os minérios de Cu-Au-Fe hospedados em mármores dolomíticos da região de Caçapava do Sul são depósitos de substituição tardios de baixa temperatura, relacionados a escarnitos–Mg de alta temperatura. Os prospectos de Cu-Au de alto teor (até 25 ppm de Au) são constituidos por calcopiria, bornita (rara), pirita marcasita e hematita (tardia) e ocorrem nas sequencias meta-vulcanosedimentares da Formação Passo Feio (Neoproterozóico) e mostram relação espacial com o Granito Caçapava na Provincia Cuprifera do Rio Grande do Sul. Os corpos de minério sulfetado ocorrem disseminados, em veios ou stock-worcks, hospedados em rochas metamórficas, contendo distintas assembléias minerais hidratadas. Os sulfetos molibdenita, pirrotita, pirita e rara calcopirita são depositados junto com a olivina e diopsídio e representam escarnitos-Mg de alta temperatura. Um tipo de mineralização de Cu-Au extraordinária ocorre associada as zonas de alteração clorítica, contendo rochas exóticas do tipo cloritito, próximo do flanco leste do granito. Estes halos de alteração são compostos essencialmente por clorita, albita, pouca titanita com calcita, talco e serpentina no mármores encaixantes. Alguns corpos de cloritítos encaixados nos mármores estão substituindo diques máficos a graníticos com dobras apertadas, enquanto outros corpos depositam-se ao longo de fraturas extensionais. Temperaturas de formação das cloritas (geotermômetro da composição) mostram variação entre 250-310 °C, consistentes com a assembléia de minerais hidratada associada. Os metais dos minérios foram essencialmente derivados da destruição da biotita precursora.

Palavras-chave: minério de Cu-Au, sulfetos, escarnitos, alteração clorítica, mármores, rochas metassomáticas

Abstract

This work shows that Cu-Fe-Au ores in dolomitic marbles of Caçapava do Sul region are late low-temperature replacement deposits linked to anhydrous high-temperature Mg-skarns. Copper-Au high–grade prospects (~25 ppm of Au) are made by chalcopyrite, minor bornite, pyrite and marcasite or hematite and occur in the meta-volcanosedimentary Neoproterozoic sequence of Passo Feio Formation showing a spatial relationship to the Caçapava Granite in the Rio Grande do Sul copper province. These are disseminated, vein or stock-works of Cu, Fe, Pb (Au) sulphide mineralization, hosted by metamorphic rocks, with distinct associated hydrous mineral assemblage. Molybdenite, pyrrotite and minor pyrite and chalcopyrite are deposited with olivine and diopside representing high temperature associated Mg-skarns. A remarkable Cu-Au mineralization type occur associated to chloritic alteration zone with exotic chloritite-rock, nearby the east granite flank, and is composed essentially by chlorite, albite, calcita and minor titanite, with talc and serpentine in enclosed marbles. The chloritite bodies occur as breccia cement, dykes, sills and lenses enclosed by dolomitic marbles. Some chloritites bodies enclosed in dolomitic marbles are replacing tight folding mafic to granitoid dykes while another deposited along extensional fractures. Temperatures of chlorite formation based on chemical composition of chlorites geothermometer show a range of 250-310°C, which is consistent with associated hydrous mineral assemblage. The metals were essentially derived from destruction of biotite precursor.

Keywords: Cu-Au ore, sulfides, skarns, chlorite alteration, marble, metassomatic rock

1. Mineralização nos metamorfitos Passo Feio

Este trabalho investiga a origem e evolução de corpos de minério sulfetado (Cu-Fe-Au-Mo) hospedados nos mármores da região de Caçapava do Sul, RS. Diversos depósitos de Cu (Au) encontrados em rochas meta-vulcanosedimentares da unidade Passo Feio (Neoproterozóico) estão espacialmente relacionados ao batólito granítico de Caçapava do Sul (562 ± 8 Ma). Os depósitos conhecidos situam-se tanto no flanco oeste como no leste do batólito e ocorrem como sulfetos de Cu, Fe, Pb (Au) e óxidos de Fe na forma de disseminações ou stockworks e em veios preenchendo fraturas ou falhas em xistos e outros metamorfitos. O depósito mais importante – Andradas – consiste de veios e disseminações de calcosina, bornita, calcopirita e, minoritariamente covelita, cobre nativo, pirita, digenita, malaquita com clorita, quartzo e carbonato associados. Está localizado no flanco oeste, ao longo de uma zona de falha que corta albita-clorita xistos e metavulcânicas, com orientação N-S, mergulhando para W, sendo constituído por diversos corpos de dimensões de dezenas a centenas de metros (Furtado, 1980; Reischl, 1985, Remus, 1999; Remus et al., 2000). Outros corpos situados neste trend ocorrem a sul (Primavera) e a norte (Cerro da Mina) dentro da unidade Passo Feio. No flanco leste, especialmente na região de Cel. Linhares, a maioria dos corpos de minério está hospedada em mármores e rochas cálcico-silicatadas e possui dominantemente calcopirita, pirita, marcassita e minoritariamente bornita, acompanhados ou não por molibdenita, pirrotita ou hematita. Este estudo focaliza a interação dos fluidos graníticos com os mármores, iniciando com as assembléias de alta temperatura, contendo olivina e diopsídio e finalizando com a deposição do minério de Cu-Fe-Au nas zonas de alteração clorítica (Fig. 1).

2. Mineralogia, Geoquímica e Fluidos

A interação dos fluidos das apófises e sills granitóides e de composição máfica que intrudiram os mármores, produziram uma mineralogia de alta temperatura nos estágios iniciais do processo, culminando com a deposição de minério de Cu-Fe (Au) sulfetado em zonas de alteração clorítica, coincidindo com os estágios finais de cristalização de baixa temperatura (Fig. 1). Os corpos de minério são constituídos por calcopirita, pirita e minoritariamente bornita e marcassita acompanhados por clorita, calcita e hematita tardia. As zonas de alteração nos mármores envolvem a formação de talco, calcita, serpentina e eventualmente a tremolita. Os fluidos aquosos ricos em SiO_2, provenientes das intrusões, percolam os mármores ao longo de planos de descontinuidade gerados durante a deformação regional e reagem com a rocha encaixante produzindo escarnitos em diferentes posições espaciais, principalmente ao longo dos planos axiais de dobras recumbentes e em fraturas extensionais. Os silicatos que cristalizam no início do processo são: olivina e diopsídio com ocorrência restrita de flogopita e espinélio verde, o último em metadomínios de composição da clorita magnesiana. Os sills máficos possuem também actinolita-tremolita, plagioclásio e titanita. Os sulfetos que acompanham e depositam simultaneamente com os silicatos cálcico-magnesianos de alta temperatura, consistem de molibdenita, pirrotita e raramente pirita e calcopirita. As assembléias mineralógicas de sulfetos e silicatos Ca-Mg que cristalizam no início do processo de interação são consistentes com temperaturas de deposição elevadas (~500- 600 ℃) (Fig. 2). As zonas de alteração clorítica, de baixa temperatura (250- 310 ℃), podem estar substituindo as biotitas ou mesmo os plagioclásios dos granitóides e também ocorrer como cloritítos em veios formando corpos monominerálicos. As rochas portadoras de clorita estudadas (6 amostras) possuem composição média de rochas básicas (SiO2 = 49%; MgO = 9% FeO = 7 %) (Fig.3). Uma amostra de cloritito (monominerálico) analisado mostra composição de rocha ultrabásica (SiO2 = 29%; MgO = 22%; FeO = 14%). As cloritas analisadas via microscópio eletrônico de varredura e microssonda eletrônica possuem composição dominantemente da brusvigita (Foster, 1962) e possuem uma leve zonação composicional com enriquecimento de Fe para as bordas. Análises por difratometria de Raios-X indicam que as cloritas possuem estrutura bem cristalizada e pertencem ao subtipo IIb. A formação dos cloritítos envolve metassomatismo dos granitóides portadores de biotita com enriquecimento de FeO e MgO e

perda de SiO2 da rocha original (Fig. 3). As principais reações metamórfico-metassomáticas identificadas na alteração dos granitóides incluem substituição da biotita e plagioclásio por clorita e desaparecimento ou decréscimo de quartzo. Tais processos envolvem ainda a formação de albita, calcita e subsidiariamente titanita. Assim, a origem dos metais dos corpos Cu-Au-sulfetados inclui a destruição total ou parcial da biotita que disponibiliza Cu-Au entre outros metais. Os fluidos aquosos ricos em SiO_2, dos estágios tardios da cristalização dos granitóides, fornecem o enxofre necessário para a produção dos sulfetos (calcopirita, bornita, pirita e marcassita). Parte do enxofre pode ter sido também derivado das rochas encaixantes regionais. A substituição parcial dos sulfetos por hematita ou a deposição de hematita em veios indicam que o fluido originalmente redutor evolui para condições oxidantes.

3. Discussão e Conclusões

Os corpos de minério de Cu-Fe-Au sulfetados de alto teor, hospedados em mármores da região de Caçapava do Sul, são depósitos de substituição metassomática de baixa temperatura relacionados à escarnitos anidros de alta temperatura. O minério é constituído por calcopirita, pirita e minoritariamente bornita e marcassita com ganga de clorita, calcita e hematita tardia. Nos mármores encaixantes dos filões a alteração envolve a formação de talco, calcita, serpentina e eventualmente a tremolita. Os fluidos aquosos ricos em SiO_2, provenientes das intrusões, percolam os mármores ao longo de planos de descontinuidades, gerados durante a deformação regional, e reagem com a rocha encaixante produzindo escarnitos ao longo dos planos axiais de dobras recumbentes e em fraturas extensionais. Os silicatos que cristalizam no início do processo são: olivina e diopsídio (flogopita e espinélio verde em locais restritos). Os sulfetos que acompanham e depositam simultaneamente com os silicatos cálcico-magnesianos de alta temperatura, consistem de molibdenita, pirrotita e raramente pirita e calcopirita. As assembléias mineralógicas de sulfetos e silicatos Ca-Mg que cristalizam no inicio do processo de interação são consistentes com temperaturas de deposição elevadas (~ 500 - 600 ℃). As zonas de alteração clorítica, de baixa temperatura (250 - 310 ℃), podem estar substituindo as biotitas ou mesmo os feldspatos dos granitóides e também podem ocorrer como cloritítos em veios formando corpos maciços. A origem dos metais dos corpos Cu-Au-sulfetados envolve a destruição total ou parcial da biotita que disponibiliza Cu-Au entre outros metais. Os fluidos aquosos ricos em SiO_2 dos estágios tardios da cristalização dos granitóides fornecem o enxofre necessário para a produção dos sulfetos (calcopirita, bornita, pirita e marcassita). Parte do enxofre pode ter sido também derivado das rochas encaixantes regionais.

Referências

Butcher, K. & Frey, M. 2002. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. 7th Edition. Springer-Verlag, Berlin, 341p.

Furtado, S.M.A. 1980. *Contribuição aos estudos petrológico, geoquímico e metalogenético da ocorrência cuprífera de Cerro dos Andradas*, *Caçapava do Sul -RS*. Unpublished M.Sc. Thesis, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 163p.

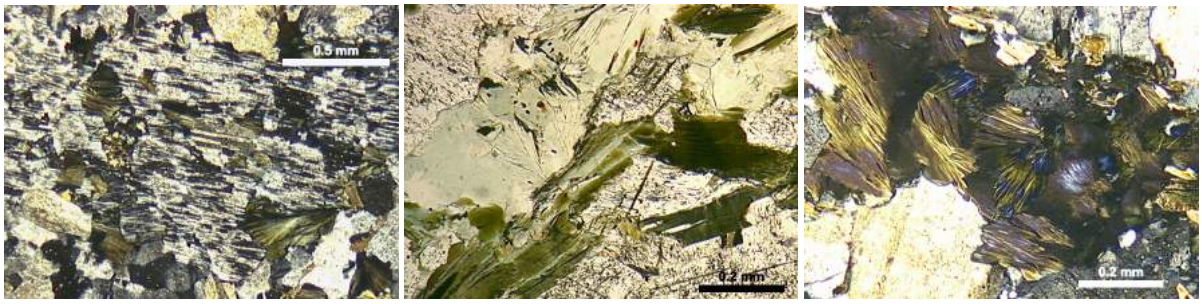
Foster, M.D. 1962. Interpretation of composition and classification of the chlorites. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 414a, p. A1-A33

Reischl, J.L. (1985) *Ocorrência Andradas Sul*. Unpublished final report, Companhia Brasileira do Cobre, Porto Alegre, RS, 37p.

Remus, M. V. D. 1999. *Metalogênese dos depósitos hidrotermais de metais-base e Au do ciclo Brasiliano no Bloco São Gabriel, RS.* Unpublished PhD Thesis. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 167p.

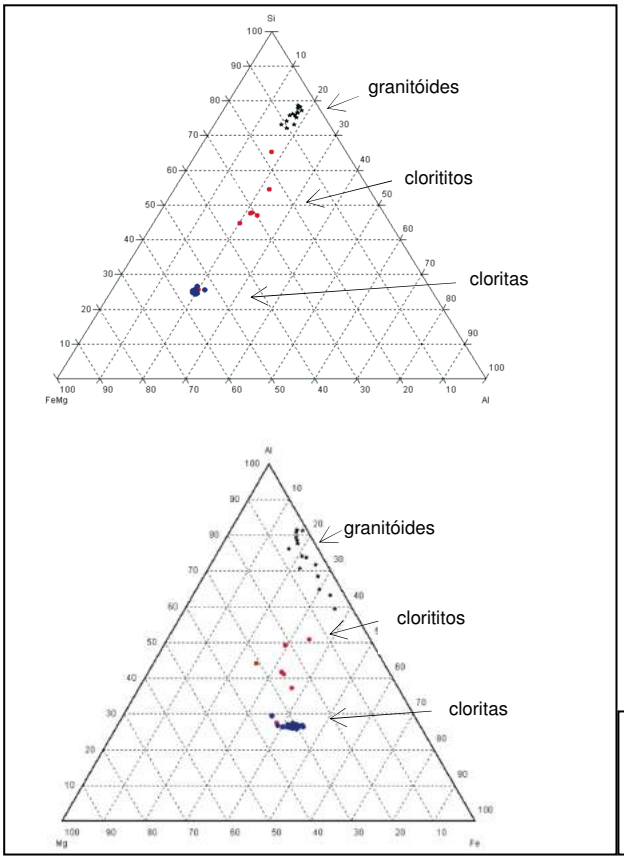
Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves, D.I. and Fletcher, I.R. 2000. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of Brasiliano Cycle in Southern Brazil. *J. South Amer. Earth Sci.*, **13**:191-216.

Ribeiro, M.; Bocchi, P.R.; Figueiredo Filho, P.M.; Tessari, R.I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *Bol. Div. Geol. Min.*, DPM-DNPM, **127**, 1-232.



(a) (b) (c)

Figura 1. Imagens de microscopia ótica de amostras da zona de alteração clorítica : a) clorita e albita substituindo parcialmente plagioclásio do granitóide (XLP); b) clorita substituindo substrato de biotita (LP); c) bordas de reação (festonadas) do plagioclásio devido ao ataque dos fluidos mineralizadores (XLP).



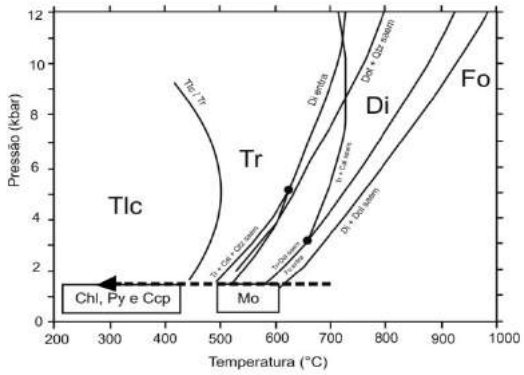


Figura 2. Diagrama de fases mostrando os silicatos de Ca/Mg identificados nos escarnitos de Caçapava do Sul e suas posições nos diferentes campos de pressão e temperatura (Bucher & Frey, 2002). A seta indica a sequência de minerais (silicatos) depositados durante o resfriamento dos fluidos em baixa pressão, e a posição relativa dos sulfetos.

Figura 3. Diagrama triangular mostrando as modificações químicas dos granitóides devido ao metassomatismo; a) enriquecimento de Fe+Mg e empobrecimento em Si ; b) o enriquecimento é maior em Mg do que em Fe (observar que o protólito possui teores de ferro variáveis).

Influência do processo térmico no comportamento geoquímico do folhelho pirobetuminoso

Laís RIBAS[1], José Manoel dos REIS NETO[2]

1- Universidade Federal do Paraná (UFPR) – laisribas@yahoo.com.br; 2- Universidade Federal do Paraná (UFPR) – jmreis@ufpr.br

Resumo
O folhelho pirobetuminoso é uma rocha sedimentar que apresenta em sua matriz mineral hidrocarbonetos insolúveis, denominados de querogênio. O beneficiamento dessa rocha acontece por meio de processo térmico (pirólise) para a retirada dessa matéria orgânica, o que pode causar alterações na matriz inorgânica da mesma. O trabalho realizado na Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX – PETROBRAS) analisou a influência do processo de pirólise da composição química, mineralogia e petrofábrica da rocha. Os resultados relacionado à composição química, de predominância de sílica e alumínio, indicaram que o processo de pirólise não provocou alteração da rocha. Os resultados complementares de perda ao fogo indicaram perda de massa devido a extração da matéria orgânica. Na mineralogia, com predomínio de quartzo, pirita, feldspato e argilominerais, também não houve modificação após pirólise. A petrofábrica foi a que apresentou as maiores modificações, sendo que a conectividade dos poros gerada pelo processo ocorreu essencialmente paralela a estratificação primária da rocha.
Palavras-chave: Folhelho Pirobetuminoso, Pirólise.

Abstract
The oil shale is a sedimentary rock that has its matrix mineral insoluble hydrocarbons, called kerogen. The processing of the rock occurs through thermal process (pyrolysis) for the removal of organic matter, which can cause changes in the inorganic matrix of the rock. The study realized at 'Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX – PETROBRAS)' examined the influence of the pyrolysis process in the chemical composition, mineralogy and fabric of the rock. The results related to chemical composition, predominance of silica and aluminum, indicated that the pyrolysis process did not change. The complementary results of loss on ignition indicated mass loss due to extraction of organic matter. Mineralogy, with a predominance of quartz, pyrite, feldspar and clay minerals, also no modification after pyrolysis. The fabric was the one showed the greatest changes, and the pore connectivity generated by the process was essentially parallel to primary stratification of the rock.
Keywords: Irati oil shale , pyrolysis.

1. Introdução

A exploração do folhelho pirobetuminoso representa um potencial enérgico para obtenção de hidrocarbonetos em diversos lugares no mundo. O Brasil apresenta a segunda maior reserva possuindo depósitos de diversos períodos geológicos, sendo explorado apenas o depósito do Permiano, devido a fatores como espessura útil e teor médio em matéria orgânica.

O folhelho pirobetuminoso é explorado por meio da tecnologia denominada PETROSIX, desenvolvida e patenteada pela PETROBRAS. No processo o folhelho pirobetuminoso é transportado para britadores que o reduzem a fragmentos de 6 a 70 milímetros. Esses fragmentos são transportados para um reator cilíndrico vertical (retorta), onde são aquecidos por correntes gasosas em altas temperaturas pelo processo de pirólise,

que ocorre a aproximadamente 500°C, em atmosfera isenta de gás oxigênio. Nesse processo ocorre a liberação da matéria orgânica.

A mineração e a área industrial estão localizadas na sede da PETROBRAS – Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, a 140 quilômetros de Curitiba – PR, na cidade de São Mateus do Sul. Esta unidade processa diariamente cerca de 7800 toneladas de folhelho pirobetuminoso, que geram 3800 barris de óleo, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito e 75 toneladas de enxofre (MILANI et. al., 2007). Havendo também geração de um rejeito sólido, denominado retortado, que representa 80 a 90% em peso da matéria prima de entrada no processo de beneficiamento.

A proposta desse trabalho é compreender as possíveis transformações inorgânicas ocorridas no folhelho pirobetuminoso no seu processo de beneficiamento térmico. Para isso foram caracterizadas amostras do folhelho pirobetuminoso e do material retortado, produto da pirólise, analisando a possível variação química, mineralógica e petrofábrica desta rocha.

2. Geologia

O depósito de folhelho pirobetuminoso explorado faz parte do Membro Assistência da Formação Irati, Bacia do Paraná. Na região de São Mateus do Sul é constituída por duas camadas de interesse econômico de folhelhos pirobetuminosos, separadas por uma camada intermediária constituída de margas e siltitos. A camada superior apresenta em média teor de óleo de 6,4%, com 6,4 metros de espessura e a inferior apresenta teor de óleo de 9,1%, com 3,2 metros de espessura. Embora a espessura da camada inferior seja de 3,2 metros, a lavra é restrita a 2,4 metros, proporcionando um teor de óleo aproximado de 11,5% (MILANI et. al., 2007).

3. Materiais e Métodos

As amostras de folhelhos pirobetuminosos foram coletadas na frente de lavra em intervalos de aproximadamente 30 cm, verticalmente e independente da litologia. Para a camada superior foram coletadas 15 amostras e para a inferior 07 amostras. Também foram coletadas 12 amostras da camada intermediária. As amostras foram enviadas para confecção de laminas delgadas e para as análises químicas, mineralógicas e térmicas, as amostras foram reduzidas a um diâmetro inferior a 0,044 milímetros (325 mesh).

A análise química foi realizada pela Espectrometria de Fluorescência de Raio X. A técnica de Difração de Raio X, na análise mineralógica, foi obtida pelo método de pó prensado, utilizando radiação Cu-kα, com intervalo de varedura de 3° a 70° 2θ. Os referidos métodos foram utilizados com o objetivo de determinar os principais constituintes da rocha.

A análise petrográfica foi realizada com objetivo de caracterizar as relações texturais, estruturais e mineralógicas da rocha.

Para obtenção do material retortado, as amostras foram passadas por um simulador de pirólise, denominado BSTU (Blench Scale Testing Unit).

4. Resultados e discussão

Os resultados das análises apresentam dois tipos distintos de litologias, característica também observada na amostragem em mina. Uma típica de rochas siliciclásticas, que inclui os folhelhos e os siltitos, e outra de rochas carbonáticas, derivada de lentes carbonáticas na camada intermediária.

As lentes de carbonatos são constituídas por uma rocha dolomítica composta principalmente por dolomita, que confirmou com a análise química que apresentou uma concentração elevada de MgO.

Para as rochas siliciclásticas, mais precisamente o folhelho pirobetuminoso, a análise química mostrou uma homogeneidade de composição do perfil litológico, com predomínio de sílica e alumínio e uma perda ao fogo elevada. Os resultados para o material retortado apresentaram similaridade em teores químicos, sendo que a perda ao fogo teve uma diminuição, devido a presença de material volátil e matéria orgânica na rocha.

A análise mineralógica dos folhelhos caracterizou a presença predominante de minerais de quartzo, pirita, feldspato e argilominerais. Comparando com o material retortado, a mineralogia apresenta as mesmas fases cristalinas.

Quando visualizado em microscópio petrográfico, as amostras de folhelho pirobetuminoso apresentam cor acastanhada, devido a presença de argilominerais. Ocorrendo também alternâncias de níveis de maior concentração de quartzo e feldspato e níveis de material opaco. Os níveis opacos são comumente descontínuos e podem conter argilominerais, ou formar lentes envolvidas por material acastanhado (Figura 1a e b).

O processo de pirólise afeta a trama mineralógica das rochas (figura 1c e d), pois em níveis ricos em matéria orgânica o processo de fraturamento ocasiona expansão e conseqüentemente conectividade entre os poros permitindo o escape dos fluidos e gases. Há níveis pobres em que a matéria orgânica não sofre modificação.

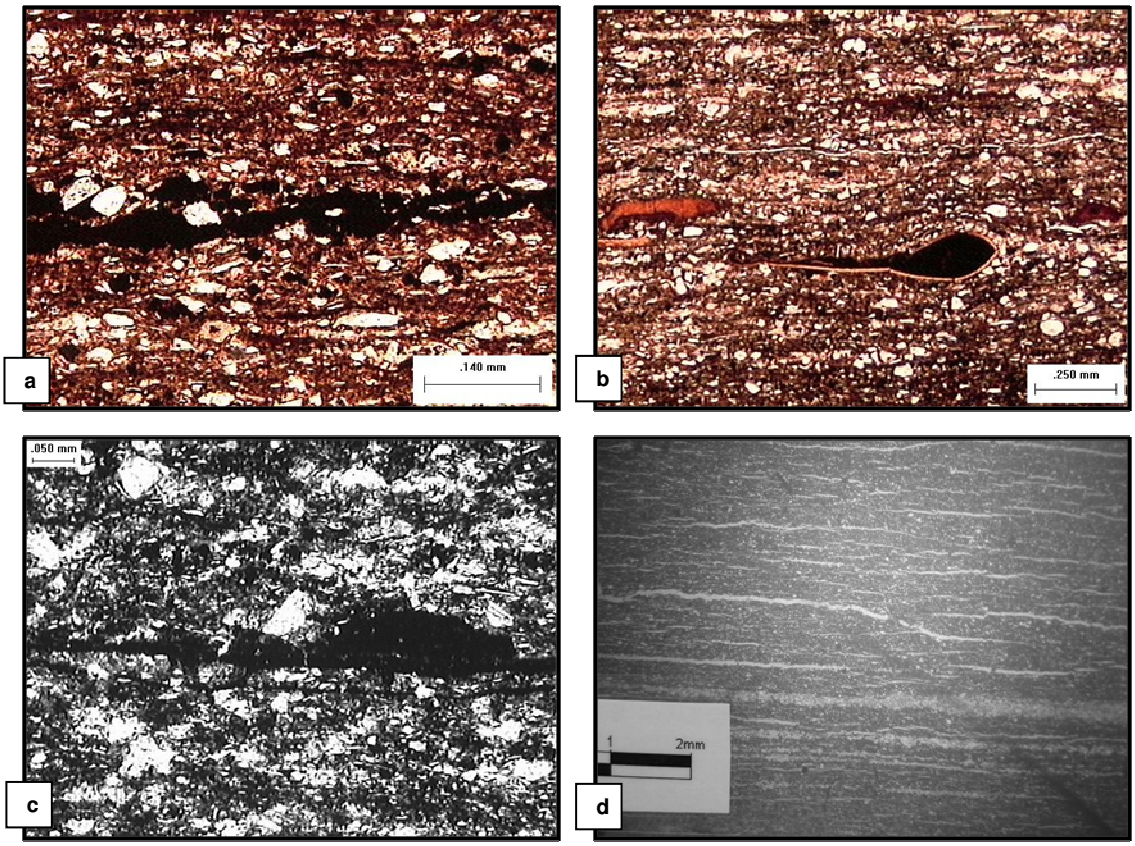


Figura 1 – Fotomicrograficas em luz natural. a) e b) Folhelho pirobetuminoso: provável querogênio envolvido por um material acastanhando moldado pela diagênese. c) Material Retortado: concentração do carbono residual (coque). d) Material Retortado: Fraturamento homogêneo plano-paralelo ao acamamento (em branco). Fonte: REIS NETO (2009).

5 Referências

MILANI E. J., FRANÇA A. B., MEDEIROS R. A, 2007. *Rochas Gerados e Rochas-Reservatório da Bacia do Paraná, Faixa Oriental de Afloramento, Estado do Paraná.* Rio de Janeiro – RJ, Boletim de Geociências – 15 (1) p.135-162.

REIS NETO, 2009. *Influência da Pirólise sobre Rochas Pirobetuminosas: Estudo de Caso.* Relatório Interno LAMIR – UFPR, Curitiba – PR, 65pp.

GEOQUÍMICA DAS ROCHAS CARBONÁTICAS DO MEMBRO ASSISTÊNCIA DA FORMAÇÃO IRATI

Márgia Carvalho de SOUZA[1], José Manoel dos REIS NETO[2], Fernando Farias VESELY[3]

1– Universidade Federal do Paraná (UFPR) – margia.carvalho@hotmail.com; 2- Universidade Federal do Paraná (UFPR) – jmreis@ufpr.br; 3- Universidade Federal do Paraná (UFPR) - vesely@ufpr.br

Resumo

A Formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná é subdividida em dois membros: Taquaral (inferior) e Assistência (superior). Este trabalho foi desenvolvido nas rochas carbonáticas do Membro Assistência expostas na pedreira Vitti (SP) onde foram realizadas descrições litológicas, análises químicas e mineralógicas. No perfil analisado, foi identificada uma seção basal carbonática e uma seção superior rítmica carbonática-siliciclástica. A seção basal é caracterizada por dololutito gradando para o topo para doloarenito, petrograficamente classificado como *mudstone* dolomítico sem laminação com porosidade fenestral. As rochas carbonáticas da seção rítmica carbonática-siliciclástica compreendem dolomitos e margas que podem ser subdivididos em dois níveis: (1) com alternância de dolomita e marga e (2) com predominância de marga. As rochas carbonáticas dos ritmitos são *mudstones* sem laminação. As variações químicas e mineralógicas indicam transição de dolomitos puros na seção basal enriquecido em sódio e cálcio, para uma associação de dolomita e marga, e finalmente marga, cada vez menos enriquecida em sódio e cálcio.

Palavras-chave: Geoquímica, Rochas Carbonáticas, Formação Irati, Membro Assistência

Abstract

The Irati Formation (Permian) of the Paraná Basin can be subdivided in two members: Taquaral (lower) and Assistência (upper). This research was focused on carbonate rocks of the Assistência Member exposed at theVitti Quarry (SP). Where lithological descriptions were combined with chemical and mineralogical analysis.The quarry can be divided in a basal carbonate section and an upper carbonate-siliciclastic rhythmic section. The basal section is characterized by dololutite passing to doloarenite to the top and can be petrographically defined as dolomitic mudstone without lamination and showing fenestral porosity. The carbonate rocks of the carbonate-siliciclastic rhythmic section comprises dolomites and marls, which are divided into two levels: (1) with alternation of dolomite and marl and (2) with predominance of marl. In general the carbonate rocks of the rhythmite interval are non-laminated mudstones. The chemical and mineralogical variations indicate a vertical transition from pure dolomites richer in sodium and calcium, to a combination of dolomite and marl, and finally marl, showing less concentration of sodium and calcium.

Keywords: Geochemistry, Carbonatic rocks, Irati Formation, Assistência Member.

1. Introdução

As rochas carbonáticas estudadas encontram-se na Pedreira Vitti (SP) a 20 km do município de Piracicaba (SP) e compreendem estratos do Membro Assistência da Formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná.

O objetivo deste trabalho é caracterizar as rochas carbonáticas presentes a partir de dados petrográficos, químicos e mineralógicos, visto que o afloramento apresenta uma sucessão representativa das rochas carbonáticas do Membro Assistência.

2. Geologia

A Formação Irati compreende uma porção do preenchimento sedimentar de idade permiana da Bacia do Paraná, sendo constituída por dois membros: Taquaral (Inferior) e Assistência (Superior). No Membro Taquaral ocorrem folhelhos depositados em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas, e no Membro Assistência intercalações rítmicas de folhelhos pretos betuminosos e calcários, depositadas em ambientes marinhos de águas rasas (Araujo, 2001).

Os afloramentos da Pedreira Vitti são caracterizados por grandes paredões representativos das rochas ocorrentes no Membro Assistência. Um aspecto importante deste afloramento é a ausência de intrusões de diques e sills freqüentemente presentes nessa Formação.

A pedreira estudada é caracterizada por uma seção basal constituída por rochas carbonáticas maciças com espessura de 2,8m, seguida de uma seção rítmica de 16m de espessura composta por intercalações de dolomitos e folhelhos.

Na seção basal ocorrem dololutitos gradando no topo para doloarenito fino, com algumas intercalações de brechas intraformacionais com espessura entre 2 e 4cm.

Na seção rítmica a espessura das camadas de folhelhos e dololutitos variam de 15 a 50 cm, se tornando mais espessas para o topo, onde atingem 1m a 1,50 m. Na seção carbonática basal predomina dololutito, sendo que em algumas porções menos expressivas os dololutitos gradam para doloarenito fino, com algumas lentes e nódulos de sílex. Na seção rítmica é freqüente a ocorrência de feições discoidais, indicativas de deformação por sobrecarga, além de gretas de ressecamento no topo das camadas de dololutito em contato com os folhelhos.

3. Materiais e Métodos

A amostragem na Pedreira Vitti foi priorizada em função do local não apresentar diques e sills de diabásio, sendo os resultados geoquímicos representativos de processos sedimentares. A amostragem foi realizada em um perfil vertical de 30 em 30 cm, visando análises geoquímicas, descrições petrográficas mesoscópicas e microscópicas das rochas carbonáticas ocorrentes. As análises químicas foram feitas por Fluorescência de Raios X a fim de verificar a existência ou não de variação química ao longo do perfil. A mineralogia foi definida através da integração de análises petrográficas e Difração de Raios X.

4. Resultados

As análises químicas e mineralógicas permitiram individualizar as duas seções mesoscópicas (seção basal e rítmica) identificadas no afloramento em três níveis: seção basal dolomítica, nível com alternância de dolomito e marga e nível com predominância de marga (Figura 1).

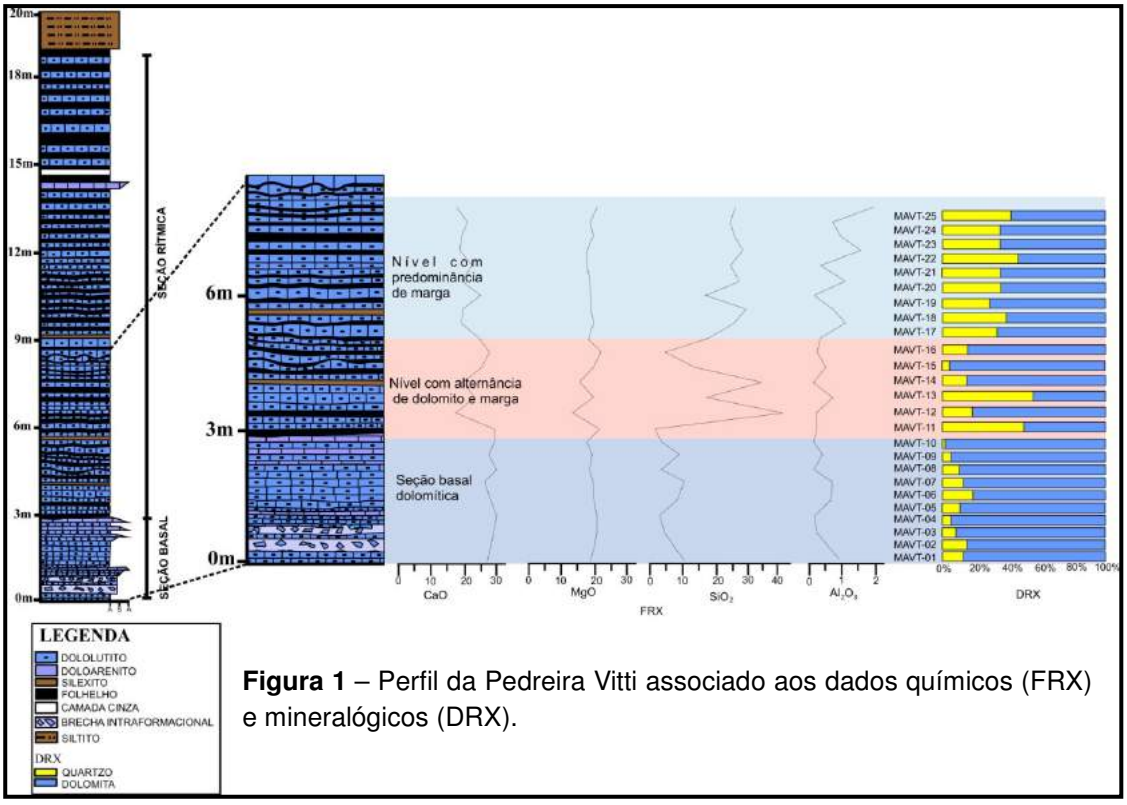


Figura 1 – Perfil da Pedreira Vitti associado aos dados químicos (FRX) e mineralógicos (DRX).

Na seção basal observa-se a predominância de dolomita definindo *mudstones* dolomíticos laminados com níveis de matéria orgânica e siliciclásticos (quartzo) em meio à matriz (Figura 2-A). Ocorrem carapaças de *Liocaris* e porosidade fenestral alargada (Figura 2-B e C), além de *mudstones* sem laminação com presença de estilolitos (Figura 2-D).

Do ponto de vista químico e litológico a seção rítmica pode ser subdividida em dois níveis, nível inferior com alternância de dolomitos intercalados com margas e nível superior com predominância de margas (Figura 1). Ambos os níveis são caracterizados por *mudstones* com microporos dispersos, sem laminação, rara porosidade móldica podendo ocorrer preenchida por cimento em mosaico (Figura 2- E), fraturas preenchidas por cimento microcristalino e matéria orgânica e às vezes cristais bem desenvolvidos de dolomita (Figura 2- F).

As análises dos diagramas dos elementos químicos mostram que existe uma relação entre o aumento de SiO_2 e a diminuição de CaO, MgO e Na_2O. O NaO tende a acompanhar o comportamento CaO aumentando ou diminuindo concomitantemente, sendo a seção basal

dessa forma, mais enriquecida em NaO e CaO, diminuindo a concentração de ambos nas rochas carbonáticas da seção rítmica. A relação do P_2O_5 com o CaO é inversa. E a relação entre MgO/CaO e MgO/Na_2O mostra que o magnésio se mantém estável independente do aumento de cálcio e sódio.

De maneira geral, os níveis químicos e mineralógicos identificados indicam mudanças paleoambientais, podendo estar relacionadas a variações climáticas, tidas como importantes durante a deposição das rochas da Formação Irati (Hachiro, 1996). Essas variações climáticas com alternâncias de climas áridos e climas úmidos possibilitariam a ocorrência de dolomitos puros, sucedidos por margas indicando entrada de material siliciclástico terrígenos como visto no perfil vertical analisado.

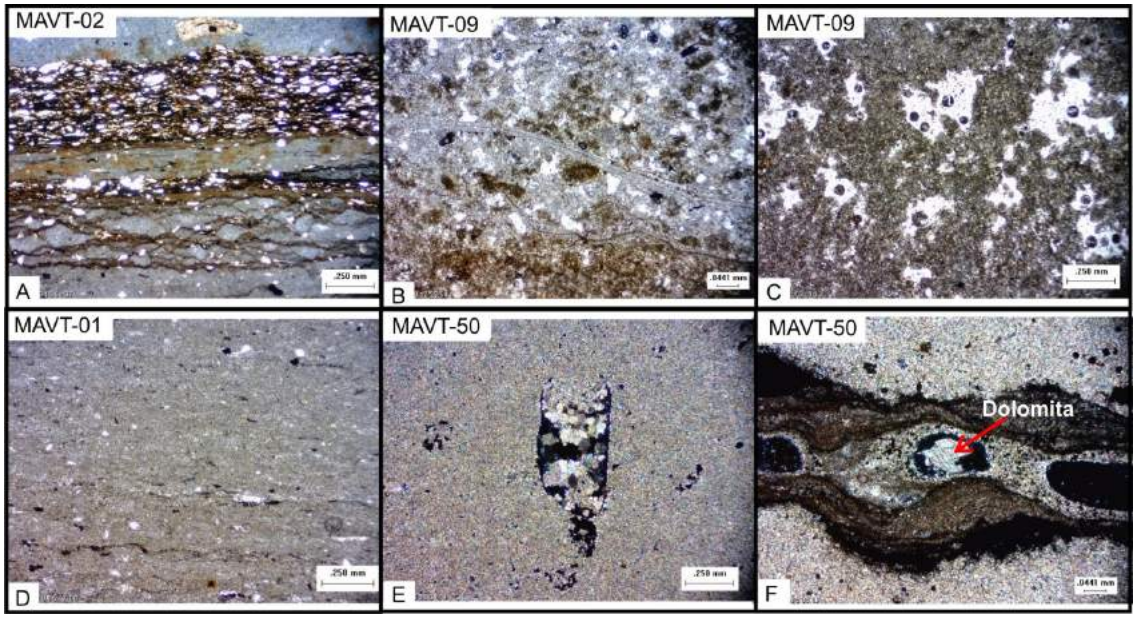


Figura 2 - Fotomicrografias das rochas carbonáticas ocorrentes na pedreira Vitti (SP). A) *Mudstones* com lentes de matéria orgânica e quartzo; B) *Mudstone* com carapaças de *Liocaris*; C) *Mudstone* com porosidade fenestral alargada D) *Mudstone* com porosidade fenestral e estilolito; E) *Mudstone* com porosidade móldica preenchida parcialmente por cimento carbonático em mosaico; F) *Mudstone* fraturado parcialmente preenchido com cristal de dolomita no centro.

5. Referencias Bibliográficas

ARAÚJO LM. 2001. *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica nas Seqüências Deposicionais Irati.* Tese de doutoramento em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 307 pp.

HACHIRO, J. 1996. *O subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná.* Tese de doutoramento em Geociências, Programa de pós-Graduação em Geologia Sedimentar. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 196 p.

AMBIENTE TECTÔNICO DAS ROCHAS SEDIMENTARES DA MINA DE MANGANÊS DO AZUL, PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS

Marivaldo S. NASCIMENTO[1, 2], Maycon Willamy SILVA[1]
1- Universidade Federal do Pará, Faculdade de Geologia, Campus de Marabá - msn@ufpa.br, mwb.geo@hotmail.com; 2 - Grupo de Pesquisa Mineral da Amazônia – PMAM/CNPq

Resumo
A proveniência das rochas sedimentares da Mina de Manganês do Azul, Província Mineral de Carajás, foi investigada através de dados geoquímicos, petrográficos e sedimentológicos. Os litotipos estudados são arenitos finos, feldspáticos, bem selecionados e pelitos/siltitos intercalados com laminação plano-paralela, acamamentos heterolíticos (lenticular e ondulados), estratificação cruzada *hummocky-swaley,* cruzadas de baixo ângulo, marcas onduladas simétricas que caracterizam um ambiente sedimentar de plataforma influenciada por fluxos combinados. Os dados geoquímicos (índice CIA; diagrama A-CN-K), a alteração de feldspato, da muscovita e da matriz para caulinita, sugere intenso e prolongado processo de intemperismo químico em regime telodiagenético. ΣETR (224,56), o fracionamento de ETR $(La/Yb)_n$=11,03) e anomalia negativa de Eu, indicam proveniência de rochas graníticas pós-arqueanas. As razões Th/Sc e Zr/Sc, La-Sc-Th e Th-Sc-Zr/10 indicam fontes graníticas da crosta continental superior e sedimentação de ambiente de arco de ilha continental, onde as principais fontes dos sedimentos podem ser relacionadas com o embasamento da Bacia de Carajás.

Palavras-chave: Geoquímica, Proveniência, Mina do Azul, Província Mineral de Carajás.

Abstract
The provenance of sedimentary rocks of the Azul Mine deposits, in Carajás Mineral Province, was investigated by geochemistry, petrography and sedimentology. The investigated rocks are feldspathic fine-grained sandstones, well-sosrted and mudstones/siltstones. Plane-parallel laminations, heterolithic beddings (lenticular and wavy), hummocky-swaley cross-stratification, low angle laminations and symmetrical ripples indicate marine shelf environment. The geochemical data, index CIA and A-CN-K diagram, alteration of feldspar, muscovite and matrix to caulinita suggest deep process of chemical weathering and diagenesis. ΣETR (224.56), REE fractionation (La/Yb) n = 11.03) and negative Eu anomaly, indicating provenance from post-Archean granitic. Sources from granitic continental crust were deduced from Th/Sc and Zr/Sc ratios and sedimentation in continental island arc was inferred based on La-Sc-Th and Th-Sc-Zr/10 ternary diagrams. Thus, it is assumed that the main deposits of the Azul mine were rocks related to the basement of the Carajás Basin.

Keywords: Geochemistry, Provenance, Azul Mine deposits, Carajás Mineral Province.

1. Introdução

Os depósitos sedimentares pré-cambrianos são importantes componentes estratigráficos dos Crátons e foram acumulados em bacias cujo contexto paleogeográfico ainda é pouco compreendido. Em Carajás, encontram-se preservados extensos depósitos sedimentares que afloram, principalmente, no domínio do Sistema Transcorente Carajás. São comportos de arenitos, siltitos, pelitos e formações ferríferas, com vulcânicas associadas (Grupo Grão Pará). Curiosamente, a proveniência das unidades sedimentares siliciclásticas, hospedeiras de depósitos minerais, pouco foi abordada anteriormente, embora esta seja uma ferramenta da Petrologia Sedimentar muito importante na investigação da origem, do ambiente de sedimentação e, consequentemente, na reconstrução paleogeográfica de

domínios tectônicos arqueanos e paleoproterozóicos. A história dos sedimentos envolve uma complexa relação entre a geologia da área-fonte e a evolutiva do arcabouço (Dickinson, 1985). A análise geoquímica de sedimentos permite interpretar as característica da área-fonte, decifrar o ambiente tectônico, os sistemas deposicionais e elucidar as transformações mineralógicas recorrentes dos vaiados e complexos processos pós-deposicionais (Bhatia, 1983; McLennan et al., 1993). Este trabalho apresenta dados geoquímicos, petrográficos e faciológicos dos depósitos sedimentares da mina de Manganês do Azul a fim de levantar hipótese sobre a proveniência e a ambientação tectônica desta unidade estratigráfica no contexto evolutivo da Província Mineral de Carajás.

2. Contexto Geológico

Os depósitos sedimentares da Mina do Azul estão localizados na porção norte da Província Mineral de Carajás e representam parte da cobertura pré-cambriana do SE do Cráton Amazônico. Esta província inclui dois domínios tectônicos: o Terreno Granito-Greenstone de Rio Maria e a Bacia Carajás (Machado et al., 1991; Souza et al., 1996). A Bacia Carajás ocupa a porção central do Sistema Transcorrente Carajás com orientação E-W (Araújo & Maia, 1991). Seu embasamento inclui rochas estratiformes básico-ultrabásicas, máficas a félsicas do Complexo Pium; gnaisses tonalitos e granodioritos e anfibolitos do Complexo Xingu. Seu preenchimento inclui sequências metavulcanosedimentares dos grupos Igarapé Salobo, Igarapé Pojuca, Grão Pará e Igarapé Bahia (Supergrupo Itacaiúnas). O Grupo Grão Pará compreende as formações Parauapebas (Gibbs et al., 1986) e Carajás sobre as quais ocorre a Formação Igarapé Azul (camada de chert bandado, intercalado com máfica). Os sedimentos da Mina do Azul têm sido correlacionados tanto a fácies marinha distal da Formação Águas Claras e quanto à Formação Boa Sorte (Trendall et al., 1998). Portanto, seu posicionamento estratrigráfico ainda é inserto.

3. Métodos e Materiais

Dados sedimentológicos e estarigráficos foram levantados em afloramentos de frente de lavra e as amostras (siltitos e pelitos) para análises geoquímicas de sedimentos totais são de dois furos de sondagens nas Minas do Azul. Foram estudadas 11 lâminas delgadas para caracterizar a mineralogia do arcabouço e as feições diagenéticas foram analisadas com MEV. A geoquímica em rocha total foi obtida por ICP (*Inductively Coupled Plasma*) para elementos maiores e ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma emission Mass Spectometry*) para elementos menores, os quais foram interpretados com base nos trabalhos de McLennan et al. (1993), Roser & Korsch (1986), Bhatia (1983), e Nesbitt & Young (1982).

4. Resultados

Estratificação *hummocky-swaley*, marcas de ondas e acamamento tipo *linsen* e *wavy* indicam ambiente marinho raso, com regime de fluxo combinado. O arcabouço dos siltitos e arenitos é dominado por plagiclásio e quartzo detríticos, bem selecionados e angulosos, além de esporádicos minerais pesados. O plagioclásio, muscovita e a matriz encontram-se parcialmente alterados para caulinita. Minerais autigênicos como: turmalina com sobrecrescimento, pirita e criptomelana, crescimentos sintaxiais em grãos de quartzo indicam estágios diagenéticos avançados e forte ação do imtemprismo, como indicado pelo índice de Alteração Química (CIA= 85 a 99).

Razões La/Th (em média 3.1) nos depósitos do Azul se assemelham às encontradas em rochas pós-arqueanas (McLennan et al., 1993). Ao memso tempo que, as razões Th/Sc (0,76), Zr/Sc (10,7), $(La/Yb)_n$ e $(Gd/Yb)_n$ sugerem heterogeneidade das rochas-fonte (Taylor & McLennan, 1985; McLennan et al., 1990). Os dados de La-Sc-Th e Th-Sc-Zr/10 têm sido utilizados com sucesso para discriminar ambientes tectônicos (Bhatia, 1983) e, para os depósitos do Azul, indicam ambiente de sedimentação em arco de ilha continental.

O padrão de ETR é marcado pelo fracionamento (La_n/Yb_n ~ 11,03), onde nota-se um enriquecimento maior de ETRL e baixo fracionamento de ETRP. A anomalia do Eu é negativa (Eu/Eu*= 0,83). Este padrão de ETR é semelhante ao padrão encontrado em rochas pós-arqueanas da crosta continental superior (PAUCC; Taylor & McLennan, 1985). A anomalia negativa do Eu pode ser gerada durante fusão parcial a baixas profundidades (< 40 km), por isso anomalia negativo é uma forte evidencia de contribuição de fontes graníticas (McLennan et al., 1993).

A anomalia negativa de Ce, em duas amostras do topo de um dos perfis, pode ser resultado do intemeprismo (Piper, 1974), uma vez que esta porção do perfil encontra-se lateritizada. Entretanto, anomalias semelhantes têm sido registradas para ambientes sedimentares marinhos (McLennan et al., 1993), isto corrobora com o ambiente deposicional atribuído aos depósitos do Azul.

5. **Conclusões**

Os depósitos sedimentares da Mina de Manganês do Azul compreendem uma sequência de ambiente marinho plataformal, cujo arcabouço encontra-se afetado por processos telodiagênese e intempéricos, atestado em diagrama CIA/A-CN-K, que indica intemperismo de fontes crustais em ambiente tectonicamente estável. A alteração de feldspato, muscovita e da matriz para caulinita, corrobora com esta interpretação. ΣETR (224,56), o fracionamento de ETR $(La/Yb)_n$=11,03) e anomalia negativa de Eu, indicam proveniência de rochas granítios. As razões Th/Sc e Zr/Sc deduzem a prevalência de fontes

graníticas da crosta continental superior e sedimentação de ambiente em arco de ilha continental é sugerida pelos diagramas La-Sc-Th e Th-Sc-Zr/10. Assim, as principais fontes destes depósitos podem estar relacionadas às rochas do Supergrupo Itacaiúnas de idade em torno de 2,76 Ga, que constituem o embasamento arqueano da Bacia de Carajás, onde ocorrem vários corpos graníticos deformados da Suíte Plaquê (2,73 Ga), intruzivos às rochas do Complexo Xingu. Além de intrusões neoarqueanas do Complexo máfico-ultramáfico Luanga (2,76 Ga, Machado et al., 1991), diques e sills máficos (2,65 - 2,70 Ga), e granitos como o Estrela (2,76 Ga) e Old Salobo.

Agradecimentos**:** este trabalho teve o apoio dos projetos CT-Mineral/CNPq (Processo 576541/2008-7) e Universal/FAPESPA (135/2008) e da VALE S.A.

Referencias

ARAÚJO, O. J. B.; MAIA R. G. N. (Ed.). 1991. Serra dos Carajás. In: PROGRAMA DE LEVANTAMENTOS GEOLÓGICOS BÁSICOS DO BRASIL. *Folha SB. 22-Z-A Pará*. Brasília DNPM-CPRM. 164 p.

BHATIA, M. R. 1983. Plate Tectonics end geochemical composition of sandstones: *Journal of Geology*, v. 91, p. 611-627.

DICKINSON, W. R. 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Zuffa G.G. (Ed.) *Provenance of Arenites*. Dordercht, The Netherlands, D. Reidel Pub. Co., p. 333-361.

GIBBS**,** A.K.**;** WIRTH, K.R.; HIRATA, W.K.; OLSZEWSKI, W.J. 1986. Age and composition of the Grão Pará Group volcanics, Serra dos Carajás. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(2), 201-211.

MACHADO**,** N.; LINDENMAYER, Z.; KROGH, T.H.; LINDENMAYER, D. 1991. U-Pb geoehronology of Archaean magmatism and basement reactivation in the Carajás área, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*. 49:329-354.

McLENNAN**,** S. M.**,** HEMMING, S., McDANIEL, D. K., HANSON, G. N. 1993. Geochimical approaches to sedimentation, provenance and tectonics, In: JONHSON, M.J.; BASU, A. (Ed.). Processes controlling the composition of clastic sediments. Boulder, Colorado. *Geological Society of America Special Paper*. 284. p 21-40.

McLENNAN S.M, Taylor S.R, McCULLOCH M.T, MAYNARD J.B. 1990. Geochemical and Nd---Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (7). p 2015-2050.NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions infered from major element chemistry of lutittes*: Nature*. V. 299. p.715-717.

PIPER D. Z. 1974. Rare earth in terromanganese nodules and other marine phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29. P. 1007-1022.

ROLLINSON, H. R. Using Geochimical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical, 1993. 352p.

ROSER, B. P.; KORSCH, R. J. 1986. Detreminetion of Tectonis setting of sandstones-mudstone suítes using SiO_2 content and K_2O/Na_2 o ratio. *Journal of geolgy*. 94:635-650.

SOUZA, S. R. B. 1996. *Geocronologia e geoquímica isotópica da região do Igarapé Pojuca, Serra dos Carajás*. Tese (Mestrado em Geocronologia), Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém. 106p.

TRENDALL, A. F. et al. 1998. SHRIMP zircon U-Pb constraints on the age of the Carajás formation, Grão Pará Group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*. v. 11, 3, p. 265-277.

TAYLOR, S. R; MCLENNAN, S. M. 1985. The Continental Crust: its Composition and Evolution. *Blackwell Scientific*, Oxford. 312 pp.

ASPECTOS MICROMORFOLÓGICOS E MICROQUÍMICOS DE CRIPTOMELANAS DA MINA DE MANGANÊS DO AZUL, CARAJÁS-PA

Marlis E. R. REQUELME[1], Marcondes L. COSTA[2], Vanda P. LEMOS[3], Oscar J.C.H. FERNÁNDEZ[4]

1- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA) - marliselena@yahoo.com.br; 2- Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA) e pesquisador do CNPq - mlc @ufpa.br; 3- Instituto de Ciências Exatas e Naturais - Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFPA - vplemos@ufpa.br; 4- IFPA - ochoque.fernandez@gmail.com.

Resumo. Esta pesquisa explorou aspectos texturais e químicos de criptomelanas desenvolvidas na mina do Azul em Carajás, Pará. Os estudos foram desenvolvidos através de uma combinação de análises por MSE, MEV/SED e MO. Sob luz refletida a criptomelana é cinza claro à cinza escuro e quase sempre é criptocristalina e se apresenta tanto em bandas planoparalelas ou concêntricas, microvenular ou como cristais capilares revestindo microcavidades. Também foram observadas feições oolíticas. Observou-se que as criptomelanas são dominantemente potássicas (K_2O com até 6,43%) e enriquecidas em bário (BaO com até 2,64%), como mostrando na variedade do tipo criptomelana-hollandita. O sitio estrutural A mostrou uma variação nos teores de Na_2O e CaO e o sitio B nos teores de MgO, CuO, além de NiO, CoO, ZnO e TiO_2. Por outro lado a as criptomelanas contêm altos teores de P_2O_5 que podem representar fases de fosfatos de alumínio, de formação tipicamente laterítica.

Palavras chave: criptomelana, minério de manganês, micromorfologia, microquímica, mina do Azul

Abstract. This research investigates textural and chemical aspects of cryptomelanes from Azul Manganese Deposits in Carajás, Pará. The study applies a combination of analyses by EMPA, SEM and optical microscopy. The cryptomelane present gray-lighted to gray-dark colors to the optical microscope, and it is almost always of the low crystalinity. The cryptomelane occur as parallel flat layers or concentric layers, microvenular or as capillary crystals covering microcavities. Also oolitic features were observed. The potassium cryptomelanes are dominating (K_2O up to 6,43%) and barium enriched (BaO up to 2,64%), showing the variety of the cryptomelane-hollandite type. The A structural site showed a variation in the Na_2O and CaO contents and the B site in the MgO, CuO, besides NiO, CoO, ZnO e TiO_2 contents. On the other hand the cryptomelanes contain higher concentration of P_2O_5 that can represent aluminum phosphates phases of typically lateritic formation.

Keywords: cryptomelane, manganese ore, micromorphology, microchemistry, Azul deposit

1. Introdução

A criptomelana ($K_{2-x}(Mn^{+4},Mn^{+3})_8O_{16}$) é um tectomanganato, integra as estruturas em túnel $T_{2.2}$ (Julien et al. 2004) e é o mineral-minério de manganês mais abundante da mina do Azul, em Carajás, Pará. Ocorre tanto associada com os pelitos/siltitos, como em veios hidrotermais e no perfil laterítico (Costa et al. 2005). O presente trabalho discute os aspectos texturais e químicos destas distintas criptomelanas, com o objetivo de identificar peculiaridades para cada ambiente. Os OHMn, a exemplo da criptomelana, são geralmente criptocristalinos, intercrescidos entre si, com grande variação em sua ordem-desordem

cristalina e de difícil identificação em qualquer um destes ambientes (McKenzie & Berggren 1970, Maynard 1983, McKenzie 1989, Costa et al. 2005).

2. Materiais e Métodos

As amostras investigadas foram coletadas na frente de lavra e em furos de sondagem dentro da área da mina. A caracterização micromorfológica foi realizada a partir de 31 lâminas delgadas e 4 seções polidas, observadas ao microscópio óptico de luz transmitida e refletida, nas dependências do laboratório de Gemologia do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada do IG-UFPA e do laboratório de metalografia do Curso Técnico em Metalurgia do IFPA. As análises micromorfológicas foram apoiadas com microscopia eletrônica de varredura (MEV/SED) com o microscópio LEO 1450VP do Museu Paraense Emilio Goeldi e as análises químicas pontuais por microssonda eletrônica (MSE), com auxílio de microssonda eletrônica com microscópio eletrônico acoplado, marca JEOL, modelo 8900RL junto ao Laboratório de Microanálises do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (LMA-UFMG), num total de 250 pontos analisados.

3. Resultados e Discussões

3.1 Características Texturais e Micromorfologia

Sob luz refletida a criptomelana é cinza claro à cinza escuro e quase sempre é criptocristalina e se apresenta com aspecto bandado, planoparalelo ou concentrico; microvenular ou como cristais capilares revestindo microcavidades, microoólitos também são observados (Figura 1). O padrão bandado planoparalelo caracteriza-se pela alternância de bandas de criptomelana cinza escuro com bandas de pirolusita cinza claro, com preservação da estrutura sedimentar (Figura 1a, 1b), enquanto o concêntrico, formado pela alternância de bandas cinza claro e cinza escuro de criptomelana, as vezes intercaladas com bandas de microcristais de pirolusita. O conjunto encontra-se fortemente fraturado, em que as fraturas por vezes estão ocupadas por vênulas também de criptomelana micrítica, bem como, nsutita, todorokita, litioforita e pirolusita. Também se observam vênulas de criptomelana concordantes e discordantes com a estratificação sedimentar (Figura 1e, 1f), além de criptomelana em forma de agulhas revestindo cavidades desenvolvidas na massa dominada por aluminossilicatos ou de criptomelana maciça (Figura 1g, 1h). A criptomelana também está localmente substituída por nsutita e/ou pirolusita.

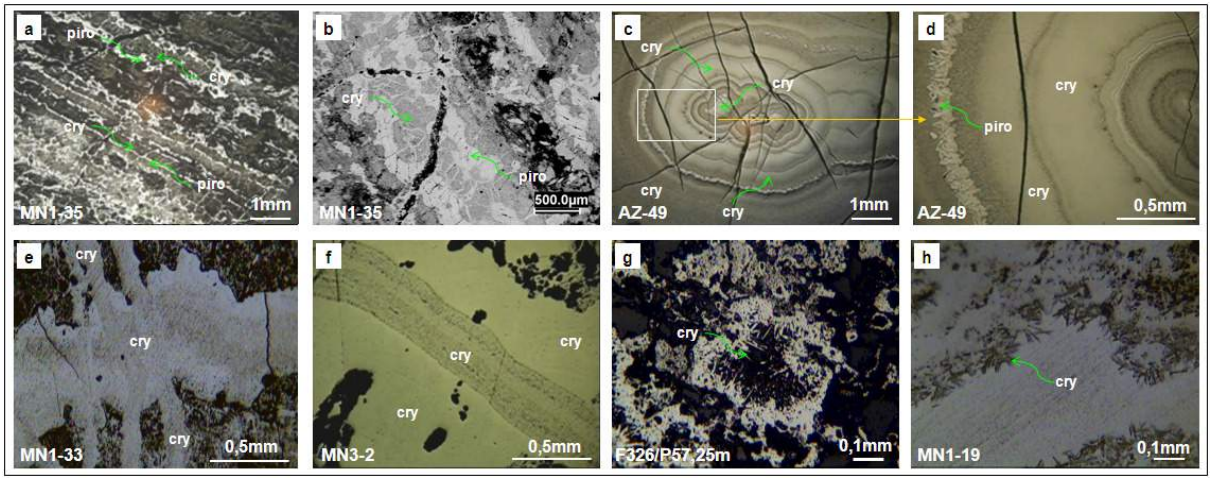


Figura 1 - Distintos aspectos micromorfológicos de criptomelanas no minério de manganês da Mina do Azul, em Carajás. (a), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) - Imagens de microscopia óptica, luz refletida, nicóis //. (b) - Imagem de elétrons retroespalhados de MEV. As amostras MN1, MN3 e F326 são lâminas polidas, enquanto a amostra AZ-49 é uma seção polida. cry = criptomelana, piro = pirolusita.

3.2 Aspectos Microquímicos

As análises químicas pontuais mostram criptomelanas principalmente potássicas (K_2O com até 6,43%), oscilando entre 2,02 e 5,68%, comparáveis aquelas descritas por Hewett & Olivares (1968) e Acharya & Nayak (1998), mas com até 2,64% de BaO, ou seja do tipo criptomelana-hollandita. O sítio estrutural A pode conter ainda Ca (CaO 0,63%), Na (Na_2O 0,76%) e o sítio B Mg (MgO até 1,56%), Cu (CuO até 1,43%), além de Ni, Co e Zn e Ti (TiO_2 até 1,08%). Os teores P_2O_5 alcançam até 1,27%, especificamente em áreas dominadas por cristais capilares e com criptomelana associada com material laterítico, raro nas criptomelanas bandadas e praticamente ausente nas vênulas. É provável que estes teores representem fosfatos de alumínio, minerais estes comuns em ambiente laterítico, embora não tenham sido identificados por DRX.

4. Conclusão

As análises texturais micromorfológicas permitiram distinguir parcialmente as criptomelanas admitidas como sedimentares, hidrotermais (venulares) e lateríticas. Por outro lado a composição química pontual não foi categórica, exceto os teores de P_2O_5, que podem representar fases de fosfatos de alumínio, de formação tipicamente laterítica. Assim as criptomelanas hidrotermais (venulares) não contêm fósforo, enquanto as lateríticas são ricas neste elemento, na forma de mineral associado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Vale, ao CT/MINERAL/FINEP (MCT E MME) e a ADIMB pelo apoio financeiro ao projeto Caracterização de Depósitos em Distritos Mineiros da Amazônia: Depósito Manganês, Carajás (ADIMB). Convênio: 23.01.0607.00 e ao CNPq pelo

apoio financeiro do projeto Contribuição Sedimentar para a Formação do Minério de Manganês do Azul em Carajás e a sua Importância Metalogenética e Geológica para Amazônia (MANGANAZUL), Processo: 555055/2006-0.

6. Referências

Acharya, B.C. & Nayak, B.K. 1998. Mineral chemistry of manganese ores associated with Precambrian Eastern Ghats complex of Andhra Pradesh-Orissa, India. *J. Min. Petr. Econ. Geol.* **93**: 214-231.

Costa, M.L.; Choque Fernandez, O.J.; Ramirez Requelme, M.E. 2005. O depósito de manganês do Azul, Carajás: estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. *In* Marinho, O.J.; Queiroz, E.T.; Ramos, W. DNPM, CT-Mineral/FINEP, ADIMB, Cap V, p.: 227-233.

Hewett, D.F. & Olivares, R.S. 1968. High-potassium cryptomelane from Tarapaca Province, Chile. *Amer. Mineral.*, **53**:1551-1557.

Julien, C.M.; Massot, M.; Poisignon, C. 2004. Lattice vibrations of manganese oxides part i. periodic structures, *Spectrochimica Acta* Part, v. A 60, p.: 689-700.

Maynard, J.B. 1983. Geochemestry of sedimentary ore deposits. Springer, Heidelberg

Mckenzie, R.M. 1989. Manganese oxides and hydroxides. *In* Minerals in Soil Environments, 2nd ed (eds J.B. Dixon and S.B. Weed), Soil Science Society of America. Madison. chap 9, p.: 439-465.

Mckenzie, R.C. & Berggren, G. 1970. Oxides and hydroxides of higher valency elements. *In* R.C. MacKenzie, Ed., Differential thermal analysis. Academic Press, London. p.: 269-302.

Sivaprakash, C. 1980. Mineralogy of manganese deposits of Koduru and Garbham, A.P., *India Econ. Geol.*, **75**:1083-1104.

CONDIÇÕES P e T DA MINERALIZAÇÃO AURÍFERA DO DEPÓSITO TURMALINA – QUADRILÁTERO FERRÍFERO – MG.

Marta E. VELÁSQUEZ[1,2], Colombo TASSINARI[1]. Rosa M. BELLO[1], Lydia M. LOBATO[3], William F. CAMPOS[4], José M. MUNHÁ[5], Antonio MATEUS[5]
1. Instituto de Geociências USP- edith@igc.usp.br, ccgtassi@usp.br, rosabell@usp.br 2. Universidade Federal do Amazonas-UFAM. 3. Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG – lobato@netuno.lcc.ufmg.br. 4. Jaguar Mining Co- william@imsel.com.br. 5. Universidade de Lisboa-FCUL- jmunha@fc.ul.pt, amateus@fc.ul.pt

RESUMO
Condições de pressão e temperatura do metamorfismo e hidrotermalismo geradores da clorita presente em rochas do grupo Nova Lima, hospedeiras do deposito de ouro Turmalina, foram analisadas usando petrografia e química mineral. As diferenças na gênese da clorita provavelmente estão relacionadas com uma origem orogênica para o ouro do Depósito Turmalina, por tanto poderia registrar evidencias do evento metamórfico e hidrotermal a partir do qual precipitou o ouro.
Palavras chave: Depósito de ouro Turmalina, gênese orogênica do ouro, química mineral da clorita,

ABSTRACT
Temperatures and PT conditions of metamorphic and hydrothermal geneses was analyzed using petrography and mineral chemistry composition of chlorite bearing in rock of Nova Lima Group that host of Turmalina gold deposit. The apparent different genesis of chlorite is likely related with the origin of lode gold deposit and should record the metamorphic and the mineralization processes.
Keywords: Turmalina Gold Deposit, Chlorite, origin of lode gold, mineral chemistry of chlorite.

1. INTRODUÇÃO

A área do Quadrilátero Ferrífero, no sul do Craton de São Francisco, é considerada uma das principais regiões mineiras do Brasil, com um grande potencial em depósitos de ouro e ferro de classe mundial, atualmente explorados na região. Geologicamente, essa área representa um terreno *granito greenstone* arqueano, onde o depósito está encaixado na sequência metavulcanossedimentar da porção inferior do Grupo Nova Lima, base do *greenstone belt* Rio das Velhas e o qual hospeda depósitos auríferos cuja mineralização esta relacionada com o evento Arqueano. Depósitos de menor tamanho inseridos em rochas metassedimentares/vulcanossedimentares do mesmo grupo exibem características similares quanto ao tipo de minério aurífero, mas a sua evolução genética e termocronológica apresentam feições diferentes, em decorrência de possíveis processos de remobilização associada aos eventos Paleo e Neoproterozóicos.

2. GEOLOGIA

O Quadrilátero Ferrífero (QF), localizado na porção sudeste do Cráton de São Francisco, é constituído por três unidades litológicas principais: i) terrenos granito gnáissicos arqueanos, ii) seqüências metavulcanossedimentares do tipo *greenstone belt*, incluídas no Supergrupo Rio das Velhas, e (iii) Seqüências metassedimentares de idades Paleo e Mesoproterozóicas das unidades do Supergrupo Minas, Grupo Itacolomí e Supergrupo Espinhaço (Dorr 1969, Machado et al. 1989, Noce 1995, Teixeira et al. 1996, entre outros). Além dos depósitos aluviares Terciarios e Quaternários que cobrem as rochas mais antigas.

O Supergrupo Rio das Velhas é uma sequência vulcanossedimentar arqueana metamorfisada na fácies xisto verde com transição para anfibolito. Ela aparece tectonicamente desmembrada e intensamente deformada, além de alterada hidrotermalmente e intemperizada. A base é constituída por rochas máficas e ultramáficas, rochas vulcanoclásticas associadas a vulcanismo félsico e metassedimentares de origem química agrupadas no Grupo Nova Lima. No topo ocorrem rochas metassedimentares clásticas incorporadas ao Grupo Maquiné, (Dorr et al. 1957. Almeida 1976, Schorscher 1976, Ladeira 1980 e 1988). O conjunto de rochas foi submetido a eventos tectonometamórficos e magmáticos no Arqueano e por volta de 2.1 Ga (Paleoproterozóico). (Endo 1997; Chemale Jr et al. 1994; Alkmim & Marshak, 1998; Noce, 1995; Machado et al. 1996; Brueckner et al. 2000; Teixeira et al. 2000) e deformacional no Neoproterozóico, arredor de 0,65 Ga.

O depósito de ouro Turmalina localizado no Quadrilátero Ferrífero, na região de Pitangui a NW de Belo Horizonte, ocorre em rochas foliadas com sericita, clorita, biotita, quartzo, encaixado entre metapelito rítmico e metatufito clorítico, correlacionáveis com a parte superior da unidade de rochas metapiroclásticas do Grupo Nova Lima. Trata-se de corpos de forma tabular, estruturalmente controlada, associada a zonas de alteração hidrotermal em zonas de cisalhamento. Os corpos de minério (A e B) estão hospedados em rochas metavulcanossedimentares que foram deformadas em regime rúptil-dúctil, e confinados em zonas silicificadas. Processos hidrotermais de caráter pós-metamórfico favoreceram o desenvolvimento de reações químicas, que delimitam varias áreas típicas de alteração silícica, propilítica, saussurítica, gerando níveis de quartzo, clorita, sericita, e a precipitação de sulfetos de ferro e ouro, distribuídas como halos nas encaixantes do plano principal da zona de cisalhamento.

Os resultados dos estudos petrográficos, minerográficos e análise química usando microssonda eletrônica em clorita hidrotermal e metamórfica associada à mineralização, foram utilizados para determinar as temperaturas de formação deste mineral e correlacioná-las com as temperaturas obtidas no estudo de inclusões fluidas, estimando as condições P e T de formação da mineralização do depósito Turmalina

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Lâminas petrográficas dessas amostras foram usadas tanto para o estudo petrográfico como para as análises química em clorita e outros minerais, cujos resultados não serão discutidos neste trabalho. As análises químicas foram realizadas usando uma microssonda eletrônica JEOL JXA 8200 sob as condições trabalho: voltagem de 15 kV, corrente de 10 nÅ e diâmetro de feixe de 5-10 µm, pertencente ao no Departamento de

Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, e a JEOL JXA 8600 *Superprobe* do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Os resultados foram empregados no cálculo das temperaturas de formação da clorita mediante o uso de calibrações empíricas, que levam conta o valor de Al^{IV}, e a razão Fe/(Fe+Mg).

Laminas bi-polidas associadas com a mineralização pertencentes as zonas silicificadas foram utilizadas no estudo microtermométrico de inclusões fluidas para determinação das condições P e T e composição dos fluidos mineralizantes.

4. RESULTADOS

As cloritas do depósito Turmalina apresentam feições típicas de dois estágios: a) metamórficas - relacionadas ao desenvolvimento de um evento metamórfico em fácies xisto verde apresentam-se orientadas seguindo a foliação milonítica (S_2), e b) hidrotermal - como resultado dos processos de alteração de biotita e anfibólio e por vezes da granada. O cálculo de temperatura feito com as calibrações empíricas de Kranidiotis & Maclean (1987) e Zang & Fyfe (1995), oscilam no intervalo de 405 a 496°C para ambas as cloritas, e é compatível com a temperatura das condições do metamorfismo de fácies xisto verde; as razões Fe/(Fe+Mg) entre 0,32 a 0,66 das cloritas analisadas se encontram inseridas no intervalo de confiabilidade dos termômetros usados.

Resultados de microtermometria em inclusões fluidas revelam varias populações: monofásicas essencialmente compostas por CO_2 líquido ou gás; bifásicas compostas por $H_2O(l) + H_2O(v)$ ou $CO_2(l) + CO_2(g)$, $H_2O(l) + CO_2$ (l ou g), trifásicas constituídas por $H_2O(l) + CO_2(l) + CO_2(g)$ ou $H_2O(l) + H_2O(v)$ + sólido e multifásicas com $H_2O(l) + CO_2(l) + CO_2(g)$ + vários sólidos. Foi analisado um total de 277 inclusões fluidas, diferenciadas da seguinte maneira; corpo de minério A, 131 inclusões fluidas bifásicas constituídas por uma fase liquida essencialmente aquosa. No corpo de minério B, 146 inclusões fluidas das quais 62 são essencialmente aquosas, 45 aquocarbônicas e 39 essencialmente carbônicas.

O intervalo de temperaturas para o sistema total (corpo A e B) varia entre 145 e 415ºC. Estimativas da pressão dos fluidos, para ambos os corpos, oscilam entre 1 - 2,5 Kbar. Valores de salinidade e temperatura de homogeneização total confirmam que os corpos de minério do depósito Turmalina A e B, mesmo contemporâneos, registram condições e características de formação diferentes (Velásquez, 2011).

5. CONCLUSÃO

A temperatura de formação das cloritas associadas ao evento de mineralização, juntamente com os dados composicionais e as condições de P e T das inclusões de fluidas, são coerentes com as observações feitas na petrografia, que indicam as condições de metamorfismo no fácies xisto verde. O conjunto de dados indica que a gênese do deposito

Turmalina é compatível com o modelo do tipo *Lode Gold,* nos termos de Groves et al.(1998) e relacionado ao evento Riaciano.

6. REFERÊNCIAS

Alkmim F. F., Marshak S. 1998. Trans-Amazonian orogeny in the southern São Francisco Cráton region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. Precambrian Research, 90: 29-58.

Almeida F.F.M, 1976. O Cráton do São Francisco. Revista Brasileira de Geociências, 7 (4): 349-364.

Brueckner, H.K., Cunningham, D., Alkmin, F.F., Marshak, S. 2000. Tectonic implications of Precambrian Sm-Nd São Francisco cráton and adjacent Araçuí and Ribeira belts, Brazil. Precambrian Research, vol 99: 255-269.

Chemale Jr et al. 1994. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Precambrian Research, 65: 25-54

Dorr 1969 Dorr J.V.N, 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. USGS, 110. Profesional Paper, 641-A .

Dorr J.V.N, Gair J.E, Pomerene J.B, Rynearson G.A, 1957. Revisão da estratigrafia pré-cambriana do Quadrilátero Ferrífero, Brazil. DNPM/DFPM, Rio de Janeiro. 31p (avulso 81)

Endo, I., 1997. Regimes tectônicos do Arqueano e Proterozóico no interior da placa sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e áreas adjacentes, Minas Gerais. PhD thesis, Instituto Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil, 2 volumes, 243 ppKranidiotis & MacLean (1987)

Groves, D.I Goldfarb. R., Gebre-Mariam, M., Hagemann, Sg., Robert, F., 1998. Orogenic gold deposits: a proposed classification in the contexto of their crustal distribution and and relationship to other gold deposit types. Ore Geology Reviews Vol. 13:7-27.

Kranidiotis, P., MacLean, W.H. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. Economic Geology vol 82: 1898- 1911

Ladeira, E.A, 1988. Metalogenia dos depósitos de ouro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: Schobbenhaus, C. & Coelho, C.E.S. (Coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. III, Brasília, DNPM/CVRD, 301-375 p.

Ladeira, EA., 1980. Metallogenesis of gold at the Morro Velho mine, and in the Nova Lima district, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Departament of Geology of University of Western Ontario, Canada, Umpublished PhD. Thesis, 272p. London, Ontario, Canada.

Machado N, Schrank A, Abreu F.R, Knauer L.G, Almeida-Abreu P.A, 1989. Resultados preliminares da geocronologia U-Pb na Serra do Espinhaço Meridional. In: Simpósio Geológico Minas Gerais, 5, Belo Horizonte, 1989. SBG. Boletim, 10: 171-175

Machado, N., Valladares, C., Heilbron, M., Valeriano, C. 1996. U-Pb geochronology of the central Ribeira belt Brazil and implications for the evolution of the Brazilian Orogeny. Precambrian Research vol 79: 347-361.

Noce C.M, 1995. Geocronologia dos eventos magmáticos, sedimentares e metamórficos na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências/USP, São Paulo. 128p.

Schorscher J.H.D. 1976. Polimetamorfismo do Pré-cambriano na região de Itabira, Minas gerais, Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto. Resumos, 194-195.

Teixeira W., Sabaté, P., Barbosa, J., Noce, C.M., Carneiro, M.A., 2000. Archean and Paleoproterozoic tectonic evolution of the São Francisco Craton in: International Geological Congress 31. Rio de Janeiro. CPRM. 101-131pp.

Teixeira W; Carneiro M.A; Noce C.M; Machado N; Sato K; Taylor P.N, 1996. Pb, Sr and Nd isotope constraints on the Archaean evolution of gneissic-granitoid complexes in the southern São Francisco Cráton, Brazil. Precambrian Research, 78: 151-164.

Velásquez, ME., 2011. Evolução termocronológica e metalogenética da mineralização aurífera do Depósito Turmalina, Quadrilátero Ferrífero – MG. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Zang, W., Fyfe, W.S., 1995. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. Mineralium Deposita vol30: 30-38.

Estudo das impurezas do quartzo brasileiro para produção de sílica glass para processamento de células solares

Murilo F.M. Santos[1], Jacinta Enzweiler[2], Eric Fujiwara[1], Eduardo Ono[1], Delson Torikai[3], Armando H. Shinohara[4], Carlos K. Suzuki[1]

1- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – murilo@bmrc.com.br, suzuki@fem.unicamp.br 2– Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – jacinta@ige.unicamp.br 3- Escola Politécnica – Universidade de São Paulo (USP) delson.torikai@poli.usp.br 4- Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) – shinohara@ufpe.br

Resumo
O presente trabalho visou a avaliação das principais jazidas de quartzo do país (com diferentes origens geológicas) para verificar a sua viabilidade em aplicações de alta tecnologia, como por exemplo a fabricação de *silica glass* para o processamento de células solares e microchips. Os principais parâmetros avaliados foram a formação geológica e a composição química das amostras coletadas e a variação desta composição para diversos pontos da mesma jazida. Também foi estudada a forma como algumas impurezas estão alocadas no material e a possibilidade de purificação. As técnicas utilizadas para a avaliação foram as de Espectrometria de Absoção Atômica (AAS) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Os resultados mostram que apesar das amostras apresentarem alta variação na concentração de impurezas de jazida para jazida e de região para região, algumas jazidas são capazes de produzir material comparável quanto à pureza química à silica glass comercializado atualmente.
Palavras-chave: Geoquímica do quartzo, sílica glass, impurezas, processamento de células solares.

Abstract
The present research was developed in order to evaluate main Brazilian quartz ores (with different genetic characteristics) and determinate their applicability in high technology processes, such as silica glass manufacture for solar cells and microchips processing. The mineral's features studied was genetic characteristics and chemical analysis and its variations. It has also been studied the way main trace elements were distributed within quartz structure. The techniques used for chemical analysis were Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Results indicated that besides high variations in impurity levels from ore to ore, some mines can produce materials, regarding chemical purity, capable of producing silica glass.
Keywords: Quartz geochemistry, silica glass, impurities, solar cells processing.

1. Introdução

No cenário atual, materiais de sílica vítrea são muito utilizados na fabricação de semicondutores, como é o caso de células solares [KODAMA et al., 2010] e na manufatura de lâmpadas halogênias [PARHAM et al., 2010], além de inúmeras outras aplicações técnológicas.

Trabalhos anteriores mostraram que características da matéria-prima (quartzo), como concentração de elementos traço (impurezas), inclusões fluidas, e defeitos estruturais influenciam diretamente nas aplicações finais [GRISCOM, 1991], e tem forte dependência com o tipo de origem geológica (hidrotermal, metamófrica, pegmatítica) [GÖTZE, 2009; RICKERS et al., 2006]. Portanto é necessário um maior entendimento sobre a geoquímica das fontes de quartzo quando se ambiciona aplicações em alta tecnologia.

O Brasil, apesar de ser um grande detentor de reservas de quartzo (com as mais diversas origens geológicas) não é um exportador bem consolidado deste material para aplicações em alta tecnologia [LOBATO, 2009]. A principal deficiência que o país apresenta atualmente no sentido de poder agregar valor às suas reservas de quartzo é a falta de um bom conhecimento geoquímico dos seus depósitos minerais. Este trabalho ambiciona contribuir para este entendimento, analisando diversas jazidas de quartzo no Brasil e fazendo as devidas correspondências com as aplicações tecnológicas.

2. Materiais e Métodos

O trabalho de coleta de amostras de quartzo de diversas regiões do Brasil e a sua posterior análise química para determinação do tipo e concentração de elementos traços presentes na amostra (impurezas) foi iniciado através do projeto de cooperação internacional UNICAMP-JICA (Japan International Cooperation Agency) [SUZUKI, 1986]. Em menor escala, também se procurou analisar a variação destes elementos em jazidas próximas (por exemplo, frentes de lavras diferentes na mesma região de extração) e quartzos com graduações diferentes (graus de opacidade, concentrações variadas de inclusões fluidas e transparencia) com o intuito de se compreender como os elementos traços variam conforme estes parâmetros.

2.1 Regiões analisadas

As regiões de coleta de amostras foram selecionadas com base no atual estado de extração comercial do minério (foram selecionadas regiões onde há ativa extração para fins comerciais). Além disso, priorizou-se regiões com origens geológicas diferentes, no caso hidrotermal e pegmatítica.

Uma das regiões analisadas foi o subgrupo do Espinhaço, que apresenta diversas jazidas de origem hidrotermal [GUTTLER et al., 2009]. Desta região foram coletadas amostras de dois pontos, um mais ao sul no estado de Minas Gerais, mais especificamente no municipio de Corinto e outro ao norte do subgrupo, no estado da Bahia na região de Ibotirama. Foram coletadas várias amostras em frentes de lavras diferentes em cada uma das regiões, bem como minerais com aspectos visuais diferentes, sendo alguns opacos e outros transparentes. Outras regiões analisadas foram a província pegmatítica de Governador Valadares, MG, que apresenta diversos quartzos de origem pegmatitíca [GUZZO et al., 2006] nos seus mais variados aspectos (leitoso, transparente, etc.) e a região pegmatítica de Ouro Fino, MG [IWASAKI, 1991].

2.2.Análises dos elementos traço

Para a análise dos elementos traço do material foi utilizada a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atomica (AAS) e Espectrometria de Massas por Plasma indutivamente Acoplado (ICP-MS) devido ao fato destas técnicas apresentarem bons resultados para a análise neste nível de concentração no caso do quartzo [GÖTZEL et al., 2004; MONECKE et al., 2002]. O procedimento para preparação das amostras e realização das análises [COTTA & ENZWEILER, 2009] consistiu em: (i) moagem e homogenização do material em almofariz de sílica vítrea (para evitar contaminação); (ii) digestão das amostras em uma solução de HF/HNO_3 (2,0 ml/0,5 ml) em frasco de PFA aberto sobre uma placa aquecedora com temperatura maior que 100°C por aproximadamente 2 horas, procedimento repetido duas vezes; (iii) adição de 2,0 ml de HNO_3 para dissolução dos elementos traço e adição de mais 20 ml de água destilada e deionizada; (iv) calibragem do equipamento com amostras padronizadas (High Purity Standards, USA); (v) realização das medidas.

Para as análises por AAS foi utilizado um equipamento Shimadzu AA-670, e para as medidas com ICP-MS, um instrumento ICP-QMS (XseriesII) equipado com tecnologia de celas de colisão (Thermo, Alemanha) para a atenuação dos interferentes poliatômicos de Ar.

3. Resultados e discussões

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1, juntamente com a análise química de um produto de sílica glass disponível comercialmente (o NC-U100 da JNC New Century [JNC, 2011])

Tabela 1 – Análise química e informações das principais jazidas e do IOTA Quartz

Amostra	Região/ Fabricante	Origem geológica	Aspecto	Al (ppm)	Fe (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Li (ppm)
1	Ibotirama BA, frente 1	Hidrotermal	opaco	22,5	2,7	49,5	14	1,2
2	Corinto MG, frente 1	Hidrotermal	opaco	30,2	14,7	55,7	15,4	2,6
3	G. Valadares MG	Pegmatítica	opaco	68,5	9,6	158,0	56,9	6,3
4	Ouro Fino MG	Pegmatítica	opaco	146,0	22,4	114,9	44,3	3,4
5	Ibotirama BA, frente 1	Hidrotermal	transparente	12,9	2,9	4,18	1,95	0,9
6	Ibotirama BA, frente 2	Hidrotermal	transparente	8,5	3,0	1,0	1,2	0,6
7	Corinto MG, frente 1	Hidrotermal	transparente	23,5	9,9	27,7	6,0	0,4
8	CorintoMG, frente 2	Hidrotermal	transparente	40,0	16,2	15,9	9,8	2,6
Silica glass	JNC NC-U100	-	-	45,0	1,0	5,0	4,0	1,0

Os resultados apresentam uma significativa diferença na quantidade de impurezas presentes em cada amostra, mostrando uma nítida correlação entre a concentração destas e a sua origem geológica, em concordância com trabalhos anteriores [RICKERS et al., 2006; MONECKE et al., 2002]. Foi observado que as jazidas de origens pegmatíticas, como é o caso das amostras coletadas em Governador Valadares-MG e Ouro Fino-MG apresentam concentrações de elementos de traço indesejáveis para aplicações tecnológicas (como Al, Fe e Li) significativamente mais elevadas do que as provenientes de jazidas de origem hidrotermal, como é o caso das amostras coletadas na região de Ibotirama-BA e Corinto-MG. Outra importante observação feita é que mesmo nas jazidas hidrotermais que apresentam baixos índices de importantes impurezas, ocorre uma significativa variação na concentração destas, mesmo quando o material é coletado de frentes de lavras próximas. Isto demonstra a necessidade de uma análise completa de cada frente de lavra para determinar a aplicabilidade ou não de determinado jazimento para alta tecnologia. A terceira constatação deste trabalho é que independentemente da origem geológica da jazida, algumas impurezas vão apresentar variações correlacionadas com aspectos visuais do mineral. Este é o caso dos elementos Na, Ca e K, que geralmente apresentam níveis mais altos para materiais opacos e níveis menores para amostras transparentes. A explicação para este fato é de que estes elementos são comumente abrigados nas inclusões fluidas do material [GÖTZE et al., 2004], que tem efeito direto na transparência observada, assim quanto maior a densidade de inclusões, maior opacidade é observado no aspecto visual do mineral.

Do ponto de vista tecnológico, comparando-se os resultados obtidos para algumas amostras (quartzo transparente de Ibotirama) com a composição da sílica glass da JNC, vemos que as impurezas de Fe, Na, K e Li apresentam valores bastante similares as da

sílica glass com concentração de Al inferior ao produto comercial. Esta constatação nos permite afirmar que o material desta região é adequado para a fabricação de materiais similares ao da JNC mesmo no estado *in natura* sem se submeter a processos de purificação.

Quanto às demais jazidas de origem hidrotermal, podemos sugerir que caso seja feita uma lixiviação ácida simples [DU et al., 2011], para a eliminação das impurezas de Fe, Al e Na, além de uma lavra seletiva para extração apenas do material transparente.

4. Conclusão

Pode-se concluir que as jazidas brasileiras de quartzo apesar de apresentarem grandes variações quanto ao nível de impurezas, de região para região, e, eventualmente, de uma frente de lavra para outra, apresentam níveis de impurezas suficientemente baixos, principalmente as de origem hidrotermal, para compará-las aos diversos produtos de sílica glass comercializados atualmente, mesmo sem nenhuma etapa de purificação.

5. Referências bibliográficas

COTTA, A. J. B., ENZWEILER, J., "Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl based polyatomic ions" ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry***, 24, p.1406-1413, 2009.

DU, F., LI, J., LI, X, ZHANG, Z. "Improvement of iron removal from silica sand using ultrasound-assisted oxalic acid" ***Ultrasonic Sonochemesty*** 18, p. 389-393, 2011.

GÖTZE, J., PLÖTZE, M., GRAUPNER, T., HALLBAUER, D. K., BRAY, C. J., "Trace Element Incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance chatodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography" ***Geochimica et chosmochimica acta,*** v.68, p.3741-3759, 2004.

GÖTZE, J., "Chemistry, texture and physical properties of quartz – Geological interpretation and technical application" ***Mineralogical Magazine***, 74 (3), p.645-671, 2009.

GRISCOM, D. L. "Optical properties and structure defects in silica glass" ***J. Ceram. Soc. Japan***, v. 99 n. 10 p. 923-942, 1991.

GUTTLER, R. A. S., ENOKYHARA, C. T., RELA, P. R., "Characterization of color centers in quartz induced by gamma irradiation" ***em Anais da International Nuclear Atlantic Conference***, 2009, Rio de Janeiro, Brasil.

GUZZO, P. L., KOURY, H. J., SOUZA, C. P., SOUZA Jr., A. M., SCHWARTZ, M. O. E., "Defect analysis in natural quartz from Brazilian sites for ionizing radiation dosimetry" ***Radiation Protection Dosimetry,*** v.119, i. 1-4, p. 168-171, 2006.

IWASAKI, H., IWASAKI, F., OLIVEIRA, V. A. R., HUMMEL, D. C. A., PASQUALI, M. A., GUZZO, P. L., Watanabe, N., Suzuki, C. K., "Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas", **Japanese Journal of Applied Physics** - *Part 1*, v. 30n.7, p. 1489-1495, 1991.

JNC, en.jncquartz.com, acessado em 03/05/2011.

KODAMA, M., KISHI, H., KANDA, M., Japan Super Quartz Corp. "***Vitreous silica crucible for pulling silicon single crystal"*** US patent US2010/0251959, 7 out. 2010, 01, abr. 2010.

LOBATO, E. "***A Mineração Brasileira – Produto 27 – Quartzo – Relatório Técnico 37 – O P-erfil do Quartzo***". Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM; Banco Mundial. 2009.

MONECKE, T., KEMPE, U., GÖTZE, J. "Genetic significance of trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study" ***Earth and Planetary Science Letters***, v.202, p. 709-724, 2002.

PARHAM, T. G., ALLEN, G. R., BATEMAN, R. L., MATHEWS, P. G., "***High temperature lamps having UV absorbing quartz envelope***" European Patent EP0558270, 23 fev. 1993, 28 jul. 2010.

Rickers, K., Thomas, R., Heinrich, W., "The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H2O-, B- , and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrefriedersdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions" ***Mineralium deposita***, v.41 (3), p. 229-245, 2006.

SUZUKI, C.K., ***Pesquisa e Desenvolvimento do Quartzo Brasileiro***, UNICAMP-JICA, Relatório Técnico, Vols I, II, e III, (1986).

GEOQUÍMICA DAS UNIDADES METACARBONÁTICAS PRECAMBRIANAS DO GRUPO ORÓS E DO COMPLEXO CEARÁ NA REGIÃO DE PIO IX-PI E ADJACÊNCIAS

Otaciel de Oliveira MELO[1]; Clóvis Vaz PARENTE[1]; César Ulisses Vieira VERISSIMO[1]; Mayana Menezes dos SANTOS[2]

1- Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará - otaciel@ufc.br; clovis@ufc.br; verissimo@ufc.br; 2- Geóloga pelo Departamento de Geologia-UFC – mayana.santos@yahoo.com.br

Resumo
No presente trabalho utiliza-se geoquímica como ferramenta de distinção entre duas sequências metacarbonáticas precambrianas que se encontram inseridas em duas unidades litoestratigráficas distintas: Grupo Orós e Complexo Ceará. Do ponto de vista geoquímico, os mármores do Grupo e do Complexo diferem significativamente em termos de conteúdo de alguns elementos maiores, sendo os mármores do Grupo Orós calcíticos, com teores de CaO variando entre 47,4 a 54,1% e de MgO entre 0,65 e 4,60%, e os do Complexo Ceará dolomíticos, com os teores de CaO variando de 26,04 a 28,17% e os de MgO entre 18.51 e 20,18%. Além disso, o conteúdo e a distribuição dos elementos maiores e dos elementos terras raras sugere que os mármores calcíticos se depositaram num ambiente plataformal e os mármores dolomíticos num ambiente epicontinental.

Palavras chave: Geoquímica, mármores calcíticos e dolomíticos, Grupo Orós, Complexo Ceará, Folha Pio IX – PI.

Abstract
This study uses geochemistry as a tool for distinguishing between two Precambrian metacarbonatic sequences that are inserted into two distinct lithostratigraphic units: Grupo Orós and Complexo Ceará. From the geochemical point of view, the marbles of the two groups differ significantly in terms of some major element contents: marbles of Group Orós are calcitic marbles, with CaO contents ranging from 47.4 to 54.1% and MgO from 0.65 to 4.60%, and marbles of Complexo Ceará are dolomitic ones, with CaO contents ranging from 26.04 to 28.17%, and MgO contents between 18:51 and 20.18%. Besides, the content and distribution of major elements and rare earth elements of each group suggest that calcitic marbles were deposited in a continental shelf environment, and dolomitic marbles in epicontinental one.

Keywords: geochemistry, calcitic and dolomitic marbles, Grupo Orós, Complexo Ceará, Folha Pio IX-PI.

1. Introdução

A execução do mapeamento geológico da Folha Pio IX-PI na escala 1:100.000 (convênio UFC-CPRM) por alguns professores e alunos do Curso de Graduação da UFC (Parente et al., 2011, em andamento) permitiu o reconhecimento de duas associações metacarbonáticas precambrianas inseridas em duas unidades litoestratigráficas distintas: no Grupo Orós, cuja deposição ocorreu no Paleoproterozóico (~1,8Ga), e no Complexo Ceará, cujo posicionamento cronoestratigráfico na região ainda não foi definido. As rochas metacarbonáticas do Grupo Orós encontram-se em meio a uma sequência metavulcano-sedimentar deformada e metamorfizada no fácies xisto verde, enquanto as do Complexo Ceará são encontradas numa sequência metassedimentar deformada e metamorfizada no fácies anfibolito médio a alto.

Dentre as rochas metavulcânicas do Grupo Orós predominam os metariolitos, com ocorrências subordinadas de rochas de composição básica e/ou intermediária representadas por traquiandesitos, basalto-andesíticos e rochas metavulcanoclásticas, todas metamorfizadas. As rochas metassedimentares desse Grupo são principalmente xistos e filitos, com ocorrência subordinada de quartzitos, mármores e rochas calcissilicáticas. Os mármores são de granulação cinza a média, cores que variam de cinza a branca, e frequentemente encontram-se em contato com os xistos e as rochas calcissilicáticas.

O Complexo Ceará é formado predominantemente por gnaisses paraderivados, por vezes migmatizados, constituídos de biotita, anfibólio, plagioclásio, quartzo e feldspato potássico, podendo ou não conter granada. Tais gnaisses encontram-se localmente intercalados com mármores, rochas calcissilicáticas e anfibolitos. Os mármores deste Complexo têm cor cinza a branca, granulação média, mas localmente se encontram milonitizados e, portanto, com uma granulção muito mais fina.

2. Materiais e Métodos

Todas as amostras de mármores utilizadas neste trabalho (ver Tabela 1) foram analisadas no Acme Analytical Laboratories LTD, Canadá, pelos seguintes métodos: os elementos maiores foram determinados por ICP-ES em amostras fundidas com $LiBO_2$ e digestão com HNO_3. Os Elementos Terras Raras foram determinados por ICP-MS em amostras fundidas com $LiBO_2$ e digeridas com água régia.

3. Discussão

Do ponto de vista geoquímico, os mármores do Grupo Orós e do Complexo Ceará diferem significativamente. Os do Grupo Orós são dominantemente calcíticos (tabela 1, Figs. 1 A-H, Fig. 2), com teores de CaO variando de 47,4 a 54,1% e de MgO entre 0,65 e 4,60%. Apresentam baixos teores em SiO_2 (<6%), e os seguintes teores para outros elementos importantes: Al_2O_3 (0,12 a 1,1%), Fe_2O_3 (<0.5%), MnO (<0,2%), P_2O_5 (<0,13%) e em Na_2O e K_2O (<0,4 e <0,2%, respectivamente). Tais valores são característicos de mármores plataformais. O somatório dos elementos terras raras (∑ETR) varia de 6,82 a 25,83 ppm (tabela 1, Fig. 3), e os valores mais altos estão associados aos termos mais aluminosos. Exibem ainda (La/Lu)n variando de 0,06 a 1,95, o que mostra um pequeno grau de fracionamento dos ETR, uma anomalia negativa e fraca em Ce sugestiva de ambiente

marinho aberto, e anomalias de Eu(Eu/Eu*)n variando de negativa (0,2) a fortemente positiva (1,8) que pode sugerir a influência de hidrotermalismo.

Tabela 1 - Teores dos elementos maiores (em %) e elementos terras raras (em ppm) nos mármores do Complexo Ceará e do Grupo Orós.

	Mármores do Complexo Ceará			Mármores do Grupo Orós							
	PIX 546	PIX 627	PIX 660	PIX312	PIX376	PIX630 a	CMD1M	CMD1N	CMD1P	CMD5A	CMD5B
SiO_2	10,17	21,74	10,04	0,96	3,03	1,8	5,7	0,79	1,6	4,5	1,5
Al_2O_3	0,55	2,44	1,63	0,45	0,57	0,44	0,69	0,12	0,18	1,1	0,45
CaO	28,23	26,04	28,47	53,81	52,64	52,84	49,8	54	54,1	47,4	52,8
Fe_2O_3	0,75	0,73	0,45	0,41	0,26	0,41	0,45	0,1	0,01	0,1	0,13
K_2O	0,21	0,9	0,67	<0,01	0,19	0,1	-	-	-	-	-
MgO	20,09	18,51	20,18	1,24	1,08	1,24	3	1,5	0,65	4,6	1,7
MnO	0,02	0,02	0,01	0,12	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Na_2O	0,02	0,04	0,01	<0,01	<0,01	0,03	-	-	-	-	-
P_2O_5	0,01	0,03	0,03	0,06	0,12	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
TiO_2	0,02	0,09	0,07	0,03	0,03	0,02	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
La	3,2	6,9	3,9	4,1	2,5	1,5	4,09	1,94	2,94	5,68	5,34
Ce	7,1	14,2	9,5	8,3	5,1	3,1	7,88	3,48	5,23	13,48	7,15
Pr	0,82	1,66	1	1	0,55	0,34	-	-	-	-	-
Nd	3,3	7	3,7	4,2	2,5	1,3	2,36	1,01	1,48	4,31	2,37
Sm	0,59	1,21	0,74	0,85	0,47	0,26	0,37	0,15	0,24	0,75	0,41
Eu	0,15	0,24	0,14	0,31	0,08	0,06	0,04	0,02	0,06	0,14	0,05
Gd	0,6	0,96	0,63	0,88	0,45	0,19	0,19	0,1	0,19	0,62	0,23
Tb	0,09	0,16	0,11	0,13	0,05	0,04	-	-	-	-	-
Dy	0,56	0,87	0,58	0,57	0,36	0,28	0,16	0,05	0,12	0,4	0,19
Ho	0,11	0,17	0,12	0,13	0,05	0,05	0,03	0,01	0,02	0,08	0,04
Er	0,38	0,58	0,34	0,32	0,2	0,14	0,09	0,03	0,04	0,2	0,09
Tm	0,07	0,09	0,05	0,05	0,02	0,02	-	-	-	-	-
Yb	0,37	0,55	0,31	0,26	0,16	0,16	0,07	0,02	0,03	0,15	0,07
Lu	0,06	0,08	0,05	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01

Os mármores do Complexo Ceará, em contrapartida, são mais dolomíticos (tabela 1, Figs. 1 A-H e Fig. 2) com teores de CaO variando de 26,04 a 28,17% e os de MgO entre 18,51 e 20,18%. São também mais silicosos (valores de SiO_2 entre 10 e 22%), mais ricos em Al_2O_3 (0,55 - 2,44%) e em Fe_2O_3 (0,55 - 2,44%). Apresentam teores também baixos em P_2O_5 (0,01-0,03%), MnO (0,01 - 0,02%) e o ∑ETR variando de 17,4 a 34,67ppm (tabela 1, Fig. 3). A distribuição desses elementos é menos fracionada, exibindo razão (La/Lu)n entre 0,8 e 1,3. Apresentam anomalias negativas de Ce e uma fraca anomalia negativa de Eu (Eu/Eu*)n (0,89 - 1,10). O conjunto dessas feições sugere a deposição desses carbonatos em ambiente epicontinental.

4. Referências

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1962 – Rock forming minerals: non silicates. London, Logmans, v.5, 371 p.

Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey F.A., Wildman,T.R., 1968 – Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: Ahrens L.H. (ed), Origin and distribution of the elements, vol. 1. Pergamon, Oxford, pp. 889-911.

Parente, C.V., Veríssimo C.U.V., Melo, O.O., Santos M.M., 2011 – Mapeamento geológico da Folha Pio IX-PI, escala 1:100.000, convênio UFC-CPRM, trabalho em andamento.

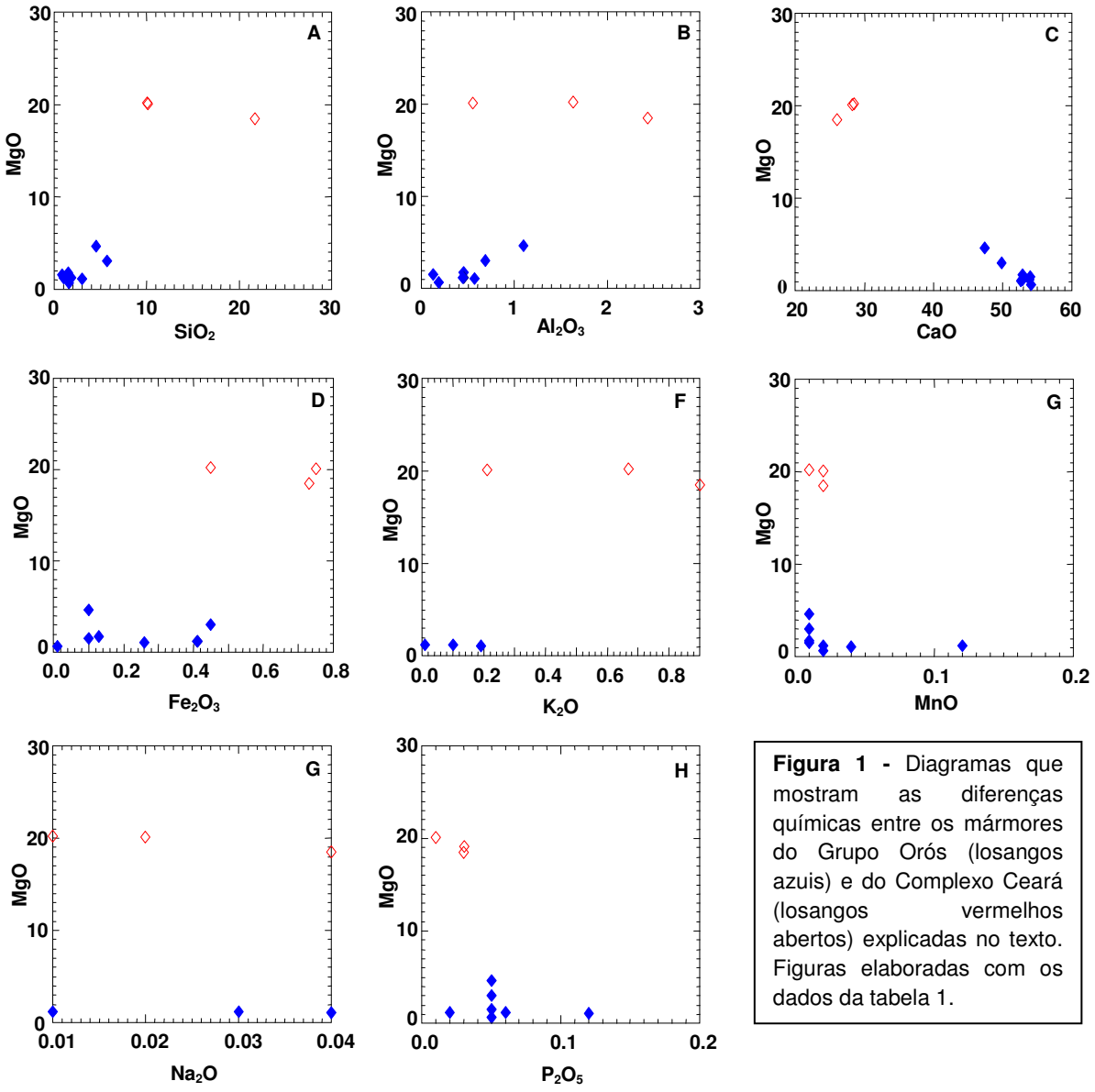


Figura 1 - Diagramas que mostram as diferenças químicas entre os mármores do Grupo Orós (losangos azuis) e do Complexo Ceará (losangos vermelhos abertos) explicadas no texto. Figuras elaboradas com os dados da tabela 1.

Figura 2

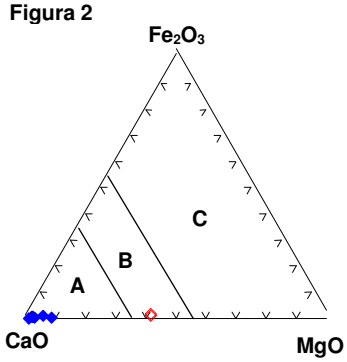


Figura 3

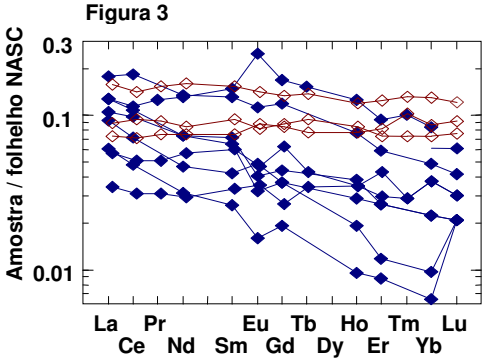


Figura 2 - Diagrama de Deer et al. (1962), modificado, mostrando que os mármores do Grupo Orós (losangos azuis) são calcíticos e os do Complexo Ceará (losangos vermelhos abertos) são calcíticos-dolomíticos Campos da figura 2: A - campo dos mármores calcíticos; B – dos mármores calcíticos-dolomíticos; C – dos mármores dolomíticos. **Figura 3** - Distribuição dos elementos terras raras nos mármores do Grupo Orós e do Complexo Ceará. Normalização pelo folhelho NASC de Haskin et al.(1968).

Características geológicas e geoquímicas dos depósitos de opala em rochas vulcânicas ácidas no Rio Grande do Sul

Tania Mara Martini de BRUM[1], Pedro Luiz JUCHEM[1], Léo Afraneo HARTMANN[2] Adolpho Herbert AUGUSTIN[1], Bruno Souza HOPPE[1]
1– Laboratório de Gemologia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – labogem@ufrgs.br; 2– Departamento de Geologia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – leo.hartmann@ufrgs.br

Resumo

No Rio Grande do Sul a opala ocorre associada à ágata em geodos nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, cimentando brechas ou depositada ao longo de fraturas e feições de fluxo destas rochas. Depósitos desse mineral tem sido explotados esporadicamente na região do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí e arredores. As rochas hospedeiras são semi-vítreas e bastante alteradas, constituídas por microfenocristais de labradorita e augita, imersos em uma matriz vítrea onde ocorrem cristálitos e micrólitos de plagioclásio e piroxênio. A petrografia associada à classificação química indica que são dacitos e riolitos, com características do fácies Palmas. A opala ocorre em diferentes cores, destacando-se as cores azul e vermelho-alaranjado (opala de fogo). Características ópticas e microestruturais indicam que esse material gemológico é constituído de opala-C e opala-CT. Dados de isótopos de oxigênio indicam temperaturas de deposição baixas (< 50 °C) para esse mineral.
Palavras-chave: opala, Bacia do Paraná, Formação Serra Geral, mineralizações silicosas

Abstract

In Rio Grande do Sul, the southernmost state of Brazil, there are opal deposits in Serra Geral volcanic rocks. The opal may occur associated with agate in geodes, cementing breccias and in veinlets filling fractures and lava flow structures. This gem material has been exploited in the region of Salto do Jacuí Mining District. The host rocks are hypocrystalline and altered, with microphenocrysts of labradorite and augite, in a glassy groundmass with crystallites and microlites of plagioclase and pyroxene. Petrographic and chemical classification show that these rocks are dacites and rhyolites with characteristics of Palmas facies. Opal occurs in several colors, with special stones of blue and orange-red (fire opal) colors. Optical and microstructural characteristics reveal that this material is always Opal-C and Opal-CT types. Oxygen isotope data suggest very low deposition temperatures (<50 °C) for this mineral.
Keywords: opal, Paraná basin, Serra Geral Formation, siliceous mineralization.

1. Introdução

O Rio Grande do Sul se destaca no cenário mineiro mundial pelos extensos depósitos de ágata e de ametista que ocorrem preenchendo geodos nas rochas da Formação Serra Geral. Associada a esses minerais, nos geodos e em estruturas das rochas vulcânicas, ocorrem depósitos de opala. Neste trabalho é feita uma caracterização geológica e geoquímica desses depósitos, apresentando-se resultados de petrografia e química das rochas encaixantes e do minério.

2. Características geológicas

As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral foram originadas por um intenso vulcanismo fissural relacionado à ruptura do Gondwana durante o Cretáceo Inferior. Estas rochas, que originaram uma das maiores províncias de basaltos de platô do planeta (Melfi *et al.*, 1988), cobriram um espesso pacote sedimentar depositado em uma grande unidade geotectônica denominada Bacia do Paraná. São constituídas predominantemente por basaltos toleíticos (>90% do volume total) e por rochas ácidas - riolitos e riodacitos - (aproximadamente 3% de volume total), que ocorrem no topo da sequência vulcânica.

A opala foi inicialmente encontrada junto à ágata, no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Fig.1), associada a geodos. Posteriormente, foram encontrados vários pequenos depósitos nessa região, que são explotados esporadicamente. A opala pode ocorrer nos geodos, como camadas intercaladas às de ágata, representando a primeira e/ou a última fase de deposição; é encontrada também cimentando brechas, ou depositada descontinuamente ao longo de fraturas e feições de fluxo da rocha vulcânica hospedeira

(Fig. 2). A opala ocorre maciça ou colomorfa, nas cores branco, branco azulado, preto, azul, rosa, amarelo claro, amarelo, castanho amarelado, castanho avermelhado e vermelho-alaranjado, caracterizando a variedade opala de fogo (Augustin *et al.*, 2004)

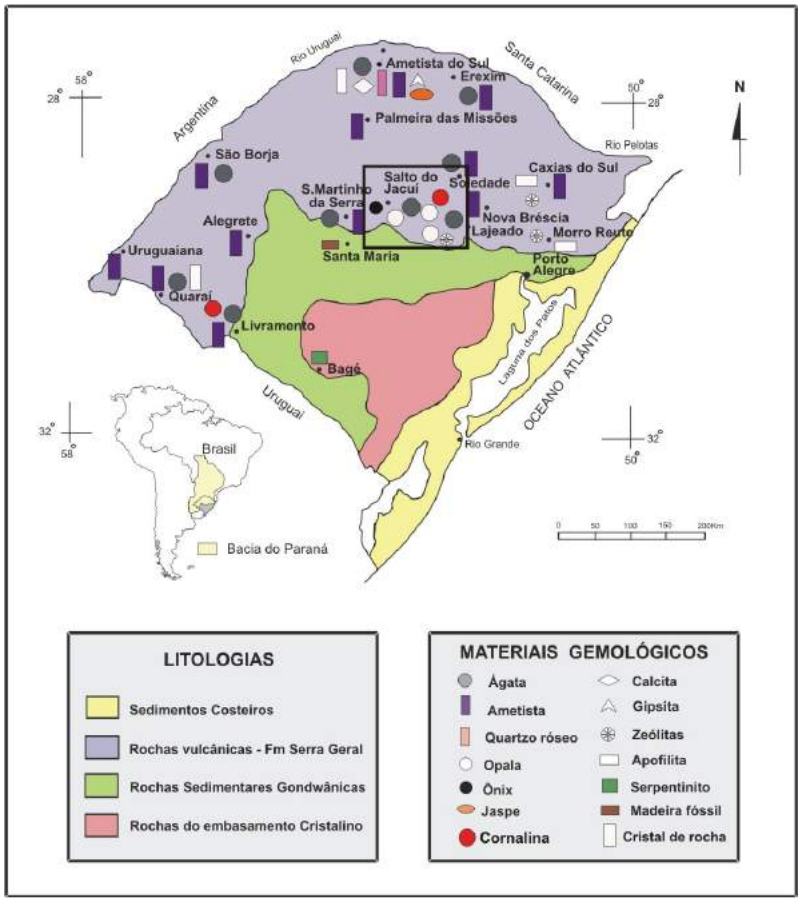


Figura 1 – Mapa gemológico do Rio Grande do Sul, indicando os principais depósitos de gemas e seu contexto geológico. A área assinalada corresponde ao Distrito Mineiro de Salto do Jacuí.

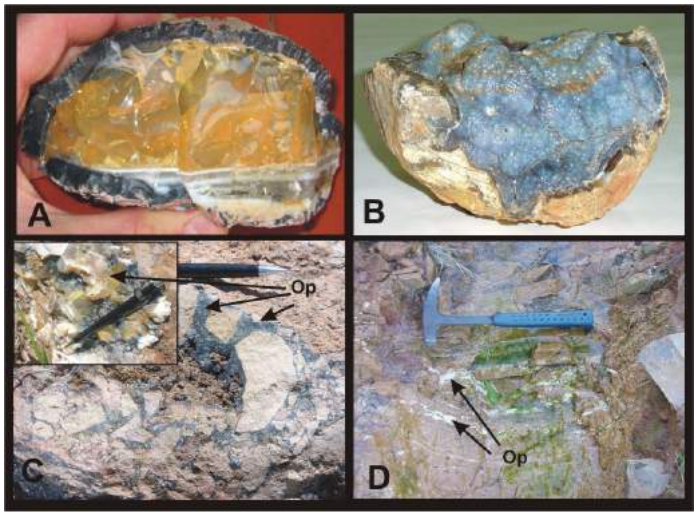


Figura 2 – Modos de ocorrência da opala (Op) no RS. A – Opala preenchendo um geodo, associada a ágata. B – Camada de opala azul como última fase de deposição de um geodo com ágata. C - Opala cimentando uma brecha. D – Opala depositada ao longo de estruturas de fluxo da rocha vulcânica.

3. Processos analíticos

De amostras da rocha portadora e de opala, foram confeccionadas lâminas delgadas e descritas com microscópio petrográfico binocular ZEISS no Labogem/UFRGS. Destas mesmas rochas foram feitas análises químicas utilizando as técnicas de *ICP-emission spectrometry* e *ICP-mass spectrometry* no ACME Analytical Laboratories, Canadá. Amostras de opala foram analisadas por Difratometria de Raios X, no Centro de Petrologia e Geoquímca – IG/UFRGS e por Espectroscopia Raman, no Instituto de Física da UFRGS. Análises de isótopos de oxigênio na opala foram realizadas no LABISE (Laboratório de Isótopos Estáveis) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco.

4. Resultados

As rochas portadoras de opala estão bastante alteradas, o que dificulta a obtenção de amostras adequadas para análises petrográficas e químicas. As amostras possíveis de serem analisadas, apresentam textura afanítica, exibindo cores cinza a cinza escuro e castanho avermelhado e por vezes são rochas vitrofíricas pretas. Podem apresentar vesículas centimétricas parcialmente preenchidas por calcedônia e quartzo.

Ao microscópio petrográfico observam-se microfenocristais de plagioclásio (labradorita), piroxênio (augita) e opacos (magnetita/ilmenita), imersos em uma matriz semivítrea bastante alterada, onde são identificados micrólitos de plagioclásio, piroxênio e cristálitos aciculares dispostos por vezes em arranjos radiados a esferulíticos, caracterizando uma textura intersertal. Localmente observa-se ainda textura glomeropórfira e traquítica. É comum a rocha conter fraturas preenchidas por quartzo de granulação fina, quartzo microcristalino granular e fibroso (calcedônia) e por vezes opala (Fig. 3).

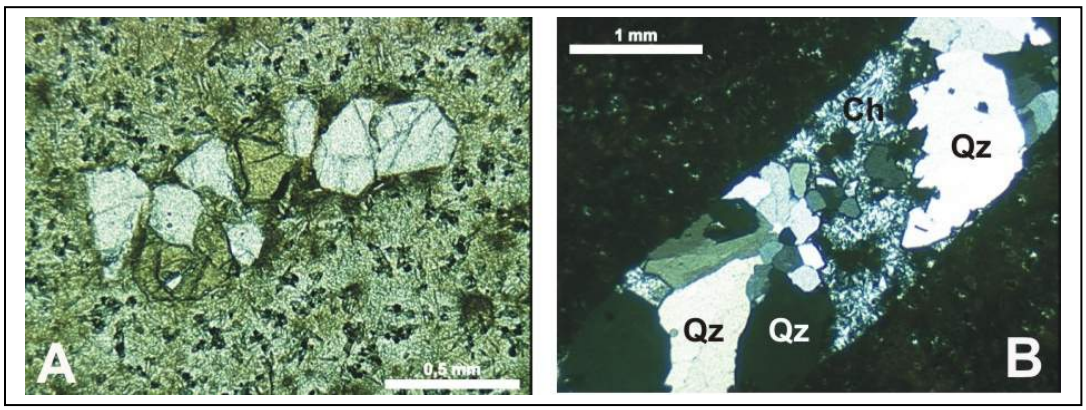


Figura 3 – Características petrográficas da rocha portadora de opala. A - Glomeropórfiros de plagioclásio e piroxênio em matriz vítrea (em LN), mostrando agregados esferulíticos de cristálitos aciculares na parte superior e inferior direita da imagem. B – Detalhe em LP de um veio de quartzo (Qz) e calcedônia (Ch) na matriz semi-vítrea (praticamente extinta).

A classificação das rochas a partir da sua composição mineralógica, indica uma composição andesito/basalto. Já os dados químicos de elementos maiores (Tabela 1) apontam para uma composição ácida (63%≤ SiO_2 ≤72%) e quando lançados em um diagrama TAS (elementos alcalinos versus sílica) indicam que as rochas são dacitos e riolitos (Fig. 4). As características petrográficas e geoquímicas permitem correlacionar as rochas portadoras de opala do RS com o fácies Palmas descrito por Wildner (2004).

A opala ao microscópio petrográfico apresenta-se isótropa a fracamente anisótropa, indicando que é parcialmente cristalina. Os difratogramas de Raios X mostram a presença dos polimorfos de sílica cristobalita e tridimita, o que foi confirmado através das análises com Espectrometria Raman. Aplicando-se a classificação de sílica microcristalina proposta por Graetsch (1994), foi possível separar as amostras em dois grupos: opala com cristobalita (opala-C); e opala com cristobalita e tridimita (opala-CT). Dados preliminares de isótopos de oxigênio da opala indicam valores de $\delta^{18}O$ entre 26 e 30 $^{0}/_{00}$ (*VSMOW – Vienna*

Standard Mean Ocean Water), que estão próximos daqueles sugeridos por Rondeau *et al.* (2004) como característicos de opala depositada em temperaturas baixas (± 40^0 C). No entanto, segundo este autor, a opala de baixa temperatura é a do tipo A (amorfa), enquanto opala C e CT se formariam a temperaturas mais altas, em torno de 160^0C.

As características geológicas, mineralógicas e geoquímicas até o momento estudadas, apontam para uma origem hidrotermal de baixa temperatura, posterior ao vulcanismo Serra Geral, para esses depósitos de opala do Rio Grande do Sul.

Tabela 1 – Elementos maiores das rochas portadoras de opala do Rio Grande do Sul.

AM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	Total
OP1-2	63.40	12.75	8.80	0.08	0.91	2.88	2.92	3.73	1.21	0.35	2.8	99.80
OP1-4	64.50	12.41	9.21	0.14	1.30	3.94	3.05	3.21	1.16	0.36	0.5	99.79
OP3-1	71.31	11.88	5.26	0.09	0.28	1.49	2.41	5.21	0.63	0.18	1.1	99.83
OP-6	71.95	11.74	4.99	0.05	0.24	0.91	2.25	5.54	0.62	0.18	1.3	99.77
OP11-1	68.05	12.36	4.86	0.07	0.69	1.88	2.40	3.99	0.66	0.18	4.6	99.78
OP13-1	68.89	12.15	5.11	0.08	0.59	2.00	2.66	3.91	0.64	0.18	3.6	99.80

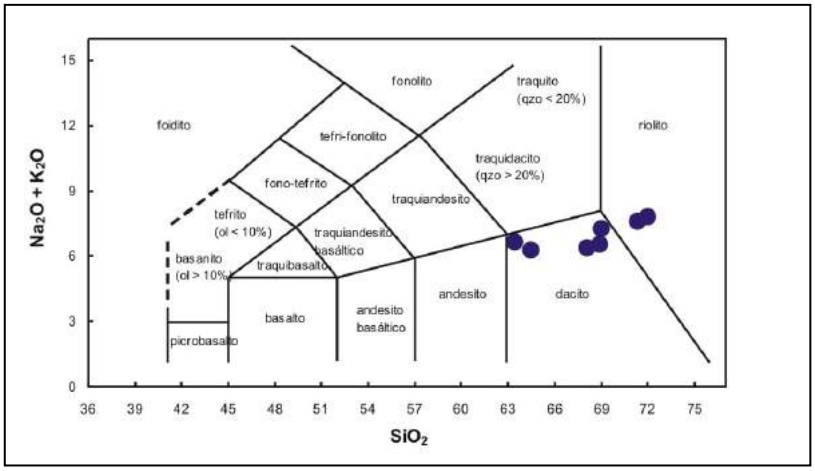


Figura 4 – Diagrama TAS (Le Maitre, 1989) indicando a classificação química das rochas hospedeiras de opala do RS.

5. Referências bibliográficas

AUGUSTIN, A. H.; JUCHEM, P. L.; BRUM, T. M. M. & FISCHER, A. C. 2004. Opala no Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42., 2004, Araxá. **Anais...** Araxá, SBG. v. único, p. T 861.

GRAETSCH, H. 1994. Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. In: Heaney P.J.;Prewitt C.T.; Gibbs G.V. (Eds.). Silica physical behavior, geochemistry and materials applications, Reviews in Mineralogy, vol. 29. p. 209 – 232.

LE MAITRE, R. W. 1989 A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell publications, London, 193p.

MELFI, A.J.; PICCIRILLO, E. M. & NARDY, A.J.R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin: an introduction. In: PICCIRILLO E.M, MELFI A.J.(Eds.)The Mezosoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects. S. Paulo, IAG-USP. p. 1-13.

RONDEAU, B.; FRITSCH, E.; GUIRAUD, M.; RENAC, C. 2004 Opals from Slovakia ("Ungarian" opals): a re-assessment of the conditions of formation. European Journal of Mineralogy. V. 16, n. 5, p.789-799.

WILDNER, W. Estratigrafia do magmatismo Serra Geral na Bacia do Paraná - conceitos básicos e divisão faciológica. In: Anais da reunião aberta da Comissão Brasileira de Estratigrafia. SBG. UFRGS. Porto Alegre, p. 62-78, 2004.

Baixas razões Zr/Hf em zircões de epissienitos estaníferos hospedados no pluton Água Boa, Província Pitinga (AM): assinatura magmática ou hidrotermal?

Régis Munhoz Krás BORGES[1], Claudio Nery LAMARÃO[1], Hilton Tulio COSTI[2], Roberto DALL'AGNOL[1], Wagner Vitor Araújo FERREIRA[1]

1- Instituto de Geociências-UFPA – munhoz@ufpa.br, lamarao@ufpa.br, robdal@ufpa.br, wagnergeo04@hotmail.com; 2- Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) – tulio@museu-goeldi.br

Resumo

Este trabalho apresenta a caracterização química e textural de zircões dos epissienitos sódicos e potássicos mineralizados em Sn, hospedados no pluton Água Boa, Pitinga (AM). Os dados sugerem que os estágios de epissienitização potássica e de greisenização do epissienito sódico modificaram a assinatura do zircão magmático, pela ação de fluidos ao longo de fraturas, gerando um enriquecimento em Hf nas suas bordas. Além disso, os zircões do epissienito potássico também apresentam zonas irregulares ricas em Hf (*patchy internal structures*). Estas modificações ficam bem marcadas pela maior intensidade de catodoluminescência tanto nas bordas como em zonas internas dos cristais, contrastando com as áreas escuras remanescentes do zircão magmático. Durante a epissienitização sódica, a composição química do zircão não foi modificada, a não ser localmente. As baixas razões Zr/Hf reveladas pelos zircões dos epissienitos representam uma assinatura geoquímica superimposta pelos fluidos envolvidos na gênese dos depósitos estaníferos hidrotermais de Pitinga.

Palavras-chave: razão Zr/Hf, zircão, epissienitos, depósitos estaníferos, Pitinga.

Abstract

This study presents a chemical and textural characterization on zircons from the tin-mineralized sodic and potassic episyenites hosted by the Água Boa pluton, Pitinga (AM). The data suggest that hydrothermal fluids have changed the geochemical signature of the magmatic zircon, by chemical reaction with solutions along fractures, at the potassic epysienitization and greisenization of sodic epysienite stages. The potassic epysienites zircons show also Hf-rich patchy internal structures. These modifications are highlighted by the high catodoluminescence intensity observed at the border and patchy zones, comparatively to dark ones remaining on the magmatic zircon. The chemical composition of the zircon was not modified at the sodic epysienitization stage, but locally. The low Zr/Hf rations revealed by epysienites zircons probably resulted of the chemical signature overprinted by fluids associated with genesis of hydrothermal tin deposits at Pitinga.

Keywords*:* Zr/Hf ratios, zircon, episyenites, tin deposits, Pitinga.

Introdução

O zircão, em função de sua elevada estabilidade química que, em tese, o preserva de alterações *subsolidus*, e pela presença de elementos-traço característicos em sua estrutura cristalina (Hf, Y, Nb, Th, U, etc.), tem possibilitado o desenvolvimento de inúmeros estudos e abordagens envolvendo a evolução petrogenética e especialização metalogenética de rochas graníticas (Uher et al., 1998; Belousova e Griffin, 2002; Lamarão

et al., 2007). Zircões de rochas graníticas com teores elevados de Hf caracterizam granitos evoluídos e enriquecidos em metais raros, como Sn, Mo, W e Ta (Wang et al., 2000).

O objetivo deste trabalho é caracterizar a variação composicional dos zircões presentes em epissienitos sódicos e potássicos, hospedeiros de depósitos hidrotermais de Sn associados ao pluton Água Boa, no distrito mineiro de Pitinga (AM). Com base nisso, procurou-se estabelecer critérios para o reconhecimento das mudanças químicas e texturais superimpostas pela ação de fluidos hidrotermais nos zircões do granito encaixante destas rochas.

Geologia dos depósitos

Os depósitos estaníferos hidrotermais associados ao pluton Água Boa estão hospedados em greisens (Borges et al., 2009; Feio et al., 2007), epissienitos sódicos (Costi et al., 2002) e epissienitos potássicos (Ferreira, 2011).

Na área mineralizada estudada, os epissienitos ocorrem encaixados em um granito porfirítico médio a grosso (GPmg) que, por sua vez, é intrudido por um topázio-albita-granito (TAbG). As relações de contato indicam que este evento intrusivo originou os fluidos hidrotermais envolvidos na gênese dos epissienitos e greisens. O epissienito sódico (EpsNa) é uma rocha leucocrática, rica em albita *chessboard*, formada pela substituição do feldspato alcalino pertítico do GPmg, e com cavidades geradas pela dissolução do quartzo magmático e preenchidas por albita em ripas (*laths*), quartzo, hematita, ilmenita, xenotímio, cassiterita, rutilo e titanita. Em alguns níveis, o EpsNa encontra-se greisenizado (EpsNaG), quando a albita é desestabilizada e substituída por uma associação formada por quartzo, siderofilita, fengita, esfalerita, clorita, fluorita, topázio e cassiterita. O epissienito potássico (EpsK) é uma rocha rica em adulária, clorita e hematita, com resquícios de feldspato pertítico e com cavidades preenchidas por quartzo, fluorita e fengita, além de cassiterita, precipitada durante o estágio de cloritização do EpsK.

Materiais e Métodos

Os cristais de zircão das rochas epissieníticas e do granito encaixante foram analisados em microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO-1430, do Instituto de Geociências da UFPA. Como procedimento padrão, as texturas internas dos cristais foram previamente caracterizadas por catodoluminescência (CL), o que possibilitou a identificação de zonas com diferentes intensidades de CL. Nestas zonas, foram realizadas análises químicas semiquantitativas por EDS, o que permitiu estabelecer a variação das suas razões Zr/Hf.

Resultados e Discussões

Os cristais de zircão do GPmg apresentam razões Zr/Hf entre 21,8 e 28,9.

Os zircões do EpsK e EpsNa apresentam variações similares das razões Zr/Hf, com valores situados entre 11,6 e 36,0 e 9,5 e 35,6, respectivamente, enquanto que os zircões do EpsNaG apresentam uma variação menor e razões Zr/Hf entre 15,9 e 39,4. Foram observadas algumas particularidades nos zircões dos epissienitos:

(a) No EpsNa ocorrem zircões com características geoquímicas contrastantes. Alguns cristais, euédricos e zonados, possuem conteúdos de Hf mais elevados no centro do que na borda, enquanto que uma segunda população, mais restrita, formada por cristais fracamente zonados, mostra razões Zr/Hf decrescentes em direção às suas bordas;

(b) Em alguns zircões euédricos, fortemente zonados e muito fraturados e corroídos do EpsNaG, observam-se feições indicativas de sobrecrescimento ao redor de um núcleo residual magmático, de baixa intensidade de CL, cuja concentração de Hf é inferior ao da sua borda. Outra hipótese seria admitir que o núcleo destes cristais tivesse sua assinatura magmática modificada pela ação de fluidos. Um fato sugestivo é a presença de cristais anédricos de fluorita e siderofilita precipitados no núcleo de alguns zircões;

(c) No EpsK, os cristais estão muito fraturados e corroídos, com manchas internas (*patchy internal structures*) irregularmente distribuídas, com elevados conteúdos de Hf (5,48-4,79%), que mostram alta intensidae de CL. Além disso, vários cristais apresentam núcleos mais escuros e com menores conteúdos em Hf do que suas bordas.

A avaliação global destes dados indica que as razões Zr/Hf do zircão do GPmg refletem a sua assinatura magmática. No EpsNa, os zircões euédricos zonados, com o núcleo mais enriquecido em Hf que sua borda, predominantes, representam uma população remanescente do granito, não afetada pelos processos *subsolidus*. No entanto, a ocorrência de bordas mais enriquecidas em Hf, nos cristais fracamente zonados, parece marcar uma assinatura superimposta pelos fluidos hidrotermais. No EpsNaG, por sua vez, a presença de zircões fraturados, com bordas mais claras e conteúdos de Hf mais elevados do que seus núcleos escuros e corroídos, sugere que a greisenização do EpsNa modificou a sua assinatura geoquímica original. Os zircões do EpsK, com núcleos escuros, fraturados e corroídos, mostram, sistematicamente, baixas concentrações de Hf, exceto nas regiões claras (manchas) ricas em Hf, geradas pela infiltração de fluidos hidrotermais. Desta forma, a epissienitização potássica também modificou a assinatura geoquímica magmática dos zircões do GPmg.

Assim, os processos de epissienitização e greisenização causaram mudanças significativas na assinatura magmática dos zircões do GPmg. A formação de manchas

irregulares com elevados conteúdos de Hf em zircões do EpsK foi resultante da infiltração de fluidos em fraturas, ocasionando uma diminuição global nas suas razões Zr/Hf. Além disso, no EpsNaG, cristais fraturados e corroídos, com núcleos escuros, apresentando menor intensidade de CL, revelaram menores conteúdos em Hf do que suas bordas mais claras, marcando, também, uma assinatura adquirida durante os estágios hidrotermais. Os mesmos fluidos que causaram a desestabilização destes zircões no EpsNaG e EpsK desencadearam a precipitação de cassiterita nestas rochas.

Agradecimentos

Ao Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitóides (GPPG) e ao IG da UFPA. Este trabalho é uma contribuição ao Instituto de Geociências da Amazônia-GEOCIAM (INCT–CNPq/MCT/FAPESPA – Proc. 573733/2008-2).

Referências

Belousova, E.A., Griffin W.L. 2002. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. Contribution to Mineralogy and Petrology 143, 602-622.

Borges; R.M.K.; Villas, R.N.N.; Fuzikawa, K.; Dall'Agnol, R.; Pimenta; M.A. 2009. Phase separation, fluid mixing, and origin of the greisens and potassic episyenite associated with the Água Boa pluton, Pitinga tin province, Amazonian Craton, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v.27, p.161–183.

Costi, H.T.; Dall'Agnol R.; Borges, R.M.K.; Minuzzi, O.R.R.; Teixeira, J.T. 2002. Tin-bearing sodic epysienites associated with the Proterozoic, A-type Água Boa granite, Pitinga mine, Amazonian craton, Brazil. Gondwana Research, v.5, p.435-451.

Feio, G.R.L., Dall'Agnol, R., Borges, R.M.K. 2007. Greisens associados ao topázio-granito do pluton Água Boa, Província Estanífera de Pitinga: petrografia e balanço de massa. Revista Brasileira de Geociências, v.37, n.3, p. 607–624, 2007.

Ferreira, W.V.A. 2011. Estudo petrográfico, mineralógico e da alteração hidrotermal associada à fácies hornblenda-biotita-álcali feldspato-granito (Furo F18-GB) do pluton Água Boa, Província Estanífera de Pitinga (AM). Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências (UFPA), 120 pp.

Lamarão C.N., Dall'Agnol, R., Soledade, G.L, Silva, J.S. 2007. Variações composicionais de zircão em granitos anorogênicos proterozóicos do Cráton Amazônico: implicações metalogenéticas. Revista Brasileira de Geociências 37 (4): 693-704.

Uher P., Breiter, K., Klecka, M., Pivec, E. 1998. Zircon in highly evolved Hercynian Homolka Granite, Moldanubian Zone, Czech Republich: indicator of magma source and petrogenesis. Geologica Carpathica 49 (3): 151-160.

Wang R.C., Zhao, G.T., Lu, J.J., Chen, X.M., Xu, S.J., Wang, D.Z. 2000. Chemistry of Hf-zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China. Mineralogical Magazine (64): 867-877.

Aspectos geológicos, mineralógicos e químicos de mineralizações hidrotermais no depósito vulcanogênico de Fortaleza de Minas

Sebastião Gomes de CARVALHO[1], Antenor ZANARDO[1], Thomas Lafayette BRENNER[2], Carolina Michelin de ALMEIDA[3], Nelson ANGELI[1]

1- Departamento de Petrologia e Metalogenia, IGCE/UNESP - Rio Claro - carvalho@rc.unesp.br; azanardo@rc.unesp.br; nangeli@rc.unesp.br; 2- Votorantim Metais - thomas.brenner@vmetais.com.br; 3- Departamento de Geociências, UFAM-Manaus - carolmichelin@uol.com.br

Resumo
O depósito vulcanogênico de sulfeto maciço a níquel cobre, cobalto, enxofre, elementos do grupo de platina e ouro de Fortaleza de Minas registra a atuação recorrente de eventos tectônicos metamórficos que modificaram os minérios primários interpretados como de origem magmática. Assume-se que manifestações tardias em regime de metamorfismo retrogressivo ocorridas no Neoproterozóico, catalisadas por deformações e circulação de fluidos metamórficos em zonas de falhas, fraturas e plano de foliações das rochas, além de produzirem alterações hidrotermais nas encaixantes do depósito e nos minérios já formados, patrocinaram a formação de uma terceira classe de minério designada como Classe dos Minérios Hidrotermais "MH". Caracteristicamente apresenta feições distintivas de alterações hidrotermais como, carbonatação, talcificação, serpentinização e violaritização cujo arranjo espacial constitui típicos halos de alterações hidrotermais.

Palavras chaves: Gênese de Minério, Alteração Hidrotermal, Teores de Minério, Texturas Hidrotermais

Abstract
The volcanogenic massive sulfide deposit of the nickel,copper, cobalt, sulfur, platinum group elements and gold in Fortaleza de Minas perfints the several changes in the ore minerals interpreted as primary magmatic origin. It is assumed that late events of retrogressive metamorphism occurred in the Early Proterozoic, catalyzed by deformations and metamorphic fluids circulation in fault zones, fractures and foliation planes of the rocks. Besides that they produced hydrothermal alteration in host rocks and ores of the deposit already formed a third class of ore designated as Class of Hydrothermal Ore (MH). Distinctive features of hydrothermal alteration as carbonation talcification, serpentinization and violaritization whit spatial arrangement are typical of hydrothermal alteration halo*s.*

Keywords*:* Ore Genesis, Hydrothermal Alteration, Ore Grade, Hydrothermal Textures

1- Introdução

O depósito vulcanogênico de sulfeto maciço de Ni-Cu-Co-S-PGE-Au de Fortaleza de Minas localizado no sudoeste do estado de Minas Gerais, hospeda-se na base de um espesso derrame basáltico de composição komatiítica. Após sua origem em ambiente de lago de lavas no *greenstone belt* Morro do Ferro, com evidências de erosão termomecânica e assimilação crustal, estruturou-se em uma zona de cisalhamento transcorrente desenvolvida ao longo de uma zona de sutura que separa os terrenos granito-greenstone das coberturas neoproterozóicas e de terrenos de alto grau de metamorfismo. Apesar de intensamente deformado, localmente ainda preserva sua estratigrafia original com formação ferrífera "BIF" na base, seguida por minério maciço brechoide "BR"; minério de matriz "MX" e minério disseminado "DS", constituindo a classe dos minérios vulcanogênicos. Partes desses minérios que foram deformados, cataclasados, cisalhados e remobilizados para posições laterais do depósito, sofreram mudanças texturais, estruturais, estratigráficas e

morfológicas, foram interpretados como uma segunda geração de minérios designados como “classe dos minérios remobilizados tectonicamente”. Inserem-se nessa classe os minérios do tipo cisalhados em serpentinitos “SU” minérios cisalhados de formações ferríferas “SC” e minério brechóide cisalhado “BR2”. Apesar das distinções citadas, apresentam assinaturas geoquímicas congruentes entre si e, com a maioria dos depósitos descritos na literatura mundial como portadores de identidade komatiitica. Como principais semelhanças citam-se as idênticas proporções entre suas associações de minerais de minério (pirrotita, pentlandita, calcopirita cobaltita e PGE), valores similares entre os teores de Ni-Cu-Co-PGE, e as relações Ni/Cu e S/Ni, entre outras (Tab.1). Assume-se que soluções hidrotermais vinculadas com episódios metamórficos de baixa temperatura, em regime de tectônica distensiva percolaram as encaixantes e as classes de minérios, neles provocando dissolução e transporte dos seus elementos constituintes. A deposição desses elementos nas encaixantes e nos minérios já formados originou novas tipologias de minério maciço de natureza hidrotermal “MH” enriquecido em Ni-Cu-Co-PGE. Essa descoberta representa uma contribuição importante para melhor entendimento da gênese e conseqüente aprimoramento da filosofia exploratória desses depósitos

2- Principais Características e Distribuição Espacial do Minério “MH”

São poucos os locais onde ocorre apenas minério hidrotermal. Todas as encaixantes e classes de minérios (vulcanogênicos e remobilizados tectonicamente) presentes no depósito interagiram com maior ou menor intensidade com fluidos hidrotermais associado ao metamorfismo tardio no Neoproterozóico provocando mudanças importantes nas associações minerais nas texturas e nos teores dos minérios pré-existentes. É constituído por uma variedade de tipos que tem como principais características o posicionamento espacial, pouca deformação, texturas hidrotermais, teores, quimismo e associação de minerais. Essas feições lhes conferem uma identidade genética diferenciada e tardia em relação aos minérios previamente formados e intensamente deformados. Ocorrem no formato de bolsões de minério com espessuras variáveis desde poucos centímetros até uma dezena de metros. Alojam-se em sistema tardio de fraturas, composto por fissuras, vênulas, fraturas horizontais a verticais e pequenas falhas com planos verticalizados a inclinados, direcionados preferencialmente entre NS e NE-SW, obliquamente à maior extensão da jazida e em contato com as classes de minérios mais antigos (vulcanogênicos e remobilizado tectonicamente), que estão na sua lapa (Fig.1). Na capa, onde faz contato e forma bolsões nos serpentinitos e talco xistos, é freqüente a formação de texturas de brechação, assimilação, substituição e de zoneamento hidrotermal.

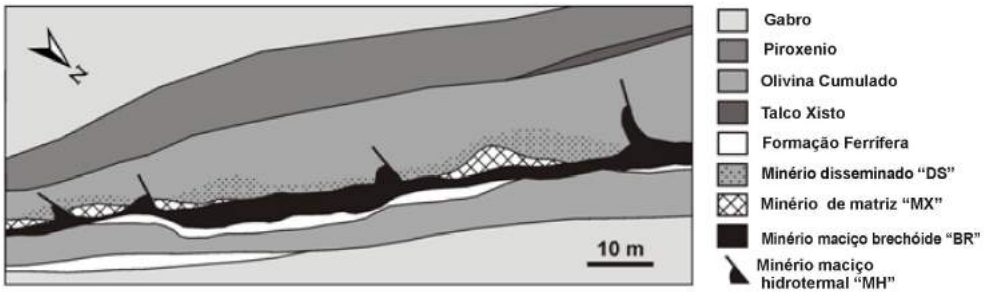


Figura 1 – Perfil geológico no plano da galeria subterrânea posicionada na cota de 990m, mostrando a distribuição de corpos de minérios maciços hidrotermais no depósito (modificado de Brenner, 2006).

Observa-se nesses locais a formação simultânea de zonas marcadas por processos de serpentinização, carbonatação, magnetitização e sulfetação Fig.2A). Internamente, nos corpos de minério, formam-se grandes aglomerados de cristais de violarita, que tem dimensões desde centimétricas até decimétricas conferindo ao minério textura predominantemente manchadas (Fig.2B e D).Também é comum a formação de minerio maciço pela substituição de talco xisto. A figura 2 (A, B e C) ilustra as principais tipologias do MH.

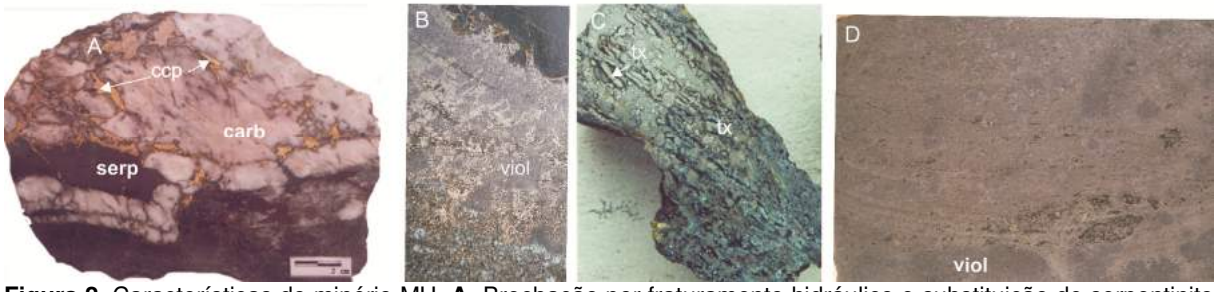


Figura 2. Características do minério MH. **A-** Brechação por fraturamento hidráulico e substituição de serpentinito (serp) por carbonatação (carb) e sulfetação (calcopirita). **B**- Substituição intensa de serpentinito com formação de agregados cristalinos de violarita (textura manchada). **C-** Substituição avançada de talco xisto encaixante e sulfetação (violaritizaço) coberto por sulfatos de níquel (supergêno). **D**-Fragmentos (restos) de serpentinitos encaixantes substituídos maciçamente por violaritas e piritas (hidrotermais). carb=carbonato;serp=serpentinito; ccp=calcopirita; pi=pirita; viol=violarita; MH=Minério maciço hidrotermal (modificado de Carvalho e Brenner, 2010).

3- Aspectos Geoquímicos e Mineralógicos do Minério "MH"

Os teores do minério MH são extremamente elevados, quando comparados com as outras classes de minérios da jazida conforme demonstrado na tabela 1. Apresentam em média valores de 9.1%para Ni, (podendo superar 14%), 0.71%Cu, 1650 ppm Co; 28.3%S; 0.35g/t Pt, podendo chegar a 5g/ton; e 4.4g/t Pd, podendo atingir até 40g/t. (Tab.1). Suas associações de minerais consistem de sulfetos, óxidos e silicatos. A fase sulfetada é composta em ordem decrescente por violaritas, piritas e calcopiritas, enquanto que a fase óxido é representada por magnetita. Acessoriamente ocorre uma ampla variedade de minerais de minério como bornita, nicolita, esfalerita, minerais da série cobaltita-gersdorffita e do grupo da platina (froodita, merenskyita, michenerita, irarsita, Pd-melonita, sperrylita alem de outras fases desconhecidas como Ir-Rh-As e Rh-As-S), e minerais da série linnaeita-polydymita, sigenita e carrollita. Adicionalmente desenvolvem sobre os minérios "MH" abundantes quantidades de sulfatos de níquel (Fig.2C) resultantes de alterações supérgena, caracterizados através de difrações de raio-X como retgersita, bieberita e níquel-hexaidrita. Os minerais de ganga são representados basicamente por carbonatos (siderita, dolomita, ankerita e calcita), serpentinas (antigoritas), cloritas e talco.

Tabela 1- Média dos teores das três classes de minérios no depósito de Fortaleza de Minas.

	Minerio vulcanogênico			Minerio remobilizado			Minério hidrotermal
	BR	MX	DS	BR2	SU	SC	MH
Ni	4.14	3.40	0.95	3,67	1.23	1.00	9.1-14
Cu	0.56	0.63	0.25	0,49	0.22	0.35	0.71
Co	873	724	261	781	308	239	1650
S	16.01	13.24	2.70	14,37	5.06	4.41	28.32
Pt	0.42	0.53	0.13	0,32	.23	0.11	0.35
Pd	0.69	0.74	0.24	0,49	.32	0.20	4.44-40
Au	0.14	0.14	0.08	0,09	0.09	0,08	-
PGE	1.25	1.41	0.45	0,90	0.64	0.39	4.79
Ni/Cu	8.90	6.45	5.42	9,22	7.83	4.52	21.16
S/Ni	3.86	3.93	2.89	3.87	3.99	4.37	3.24

*Obs. Valores de Ni, Cu, Co, S em %; Pt, Pd ,Au em g/t

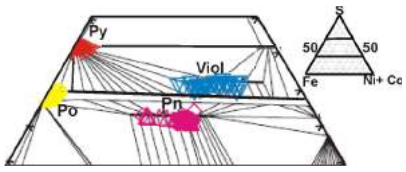


Figura 3- Composições químicas de violaritas (40*), piritas (39*), pentlanditas (75*) e pirrotita (103*) no minério MH obtida através de microssonda eletrônica). (Modificado de Almeida et al. 2007).* Nº de análises pontuais efetuadas.

A contemporaneidade na formação dessas associações minerais que formam o minério ”MH” caracteriza processos metamórficos na fácies xisto verdes com temperaturas inferiores 400ºC. A composição química das pentlanditas, violaritas, pirrotitas e piritas da classe do minério MH, encontram-se representadas na figura 3.

4-Considerações Finais.

Os processos geológicos ocorridos no âmbito de eventos orogenéticos recorrentes desde o Paleoproterozóico até o neoproterozóico modificaram os minérios formados no arqueano por segregação magmática no depósito de Fortaleza de Minas, que se reestruturou em três novas classes de minérios. Enquanto que as classes dos minérios vulcanogenicos e remobilizados tectonicamente correspondem a modificações tectono-metamórficos impostas ao minério primário, a classe de minérios maciços hidrotermais “MH” representa novos tipos de minérios geneticamente vinculados com a ação de soluções hidrotermais sobre ambas as classes de minérios. Sua localização em zonas de descontinuidades estruturais marcadas por fraturamento hidráulico, substituição, assimilação de minérios e encaixantes por novas fases de minerais de minérios e de ganga são compatíveis com atividades hidrotermais desenvolvidas em temperaturas ao redor de 400ºC. Estudos de Hudson e Donaldson (1984) demonstram que soluções hidrotermais progressivamente enriquecidas em voláteis, arsênio, telúrio, bismuto (afinidade por EGP), metais como Ni, Cu, Co, alem de outras espécies como HCO^{3-} CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, H_2S, SIO_3, e Cl, são coerentes para explicar a origem do novo minério maciço hidrotermal no depósito de Fortaleza de Minas.

5-Referências

1- ALMEIDA, C.M.; OLIVO, G.M.; CARVALHO, S.G. de. The Ni-Cu-PGE sulfide ores of the komatiite-hostet Fortaleza de Minas deposit, Brasil: evidence of hydrothermal remobilizations. *Canadian Mineralogist,* Ottawa, v. 45, n. 4, p. 751-773, Aug. 2007.

2- BRENNER, T.L. 2006. The Fortaleza de Minas Nikel, Copper and Platinoides Deposits: Oretypes, Tectonics and Vulcanological aspects. Tese de doutorado. UNESP, Rio Claro 102 p.

3- CARVALHO, S. G.; BRENNER, T. L. Depósito de Ni-Cu-Co-Au-EGP de Fortaleza de Minas, Minas Gerais. In: KUYUMJIAN, R.M. (Org.*). Modelos de depósitos de cobre do Brasil e sua resposta ao intemperismo.* Brasília: CPRM, 2010 p. 99-126.

4- HUDSON, D.R.; DONALDSON, M.J. Mineralogy of platinum group elements in the Kambalda nickel deposit, Western Australia. In: BUCHANA, D.L.; JONES, M.J. (Ed.).*Sulphide Deposits in Mafic and Ultramafic Rocks*. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1984. p. 55-61.

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO APLICADA AO ESTUDO GEOQUÍMICO DE ANFIBÓLIOS DOS ALBITITOS DA JAZIDA CACHOEIRA - PROVÍNCIA URANÍFERA DE L. REAL – BA

Sônia Pinto PRATES[1], José Marques CORREIA NEVES[2], Kazuo FUZIKAWA[3], Evando Carele de MATOS[3]

1- Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - pratess@cdtn.br; 2- nevesj@cdtn.br; 3- kazuo@cdtn.br;
3- Indústrias Nucleares do Brasil – carele@inb.gov.br

RESUMO

A Província Uranífera de Lagoa Real (PULR), localizada na região centro-sul do Estado da Bahia, constitui a melhor conhecida e, atualmente, a mais importante ocorrência de urânio no Brasil. A Jazida Cachoeira, ao norte da região, é a única jazida de urânio em fase de produção no Brasil e na América Latina, atualmente sendo lavrada a céu aberto. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar e caracterizar anfibólios de albititos mineralizados ou não em urânio, provenientes da Jazida Cachoeira, ao norte da PULR. A composição química do anfibólio não é necessariamente fixa, havendo a possibilidade de formação de soluções sólidas. Nesse contexto, é mostrado que a intensidade e, especialmente, o número das bandas de IV na região v(OH) pode servir como ferramenta para a identificação correta do mineral. A presença de Fe^{+2} e/ou Mg^{+2} nos sítios octaédricos M1 e M3 é mostrada no aspecto exibido pelo espectro IV. Dados por espectroscopia Raman ainda são necessários para o melhor entendimento da estrutura cristaloquímica dos minerais.

PALAVRAS CHAVE – Albititos, Anfibólio, Jazida Cachoeira, Espectroscopia no Infravermelho

ABSTRACT

The Lagoa Real uranium province (PULR), located in central-southern part of Bahia State, is presently by far the most important and best known uranium occurrence in Brazil. The Cachoeira open pit mine is located in the northern part of the province and is the sole uranium mine in production in Brazil and South America as well. Vibrational spectroscopy in the infrared region was used to identify and characterize amphiboles from albitites mineralized or not in uranium from Cachoeira Mine, north of PULR. The chemical composition of amphibole is not necessarily fixed due to the possibility to form solid solutions. In this context, it is shown that the intensity and especially the number of the IR bands in the v(OH) region could serve as a tool for the exact mineral identification. The presence of Fe^{+2} and/or Mg^{+2} in the octahedral site M1 and M2 is shown in the spectral view. Raman data are still needed to better understand the mineral structure.

KEYWORDS – Albitites, Amphibole, Cachoeira Mine, Infrared Spectroscopy

1. Introdução

Técnicas que utilizam a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho têm sido aplicadas ao estudo de minerais (Farmer, 1974; Hirschmugl, 2004; Makreski et al., 2006; Prates, 2008; 2009 dentre outros), visando à determinação de sua composição, o entendimento de sua cristaloquímica e também a ocorrência ou não de água nos minerais. Essa técnica analítica permite obter resultados confiáveis utilizando-se apenas pequenas quantidades de material (no máximo 10 mg).

Os anfibólios de albititos mineralizados e de albititos não mineralizados da Jazida Cachoeira foram estudados utilizando-se essas técnicas.

2. Localização e Contexto Geológico da Área de Estudo

A Província Uranífera de Lagoa Real está localizada na região centro-sul do Estado da Bahia (Figura 1), estando delimitada pelas coordenadas geográficas 42°09'- 42°23'W e 13°45'- 14°07'S. A Jazida Cachoeira localiza-se ao norte da área.

Os albititos, rochas portadoras da mineralização uranífera, são os principais litotipos encontrados na jazida e foram caracterizados por Geisel Sobrinho *et al.*, 1980, como rochas constituídas de plagioclásio (de composição albita a albita-oligoclásio), em porcentagem volumétrica estimada igual ou superior a 70%. Os principais minerais varietais são granada, piroxênio, biotita e anfibólio. Os minerais acessórios mais frequentes são titanita, apatita, zircão, allanita, magnetita e hematita. Carbonato e fluorita são também observados, além de epidoto.

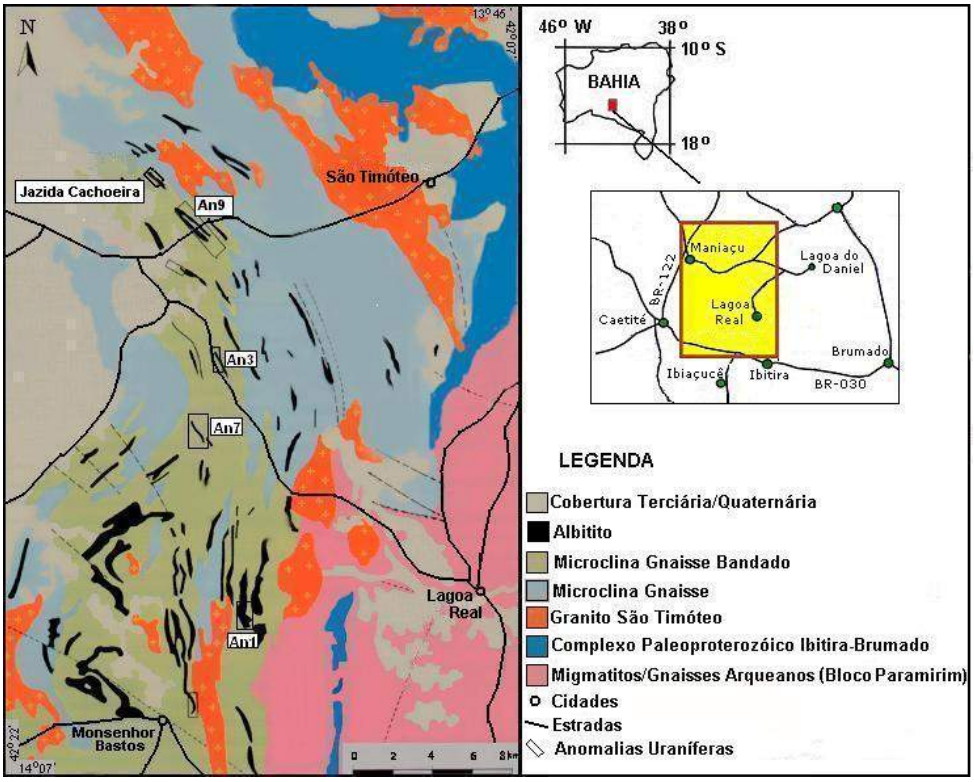


Figura 1- Mapa geológico da PULR (modificado de Chaves *et al.*, 2007).

3. Materiais e Métodos

As seguintes etapas foram seguidas: (a) trabalho de campo para coleta das amostras no corpo 3 da Jazida Cachoeira (20 amostras); (b) preparação de lâminas

delgadas polidas e estudo ao microscópio petrográfico (8 amostras); (c) separação mineralógica e magnética por líquidos pesados (bromofórmio) e separador magnético Franz (4 amostras); (d) as frações minerais obtidas foram manualmente separadas (cerca de 2 a 10 mg cada) utilizando-se esteromicroscópio e posteriormente foram misturadas com KBr (puro) sendo a mistura comprimida para produzir discos transparentes com aproximadamente 10 mm de diâmetro. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho do CDTN, utilizando-se aparelho BOMEN MB102, com detector DTGS no intervalo 4000-400 cm^{-1}. O software utilizado foi o BRGM/32.

4. Resultados e Discussões

A Figura 2 mostra os espectros no infravermelho obtidos para os cristais de anfibólio.

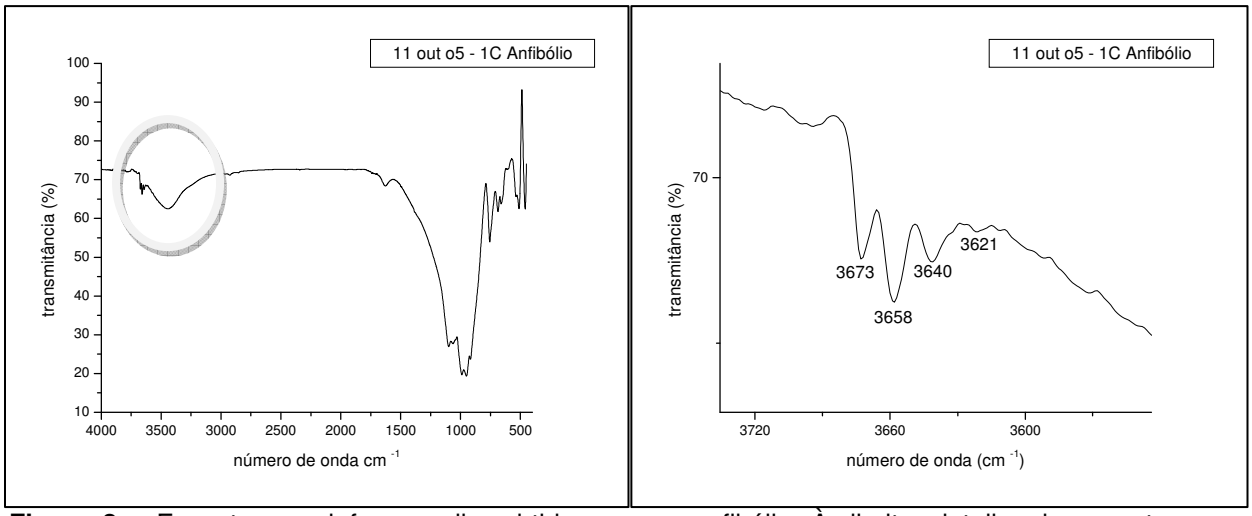


Figura 2 – Espectros no infravermelho obtidos para o anfibólio. À direita, detalhe do espectro na região 3800-3600 cm^{-1}.

A interpretação do espectro mostra a estrutura fina da vibração de estiramento da hidroxila estrutural em 3620 cm^{-1}, a ampla banda de estiramento O-H em 3400 cm^{-1} e as bandas de dobramento da água molecular adsorvida em 1620 cm^{-1} e a região de absorção pelo complexo aniônico poliédrico entre 1200 e 400 cm^{-1}.

As vibrações dos cátions intercalados entre os complexos aniônicos poliédricos têm sido pouco estudados porque ocorrem, principalmente, em torno de 400 cm^{-1}, que é o limite dos equipamentos de uso comum.

As vibrações de estiramento simétricas e assimétricas da água adsorvida dão lugar a bandas largas centradas em aproximadamente 3400 cm^{-1} comparadas com 3700 cm^{-1} na molécula livre. A diminuição da frequência reflete a formação de ligações de hidrogênio moderadamente fortes.

A partir dos valores obtidos no detalhe na região entre 3600 – 3700 cm^{-1} e da intensidade das 4 bandas observadas, é possível determinar não só o conteúdo de Fe^{2+} e Mg^{2+} nas posições cristaloquímicas M1 e M3 como também o grau de ordenamento desses cátions entre essas posições (Clark, 2004; Makreski *et al.*, 2006). A banda de absorção em 3673 cm^{-1} está relacionada à MgMgMg; a banda em 3658 cm^{-1} à $MgMgFe^{2+}$; a banda em 3640 cm^{-1} à $MgFe^{2+}Fe^{2+}$ e a banda de absorção em 3621 cm^{-1} está relacionada à $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$.

5. Conclusões

Os espectros obtidos na região de absorção OH mostram 4 bandas de absorção indicando a presença de Fe^{+2} e Mg^{+2} em quantidades aproximadamente semelhantes. Esses dados estão de acordo com os dados obtidos a partir de microssonda eletrônica (Prates, 2008), que indicam composição entre ferro-magnésio hornblenda e magnésio hastingsita para esses anfibólios.

A técnica analítica empregada permitiu obter resultados confiáveis utilizando-se apenas pequenas quantidades de material (no máximo 10 mg).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHAVES, A. O.; TUBRETT, .M.; RIOS, F. J.; OLIVEIRA, L. A. R.; ALVES. J. V.; FUZIKAWA, K.; CORREIA NEVES, J. M.; MATOS, E. C. DE; CHAVES, A. M. D. V.; PRATES, S. P. U-Pb ages related to uranium mineralization of Lagoa Real, Bahia – Brazil: tectonic implications, **Revista de Geologia**, Fortaleza, v. 20, nº 2, p. 141-156, 2007

CLARK, R. N. Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy. In: King, P. L., Ramsey, M. S. & Swayze, G. A. (ed.) **Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry, and Remote Sensing**. London, Ontario: Mineralogical Association of Canada, 2004. v. 33, p.17-55.

FARMER, V.C. (Ed.). **The infrared spectra of minerals**. London: The Mineralogical Society of America, monograph 4, 1974.

GEISEL SOBRINHO, E.; RAPOSO, C.; ALVES, J. V.; BRITO, W. DE; VASCONCELOS, T. G. O distrito uranífero de Lagoa Real, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 31, Balneário de Camboriú, 1980, **Anais**... São Paulo: SBG, 1980. v.3, p.1499-1512.

HIRSCHMUGL, C. An Introduction to Infrared Spectroscopy for Geochemistry and Remote Sensing. In: King, P. L., Ramsey, M. S. & Swayze, G. A. (ed.) **Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry, and Remote Sensing.** London, Ontario: Mineralogical Association of Canada, 2004. v. 33, p.1-16.

MAKRESKI, P.; JOVANOVSKI, G.; GAJOVIC, A. Minerals from Macedonia: XVII. Vibrational Spectra of some commom appearing Amphiboles, **Vibrational Spectroscopy**, v.40, p. 98-109, 2006.

PRATES, S. P. **Significado Metalogenético da Mineralogia dos Albititos da Jazida Cachoeira (Província Uranífera de Lagoa Real)**. 2008. 128p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2008

PRATES, S. P. Espectroscopia no infravermelho aplicada ao estudo geoquímico de granadas de albititos da Jazida Cachoeira, Província Uranífera de Lagoa Real, Ba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 12, Ouro Preto, 2009. **Anais**...Ouro Preto, 2009. CD-ROM.

ESTUDO DAS INCLUSÕES E A CRONOLOGIA GENÉTICA DO QUARTZO TRICOLOR DE SÃO GERALDO DO ARAGUAIA/PA.

Taylor A. COLLYER[1], Basile KOTSCHOUBEY[2], Yuri E. S. NASCIMENTO[2].
(1) Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA) – tayloraraujocollyer@yahoo.com.br; (2) Universidade Federal do Pará – basile@ufpa.br; yuriewerton@hotmail.com.

RESUMO
Em São Geraldo do Araguaia, na porção setentrional do Cinturão Araguaia, veios com quartzo tricolor, de caráter pegmatítico/hidrotermal, foram investigados em detalhe. O quartzo tricolor tem forma de cristais zonados, localizados nas porções mais internas de veios de quartzo alojados em metarcósios e metarenitos da Formação Pequizeiro. Inclusões de rutilo vermelho, pirita e melanterita conferem à extremidade dos cristais uma coloração vermelha clara a marrom amarelada. O estudo por MEV mostrou inclusões de torita e mercúrio metálico na porção basal; pirita, cinábrio e zircão na porção intermediária; e pirita, melanterita, anidrita e barita na extremidade dos cristais. A gênese desses veios estaria relacionada à evolução do magmatismo regional, com participação da fase final do metamorfismo e de águas meteóricas na formação das porções superiores dos cristais de quartzo tricolor. Os sistemas de veios resultaram de movimentos distensivos e do hidrotermalismo no final da estruturação do Cinturão Araguaia, pós-metamorfismo regional e granitogênese. Independente da natureza do sistema aquoso, os fluidos geradores do quartzo apresentaram inicialmente alta salinidade e temperatura média a elevada, seguida da forte diminuição da salinidade e da temperatura (abaixo de 200ºC), devido a participação crescente de águas meteóricas.
Palavras-chave: mineralogia, inclusões, metalogênese, hidrotermalismo.

ABSTRACT
In the northern of the Araguaia belt, pegmatitic and hydrothermal three colored quartz veins, occurs as zoned crystals in the inner parts of these veins. Inclusions of rutile, hematite, pyrite, anhydrite, barite and melanterite in the upper parts of the quartz crystals give them the reddish colors. The MEV study showed thorite and mercury in the basal portion; pyrite, cinnabar, and zircon in the intermediate portion. The origin of these veins may be related to the regional magmatism in the Araguaia belt, but a possible influence of the final phases of the regional metamorphism and meteoric water. The origin the quartz veins systems are related to extensional tectonic and the late stages of structural development of the Araguaia belt, following the regional metamorphism and the contribution of meteoric waters.
Keywords: mineralogy, inclusions,hydrothermalism.

1. Introdução

No município de São Geraldo do Araguaia, sudeste do Pará, veios com cristais de quartzo tricolor nas porções mais internas encontram-se alojados em metarcósios e metarenitos da Formação Pequizeiro, do Grupo Tocantins. Têm espessura de até 2,5 m, e a ocorrência mais representativa encontra-se no local denominado Garimpo da Figura, a 45 km a noroeste de São Geraldo do Araguaia.

2. O Veio de Quartzo Tricolor

É um veio de direção geral N15ºW, 2,5 m de espessura, exposto numa extensão de quase 50 m ao longo do *"strike"*. Exibe zoneamento e simetria razoavelmente definidos a irregulares. As bordas do veio têm aproximadamente 20 cm de espessura e são constituídas essencialmente por quartzo acinzentado, bastante fraturado, contendo próximo ao contato com a rocha encaixante, inclusões centimétricas desta última. Localmente, as bordas são formadas por cristais de quartzo prismáticos de até 8 cm de comprimento, e as porções intermediárias alcançam 40 cm de espessura em camadas centimétricas, descontínuas,

ligeiramente onduladas e fortemente zonadas de quartzo envolvidas em matriz argilosa de caulinita, hidróxido de ferro e diminutos cristais de quartzo e drusas decimétricas. A parte mais interna do veio tem entre 1,00 e 1,30 m de espessura, é essencialmente composta de caulinita, goethita, fragmentos milimétricos de quartzo e diminutos cristais de hematita e de rutilo. Os cristais de quartzo tricolor encontram-se nessa última zona, na forma de drusas de 2 a 50cm, em cristais prismáticos de até 6 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. As faces dos prismas mostram estrias perpendiculares ao eixo C e as terminações exibem formas romboédricas positivas. A base dos cristais, transparente a translúcida, exibe colorações lilás e amarela, onde os três romboedros maiores apresentam a cor lilás e os três menores a cor amarela. A alternância de finas bandas vermelhas translúcidas com bandas de ametrino ou de quartzo fumê, perpendiculares ao eixo C, confere ao cristal um zoneamento marcante. A extremidade dos cristais é translúcida a opaca, com tonalidades de vermelho.

3. Estudo das Inclusões

Ao microscópio óptico destacam-se cristais aciculares, maclados, de rutilo e minerais opacos na zona de transição entre o quartzo vermelho e o quartzo bicolor. A difratometria de raios X do quartzo tricolor não detectou outra fase mineral além de quartzo, já a análise química das porções basal, intermediária e da extremidade vermelha revelou teores elevados de Al, Fe, Na_20, Ca0, Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5 e K_2O, na extremidade do cristal em relação às demais zonas, fato confirmado pela fluorescência de raios X. O tratamento térmico desse quartzo revelou que a cor lilás da porção basal muda para amarela entre 496 e 498ºC e a tonalidade amarelada das extremidades desaparece a 300ºC. O estudo das inclusões sólidas (IS) foi realizado no microscópio de imersão e MEV, em seções paralelas e perpendiculares ao eixo C dos cristais de quartzo da borda do veio e do quartzo tricolor. Na Zona de Borda, foram encontrados agregados de cristais cúbicos de pirita, agulhas ou cristais geminados de rutilo, cristais prismáticos, ligeiramente arredondados de zircão e cristais pseudo-hexagonais de hematita especular. Em geral têm tamanho de até 10 µm, distribuem-se de forma irregular ou formando agrupamentos. Na Porção Basal do Quartzo Tricolor, têm-se cristais negativos de forma irregular a geométrica, alinhados paralelamente ao eixo C do quartzo hospedeiro, mercúrio em estado livre formando agrupamentos de gotículas e cristais agrupados ou dispersos de torita em formas euédricas tetragonais a irregulares. Na Zona Intermediária, as IS agrupam-se formando nuvens, conferindo ao quartzo um zoneamento marcante, com alternância de zonas coloridas e zonas hialinas. Nas porções coloridas têm-se cristais negativos e cristais cúbicos de pirita alinhados ao longo do eixo C e diminutas inclusões de cinábrio dispersas ou formando nuvens, no contato das zonas basal e intermediária. A pirita tem no seu entorno sulfato de ferro, de cálcio e de

bário, além de zircão sob a forma de "franja" de cor clara, formando contornos geométricos quadráticos e/ou piramidais em finas camadas de sobrecrescimento epitataxial. Na extremidade do cristal, rutilo de cor vermelha a amarela, com forma acicular ou geminada em "joelho" ou "ponta de lança", concentra-se em zonas que se alternam com quartzo hialino em um padrão regular de microzoneamento, outras IS comuns nessa parte dos cristais e nas porções coloridas da zona intermediária, consistem em sulfeto de ferro, sulfatos de ferro hidratado, de cálcio, de bário e de sódio hidratado, na forma de agregados irregulares e distribuídos ao longo do eixo C do cristal hospedeiro. O estudo de inclusões flúidas-IF bifásicas primárias (l g) no quartzo das bordas do veio, identificou fluidos do sistema H_2O-$CaCl_2$-NaCl com salinidade elevada de 20,60 a > 23,18% em peso de NaCl e temperatura mínima de aprisionamento entre 488 e 492°C. No quartzo hialino das zonas externas, fluidos dos sistemas H_2O-$CaCl_2$-NaCl e H_2O-$FeCl_2$-NaCl têm salinidade de 13,83 a > 23,18% em peso de NaCl e temperatura mínima de aprisionamento maior que 485°C. Na parte basal dos cristais de quartzo tricolor os fluidos do sistema H_2O-$FeCl_2$-NaCl revelaram salinidade entre 11,34 e 12,39% em peso de NaCl e temperatura mínima de aprisionamento entre 272 e 305ºC. Na extremidade avermelhada os mesmos fluidos apresentam salinidade menor (de 8,65 a 10,10% em peso de NaCl) e temperatura mínima de aprisionamento entre 267 e 299,5°C.

5. Gênese do Quartzo Tricolor

Na base dos cristais de cores lilás e amarela, traços de Na, K, Al e Fe sugerem condições de crescimento cristalino semelhantes às do ametrino descrito por Collyer *et al*. (1994), quanto à incorporação de elementos cromóforos ao longo do eixo C dos cristais, à velocidade crítica de crescimento e à compensação de cargas por Na e K. A concentração de ferro ferroso, da ordem de 0,24%, é suficiente para a geração de centros de cor, condicionados a um conteúdo mínimo de 0,01% (Balitsky & Balitskaya,1986). A cristalização da zona do ametrino entre 485 e 500ºC, corresponde às temperaturas de crepitação das IF e máxima de mudança da coloração lilás para a amarela, respectivamente, devido à oxidação de Fe^{++} para Fe^{+++}, intervalo confirmado pela pressão mínima de aprisionamento dos fluidos de 650 bars, estimada para as IF dessa zona. Inclusões de mercúrio metálico indicam temperatura maior que 344ºC, quando o cinábrio transforma-se em metacinábrio, e em mercúrio metálico até 385ºC (Barnes, 1979). A torita presente é singenética com o quartzo hospedeiro, pois entre 400 e 500ºC em soluções halogenadas, o tório apresenta mobilidade na forma iônica, precipitando torita (McMillan, 1982; Roth & Poty, 1985; Biondi, 1986). Ocorrem fluidos H_2O-$CaCl_2$-NaCl na zona de borda do veio e na parte basal do quartzo tricolor, além de H_2O-$FeCl_2$-NaCl nessa última zona, com a salinidade dos fluidos diminuindo fortemente com a temperatura mínima de aprisionamento dos fluidos. Os cristais

negativos alongados e orientados com o eixo C do cristal têm velocidade crítica de crescimento na porção basal dos cristais de quartzo tricolor, favorecendo ao fenômeno óptico de dicromatismo (Gübelin, 1969; Balitsky & Balitskaya, 1986). Na porção vermelha da zona intermediária e na extremidade dos cristais de quartzo tricolor, as inclusões de cinábrio sugerem um aumento da fugacidade do S_2 e/ou uma diminuição da temperatura dos fluidos em relação aos que geraram a zona basal (Barnes, 1979). Os cristais cúbicos de pirita alteram-se em sulfato de ferro hidratado, sulfatos de cálcio, bário e sódio hidratado. Segundo Strong et al. (1973), Fleischer (1975) e Barnes (1979) melanterita, anidrita, barita e mirabilita podem ser geradas por oxidação da pirita, com o aumento da fugacidade do O_2 e do pH, temperaturas de aprisionamento dos fluidos (125 a 300°C) e os fluidos ricos em cloretos de Ca, Ba e Na. A delgada zona de sobrecrescimento de zircão na parte mais interna da zona intermediária, também é coerente com o ambiente hidrotermal. Assim, considera-se uma evolução polifásica do hidrotermalismo e sobrecrescimentos sucessivos de diferentes variedades de quartzo, de acordo com as condições físico-químicas do meio, onde as bordas do veio foram geradas em condições de alta temperatura por fluidos de alta salinidade enriquecidos em Ca e Na, de origem predominantemente magmática e pouca contribuição do metamorfismo regional, sem sinal de magmatismo granítico regional. O hidrotermalismo formou as camadas quartzosas mais internas de quartzo hialino/translúcido em condições oxidantes, salinidade mais baixa, participação significativa de águas meteóricas e presença de Fe nos fluidos, explicando a abundância de especularita nesta zona. Os teores de Na, K, Al e Fe na porção basal dos cristais confirmam as condições favoráveis para a formação do ametrino, incorporando os elementos cromóforos ao longo do eixo C dos cristais e compensando as cargas com Na e K, com concentração de ferro de 0,24%, suficiente para a geração de centros de cor.

6. Referências Bibliográficas

COLLYER, T.A.; SCHWARZ, D.; FUZIKAWA, K. 1994**.** Das Ametrin-Vorkommen von Anay, Santa Cruz, Bolivien. **Dt. Gemmol Ges. Stuttgart**. 43 (3/4): 117 - 126.

BALITSKY, V.S. & BALITSKAYA, O. 1986. The amethyst - citrine dichromatism in quartz and its origin. **Phys. Chem. Minerals**, 13: 415-421.

BARNES, H.L. 1979. **Geochemistry of hydrothermal ore deposits**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons. 798 p.

BIONDI, J.C. 1986. **Depósitos de minerais metálicos de filiação magmática**. São Paulo, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. 662 p.

Mc MILLAN, W.J. 1982. The behaviour of U, Th and other trace elements during evolution of the Guichon Creek batholith. British Columbia. Geological Survey of Canada. Paper 81-23, p. 9-53, 1992.

ROTH, E & POTY, B. 1985. **Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels - applications**. Paris, Commissariat à L'énergie Atomique. Paul Bonnet. p. 127-134.

GÜBELIN, E.J. 1969. On the nature of mineral inclusions in gemstones. **J. Gemm.,** 11(5): 149-92.

FLEISCHER, M**.** 1975. **Glossary of Mineral Species**. Maryland, U. S. Geological Survey. 145 p.

STRONG, P.M.; MATEOS, J.P.; CAMPOMANES, P.G.B.1973. **Mineralogia Descriptiva**. Madri, Consejo Superior de Investigaciones Cientifices. Tono I, 371 p.

Comparação geoquímica entre Grandes Províncias Ígneas com base na metalogenia de Cu-Ni e PGE

Ariel Rocha GOULART[1], João Carlos OLIVEIRA[1], Mauro Daniel Rodrigues BRUNO[1], Pâmela Silveira COSTA[2], Wilson WILDNER[3]

1– Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) – ariel.goulart@gmail.com; jcoj42@hotmail.com; – danielr.bruno@hotmail.com; 2– Universidade Federal de Pelotas (Ufpel) – pamela.scosta@hotmail.com; 3– Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Porto Alegre, RS/Brasil – wilson.wildner@cprm.gov.br

Resumo

Publicações técnico-científicas relacionadas ao estudo geoquímico de Grandes Províncias Ígneas (LIPs) são muito abundantes na literatura internacional, mostrando o quanto é importante este tipo de estudo. Os objetivos deste trabalho são realizar uma comparação de análises geoquímicas com ênfase na metalogenia de Cu-Ni e PGE relacionados à LIPs, utilizando como referencial o vulcanismo nos *Traps* Siberianos, por se tratar, entre as LIPs estudadas, o vulcanismo com maiores teores de mineralização destes elementos. Os objetivos propostos foram alcançados mediante um sistemático e criterioso levantamento de dados baseados nos trabalhos realizados na Província Serra Geral (Brasil), no *Traps* Siberianos (Rússia), na Província Ígnea Etendeka (Namíbia), na Província Vulcânica de Deccan (Índia), no Grupo de Basaltos Columbia River (EUA), e na Província Vulcânica Karoo (sul da África e leste da Antártida). A partir destes dados foram confeccionados diagramas do tipo Harker para elementos maiores, menores, traços e de contaminação crustal. Os diagramas do tipo Harker para Cu, Ni e Cr demonstram certa tendência de enriquecimento destes elementos conforme o aumento dos teores de Mg# no sistema. Todos demonstram um enriquecimento nos *Traps* Siberianos em relação às outras LIP's estudadas. Os diagramas para PGE (Pt, Pd e Pt+Pd) x Mg# também demonstram valores exponecialmente maiores destes elementos nos *Traps* Siberianos em relação à Província Serra Geral. A avaliação da forma como a contaminação crustal afetou estes magmatismos é um fator importante para considerar quando confrontamos o potencial desses corpos aos hospedeiros de minério de Cu-Ni e PGE's. Os diagramas de Gd/Yb x La/Sm e Ti/Y x Zr/Y sintetizam claramente as amostras com maiores teores de contaminação crustal, justificando os altos teores de Cu, Ni, Cr e PGE nos diagramas anteriores.

Palavras-chave: Geoquímica, Grandes Províncias Ígneas, LIPs, Metalogenia.

Abstract

Scientific technical literature related to geochemical study of Large Igneous Provinces (LIPs) are very abundant in the international literature, showing how important is such studies. Our objectives are to conduct a comparison geochemical throught analysis with metallogenic emphasis on Cu-Ni and PGE-related LIPs, using as reference the Siberian Traps volcanism, due to the fact it is among the LIPs studied the volcanism with higher levels of mineralization on these elements. The proposed objectives were achieved through a systematic and careful collection of data based on studies realized in the Serra Geral Province (Brazil) in the Siberian Traps (Russia), in Etendeka Igneous Province (Namibia), Deccan Volcanic Province (India), in Columbia River Basalts Group (USA), and Karoo Volcanic Province (southern Africa and east Antarctica). Throught these results, by Harker diagrams, were analyzed major, minor, trace and crustal elements contamination. Harker-type diagrams for Cu, Ni and Cr show a slight trend towards enrichment of such elements as the increased levels of Mg # in the system. All show enrichment in the Siberian Traps in relation to other LIP's studied. The diagrams for PGE (Pt, Pd and Pt + Pd) x Mg # values also show exponentially increse of those elements in the Siberian Traps province in relation to the Serra Geral. The assessment of how the contamination has affected this crustal magmatism is an important fact to consider when confronting the potential of these bodies to host ore Cu-Ni and PGE's. The diagrams of Gd / Yb x La / Sm and Ti / Zr x Y / Y clearly synthesize the samples with higher concentrations of crustal contamination, justifying the high levels of Cu, Ni, Cr and PGE in the above diagrams.

Keywords: Geochemistry, Large Igneous Provinces, LIPs, Metallogenic.

1. Introdução

Grandes Províncias Ígneas – *LIPs (Large Igneous Provinces)* são definidas como um emplaçamento crustal maciço de rochas de composição básica, sendo intrusivas e extrusivas ricas em Fe e Mg. São geradas pela ascensão de uma pluma mantélica e caracterizadas pela geração de grandes volumes de magmas básicos e ultra-básicos.

Os objetivos deste trabalho são realizar uma comparação de análises geoquímicas com ênfase na metalogenia de Cu-Ni e PGE relacionadas a Grandes Províncias Ígneas (LIPs), utilizando como referencial o vulcanismo nos *Traps* Siberianos, por se tratarem, entre as LIPs estudadas, o vulcanismo com maiores teores de mineralização destes elementos.

Os objetivos propostos foram alcançados mediante um sistemático e criterioso levantamento de dados baseados nos trabalhos realizados por Melfi *et al.* (1988), na Província Serra Geral - Brasil, Arndt *et al.* (2003), nos *Traps* Siberianos - Rússia, March & Milner (2007) e Ewart *et al.* (2004), na Província Ígnea Etendeka - Namíbia, Talusani (2010), na Província Vulcânica de Deccan - Índia, Kuehn (1995), no Grupo de Basaltos Columbia River - EUA, Melluso *et al.* (2008) e Luttinen *et al.* (2010) (na Província Vulcânica Karoo, situada no sul da África, leste da Antártida, sudeste da Austrália e Nova Zelândia), conforme mostrado na figura 1.

2. Geologia

As LIP's estudadas neste trabalho foram depositadas entre 250 Ma e 16 Ma, apresentando características bimodais e recobrindo uma área total de quase 7.000.000 km^2.

O Magmatismo Serra Geral recobre 1.200.000 km² da Bacia do Paraná (Melfi *et al*, 1988) com espessura máxima em torno de 1720m no depocentro da bacia. Apresenta características bimodais, estando constituído por basaltos, basalto andesitos, riolitos e riodacitos de filiação toleítica, depositadas entre 138 e 128 Ma.

3. Materiais e Métodos

Para a confecção deste trabalho foram utilizados dados geoquímicos provenientes de diversos trabalhos publicados sobre LIPs.

A partir destes dados foram confeccionados diagramas do tipo Harker para elementos maiores, menores, traços e de contaminação crustal e fracionamento magmático utilizando como ferramenta o *software Microsoft Excel* 2003.

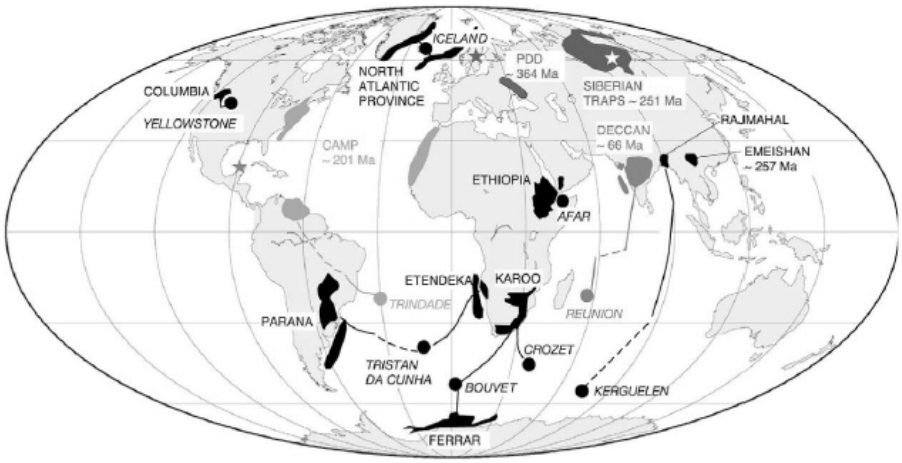


Figura 1 – Localização de ocorrências de LIPs no globo terrestre. Adaptado de Renner (2010).

4. Resultados

Os diagramas do tipo Harker para Cu, Ni e Cr demonstram uma certa tendência de enriquecimento destes elementos conforme o aumento dos teores de Mg# no sistema. Todos demonstram um enriquecimento destes elementos nos *Traps* Siberianos em relação às outras Províncias Ígneas estudadas. Os diagramas para PGE (Pt, Pd e Pt+Pd) x Mg# também demonstram valores exponencialmente maiores destes elementos nos *Traps* Siberianos em relação à Província Serra Geral, conforme indicado na figura 2.

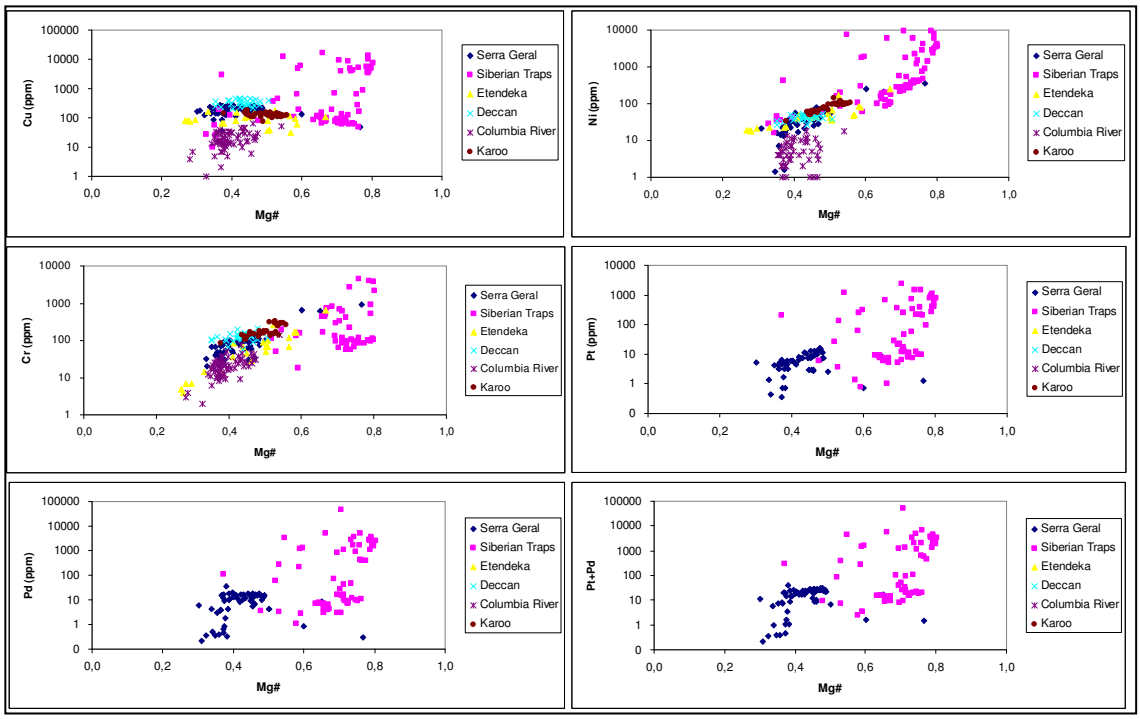


Figura 2 – Diagramas do tipo Harker para Cu, Ni, Cr e PGE (Pt, Pd e Pt+Pd) x Mg#. Fonte: Romanini & Albuquerque (2000).

A avaliação da forma como a contaminação crustal afetou estes magmatismos é um fator importante para considerar quando confrontamos o potencial desses corpos aos hospedeiros de minério de Cu-Ni e EGP's. Os diagramas de Gd/Yb x La/Sm e Ti/Y x Zr/Y, mostrados na figura 3, sintetizam claramente as amostras com maiores teores de contaminação crustal, representadas pela área destacada, justificando os altos teores mostrados na figura 2.

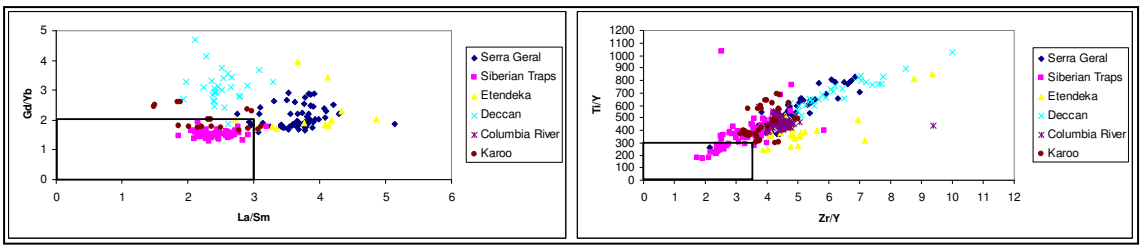


Figura 3 – Diagramas de contaminação crustal destacando as amostras mais contaminadas como as com maiores teores de Cu, Ni, Cr e PGE. Fonte: Romanini & Albuquerque (2000).

5. Referências Bibliográficas

Arndt, N.T.; Czamanske, G..K.; Walker, R.J.; Chauvel, C. & Fedorenko, V.A. 2003. Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE sulfide deposits. *Economic Geology*. v. 98, pp. 495-515.

Ewart, A.; Marsh, J.S.; Milner, S.C.; Duncan, A.R.; Kamber, B.S. & Armstrong, R.A. 2004. Petrology and geochemistry of Early Cretaceous bimodal continental flood volcanism of NW Etendeka, Namibia. Part I: Introduction, mafic lavas and re-evaluation of mantle source components. *Journal of Petrology*, v. 45 (1). pp. 59-105.

Kuehn, S.C. 1995. The Olympic-Wallowa Lineament, Hite fault system, and Columbia River Basalt Group stratigraphy in Northeast Umatilla County, Oregon: Pullman, Washington, Washington State University, *unpublished M.S. thesis*. pp. 170, 4 pls. Disponível em: http://academics.concord.edu/sckuehn/msthesis/

Melfi, A. J.; Enzo, M. & Nardi, A. J. R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná basin – An introduction. In: Enzo M. Piccirillo; Adolpho José Melfi (Org.). The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin. São Paulo: IAG-USP. v. 1, pp. 01-13.

Luttinen, A.V.; Leat, P.T. & Furnes, H. 2010. Björnnutane and Sembberget basalt lavas and the geochemical provinciality of Karoo magmatism in western Dronning Maud Land, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 198 (1). pp. 1-18.

Marsh, J.S. & Milner, S.C. 2007. Stratigraphic correlation of the Awahab and Tafelberg Formations, Etendeka Group, Namibia, and the location of an eruptive vent for flood basalt volcanism. *Journal of African Earth Science*, v. 48, pp. 329-340.

Melluso, L.; Cucciniello, C.; Petrone, C. M.; Lustrino, M.; Morra, V.; Tiepolo, M. & Vasconcelos, L. 2008. Petrology of Karoo volcanic rocks in the sourther Lebombo Monocline, Mozambique. *Journal of African Earth Sciences*, v. 52 (4-5). pp. 139-151.

Renner, L. C. 2010. Geoquímica de sills basálticos da Formação Serra Geral, sul do Brasil, com base em rocha total e micro-análise de minerais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Tese de Doutorado. Porto Alegre.

Romanini, S. J. & Albuquerque, L. F. F. 2000. Aspectos geológicos, geoquímicos e potencialidade em depósitos de Ni-Cu-EGP do magmatismo da Bacia do Paraná. In: Projeto Platina e Associados. CPRM – Superintendência Regional de Porto Alegre. v. 2.

Talusani, R.V.R. 2010. Bimodal tholeiitic and mildly alkalic basalts from Bhir area, central Deccan Volcanic Province, India: Geochemistry and petrogenesis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research,* v. 189 (3-4). pp. 278-290.

DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE DOS ETR NO PERFIL BAUXÍTICO DERIVADO DE ANORTOSITO, BARRO ALTO (GO)

Wagner M. dos SANTOS[1], Edi M. GUIMARÃES[1], Claudinei G. OLIVEIRA[1]

Universidade de Brasília (UnB) – lusageo@yahoo.com.br, rxedi@unb.br

ABSTRACT

Geochemical studies carried out on the bauxitic profile derived from anorthosite, Barro Alto, Goiás, in order to understand the processes related to the mobility of REE in intense weathering environments, show a significant loss, about 90% of the REE originally contained in the rock in early stages of the bauxitization process. However, the results show a clear difference in REE distribution, mobility and fractionation among bauxite and clay materials. Data analysis suggests that the susceptibility of primary minerals and pH conditions are the main factors which control the behavior of REE in the profile.

Keywords: REE, weathering, bauxite, geochemistry

RESUMO

Estudos geoquímicos realizados no perfil bauxítico derivado de anortosito, em Barro Alto, Goiás, com o objetivo de compreender os processos inerentes à mobilidade dos ETR em ambientes sujeitos à intensa alteração intempérica, evidenciam uma perda significativa, cerca de 90%, dos ETR contidos originalmente na rocha-mãe nos estágios iniciais do processo de bauxitização. Entretanto, os resultados obtidos mostram uma nítida diferença na distribuição, fracionamento e mobilidade dos ETR entre os materiais bauxíticos e argilosos. A análise dos dados sugere que a susceptibilidade dos minerais primários e as condições de pH são os principais fatores que controlam o comportamento dos ETR no perfil.

Palavras-chave: ETR, intemperismo, bauxita, geoquímica

1. Introdução

O intemperismo sobre o anortosito do Complexo Máfico-Ultramáfico de Barro Alto gerou o primeiro depósito de bauxita economicamente viável na região centro-oeste do Brasil. Com teores médios acima de 50% de Al_2O_3 aproveitável e reserva estimada em 100 milhões de toneladas, a jazida está situada no município de Barro Alto. Com o objetivo de conhecer o comportamento dos ETR durante a alteração do anortosito, 24 amostras, compreendendo rocha-mãe, bauxita e argila, foram analisadas pelo Laboratório ACME/Canadá. Os ETR foram determinados no ICP-MS, após a fusão das amostras por metaborato/tetraborato de lítio e digestão em ácido nítrico. Em rochas básicas intemperizadas, a maioria dos ETR está associada a minerais acessórios resistentes à alteração química, sendo por isto tradicionalmente considerados como relativamente imóveis. Entretanto, evidências da mobilização sob condições supergênicas incluem a liberação por dissolução dos minerais acessórios primários, o fracionamento dos ETR leves e pesados, bem como sua redistribuição no perfil de alteração (Duddy, 1980).

2. Bauxitização do Anortosito

Condições litológicas, climáticas, topográficas e de drenagem, extremamente favoráveis levaram ao desenvolvimento do expressivo depósito bauxítico. A bauxitização

intensa, diretamente desenvolvida sobre a rocha-mãe, originou diferentes fácies: 1) bauxita porosa (FBP), considerada isalterítica, já que preserva estruturas e texturas do anortosito; 2) bauxita maciça (FBM), em contato difuso com a bauxita porosa; 3) bauxita coluvionar (FBC), que consiste de fragmentos e pseudo-concreções ou blocos com esfoliação esferoidal tendo núcleo de anortosito; 4) bauxita e argila (FAB), que são massas irregulares e friáveis de gibbsita e caulinita, dispersas no perfil de intemperismo; 5) argila caulinítica (FAC) como porções milimétricas a centimétricas associadas ao anortosito..

3. Evolução Mineralógica

O minério se forma a partir da alteração do anortosito, composto predominantemente por plagioclásio cálcico (labradorita), e subordinadamente por piroxênio, granada, escapolita, além de traços de minerais opacos (ilmenita, magnetita e espinélio). A preservação na FBP da trama primária do anortosito indica a dissolução total do plagioclásio cálcico e dos minerais máficos concomitante com a rápida cristalização de fases secundárias que são acumulações relativas e absolutas de gibbsita e goethita. A alteração da granada gera películas ferruginosas nas fissuras e nos contatos entre os cristais, gerando “pseudomorfos”, constituídos por gibbsita. A remobilização de alumínio em uma segunda fase de bauxitização é indicada pela textura microcristalina da gibbsita que, preenchendo poros e fraturas da bauxita primária, dá origem à FBM, A caulinita (FAC) como alteração do plagioclásio tem ocorrência restrita sob forma de massas milimétricas difusas. O maior volume de caulinita é associada à gibbsita (FAB), exibindo feições de substituição da bauxita, sugestivas de ressilicificação. Além de gibbsita, caulinita e goethita são identificados por DRX outros minerais neoformados, como o anatásio, boehmita, diásporo e hematita. Notáveis cristais centimétricos de coríndon, de origem supergênica, ocorrem envoltos por halo ferruginoso.

4. Evolução Geoquímica

Tratamentos estatísticos dos dados de análises químicas dos elementos maiores, traços e ETR e cálculos isovolumétricos mostram diferentes tendências durante o processo de bauxitização. A alteração intempérica do anortosito provocou a concentração residual de Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2; a perda de SiO_2 intensa nas fácies bauxíticas e moderada nas fácies argilosas; perda muito expressiva dos álcalis, desde os estágios iniciais da alteração, em ambos os materiais, bauxítico e argiloso.

4.1. Distribuição e fracionamento dos ETR Em geral, o conteúdo de ETR nos anortositos é muito baixo, variando de 1.7 a 148 ppm (Cullers & Graf, 1984). No anortosito de Barro Alto, a média de ΣETR é de 35.7 ppm, sendo que cerca de 74% são ETR leves. A concentração dos ETR nas diferentes fácies de alteração é extremamente baixa, próxima dos valores médios crustais (Henderson, 1984). A Tabela 1 e a figura 1 – padrão dos ETR normalizado,

em relação ao condrito (Taylor & Maclann, 1985) – mostram a distribuição destes elementos nas diversas fácies do depósito. A dissolução dos minerais primários levou ao empobrecimento em ETR, evidenciado pela caulinita de alteração do plagioclásio (FAC). Embora depletada, acompanha a curva do anortosito, mesmo no valor mais baixo de Ce, diferindo apenas no leve enriquecimento em Lu. A FBP isalterítica sofreu uma forte remoção dos ETR, com menor proporção dos ETR pesados e de Ce. A perda um pouco menor deste elemento pode ser atribuída à dissolução incompleta da granada ou de minerais titaníferos que o contêm. A FBM é ainda mais depletada, incluindo-se o Ce, o que concorda com ausência de remanescentes da rocha-mãe. Por ser mais enriquecida em ETR, a FBC, tem a curva discrepante das demais fácies bauxíticas, contendo também mais Ce e La que a rocha-mãe. Com exceção desses elementos na bauxita coluvionar, a FAB é mais enriquecida em ETR que os demais níveis de alteração e que a própria rocha-mãe em Ce, Er, Tm, Yb e Lu. Em todas as fácies bauxíticas o conteúdo de ETR leves é maior que o de ETR pesados, como mostrado pelos baixos valores das razões $(La/Sm)_N$. A mobilização e redistribuição significativa de ETR no manto intempérico ocorreu em proporções diferentes para cada um desses elementos.

5. Considerações Finais

As diferentes fácies de alteração indica a gênese complexa e polifásica da jazida de bauxita de Barro Alto. Os ETR permanecem no perfil associados a minerais resistatos (ex. ilmenita, espinélios) ou são incorporados a minerais neoformados (caulinita, anatásio, goethita). No perfil de intemperismo, as fácies bauxíticas são mais depletadas que as argilosas, já que os ETR acompanham a mobilização da sílica. As feições de ressilicificação da bauxita observadas na FAB estão de acordo com o enriquecimento em ETR que ocorre com o aporte de sílica.

Referências Bibliográficas

CULLERS, R.L. & GRAF J.L. (1984). Rare earth elements in ignous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks – ore petrogenesis. In: *Rare Earth Element Geoquemistry*. (ed. P. Henderson), pp. 237-275. Elsevier, Amsterdam.

DUDDY, I.R. (1980). Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*. 30, 363-381.

HENDERSON, P. (1984). General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: *Rare Earth Element Geoquemistry*. (ed. P. Henderson), pp. 1-32. Elsevier, Amsterdam.

TAYLOR, S.R & McLENNAN, S.M. (1985) The Continental Crust: its Composition and Evolution. Black Scientific Publications, Londres, pp. 29-42.

Tabela 1. Composição química média do Anortosito e fácies de alteração.

	AN	FBP	FBM	FAB	FAC	FBC
	n = 5	n = 14	n = 8	n =26	n = 3	n = 6
			Elementos Maiores (% em peso)			
Densidade	2.75	1.50	1.80	1.45-1.70	-	1.45
Al_2O_3	31.79	60.62	62.66	41.09	36.29	50.60
SiO_2	46.30	1.57	0.92	34.19	42.26	11.25

Fe_2O_3	1.78	3.32	2.90	4.27	4.44	5.61
TiO_2	0.10	0.28	0.27	0.30	0.14	0.79
CaO	15.56	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
MgO	0.69	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02
Na2O	2.53	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
P.F.	0.77	31.56	33.03	19.32	17.70	21.89
Elementos Terras Raras em ppm						
	n = 2	n = 5	n = 4	n =8	n = 2	n = 3
La	4.35	0.84	0.85	3.34	2.10	6.20
Ce	7.95	4.62	1.80	10.56	4.90	12.03
Pr	1.65	0.21	0.17	1.0	0.80	1.42
Nd	8.75	0.78	0.58	4.99	4.05	5.13
Sm	2.39	0.23	0.14	1.62	1.32	1.09
Eu	1.08	0.07	0.05	0.70	0.52	0.30
Gd	3.10	0.21	0.14	1.99	1.30	0.83
Tb	0.51	0.05	0.03	0.45	0.30	0.14
Dy	2.77	0.32	0.17	2.89	1.83	0.83
Ho	0.53	0.06	0.03	0.59	0.39	0.15
Er	1.36	0.18	0.09	1.91	1.23	0.46
Tm	0.18	0.03	0.02	0.34	0.22	0.08
Yb	0.96	0.20	0.11	2.39	1.36	0.62
Lu	0.14	0.03	0.02	0.36	0.21	0.10
ΣETRs	35.70	7.46	4.18	33.13	20.51	29.39
ΣETRL	26.17	6.39	3.58	22.21	13.69	26.18
ΣETRP	9.53	1.07	0.60	10.92	6.82	3.21
ETRL/ETRP	2.75	5.97	5.97	2.03	2.01	8.15
$(La/Yb)_N$	2.97	2.83	5.22	1.05	1.67	6.75
$(La/Sm)_N$	1.15	2.29	3.82	1.19	1.24	3.58
$(Gd/Yb)_N$	2.51	0.85	1.03	0.76	0.92	0.92

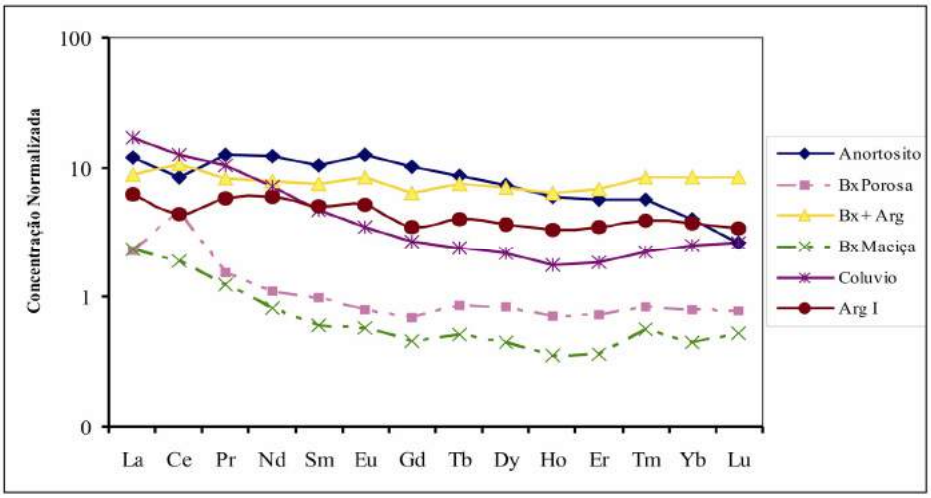


Figura 1. Padrão de distribuição dos ETR normalizado para o condrito, com os dados do anortosito e das diferentes fácies de alteração.

Bx Porosa: FBP
Bx+Arg: FAB
Bx Maciça: FBM
Coluvio: FBC
Arg 1: FAC

Geoquímica da ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (RS)

Cassiana Roberta Lizzoni Michelin[1], Ana Maria Pimentel Mizusaki[1#], Tania Mara Martini de Brum[1]

1- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências (IG/UFRGS), Curso de Pós-Graduação em Geociências - cassimichelin@gmail.com; ana.mizusaki@ufrgs.br; labogem@ufrgs.br; # - pesquisador CNPq;

Resumo
Amostras de ágata coletadas em geodos da região do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (DMSJ) foram analisadas em termos de elementos maiores, menores e traços visando sua caracterização química. O SiO_2 é o óxido dominante, secundariamente, observa-se a presença de Al_2O_3 e do FeO_3. Ressalta-se que o U (ppm) varia consideravelmente entre as diferentes amostras analisadas e está provavelmente associado a coloração da ágata. Os valores de perda ao fogo são inversamente proporcionais aos valores de SiO_2, fato relacionado a microporosidade característica da ágata. A estrutura do quartzo macrocristalino observada no MEV é mais irregular, enquanto que a ágata apresenta superfície mais plana.
Palavras-chave: Distrito Mineiro do Salto do Jacuí, geoquímica da ágata, Bacia do Paraná.

Abstract
Samples of agate from the Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (DMSJ) were analyzed in terms of major, minor and trace elements aiming its chemical characterization. The SiO_2 is the dominant oxide; secondly, there is the presence of Al_2O_3 and FeO_3. It is noteworthy that U (ppm) varies considerably between different samples and probably is related to the color of the agate. The loss on ignition values are inversely proportional to SiO_2 values and both are related to the microporosity of the agate. SEM observation indicates that the quartz macrocrystalline structure is more irregular, while the agate show flatter surface.
Keywords: geochemistry, agate, Distrito Mineiro do Salto do Jacuí, Paraná Basin

1. Introdução

A ágata no Rio Grande do Sul ocorre associada às rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, em depósitos do tipo "geodo em basalto" (Bossi & Caggiano, 1974), sendo que o Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (DMSJ) é o maior pólo de exploração e comercialização deste mineral. Neste trabalho é feita uma caracterização química deste mineral associando-se outras técnicas analíticas como a microscopia eletrônica de varredura.

2. Caracterização Geológica

O DMSJ localiza-se na porção central do RS e é constituído por rochas vulcânicas ácidas e básicas da Formação Serra Geral, Cretáceo da Bacia do Paraná, com *intertraps* de arenitos da Formação Botucatu. Nesta área a espessura desta sequência varia em torno de 600 m e foi condicionada por forte controle tectônico, marcado pelas ocorrências de falhas, fraturas e diques de arenito (Heemann, 2005).

Os geodos coletados no basalto vesículo-amigdaloidal mineralizado do DMSJ possuem forma elíptica-alongada, com diâmetros entre 10 e 25 cm e de uma maneira geral apresentam, da borda para o centro, a seguinte sequência de preenchimento: opala, ágata, quartzo, calcita e zeolitas, sendo que uma ou outra fase mineral pode estar ausente.

Nesta região, é típica a ágata comercialmente denominada “Umbu”, caracterizada pela cor cinza em várias tonalidades. A ágata “Umbu”, microscopicamente, é formada por cristais fibrosos de quartzo com elongação negativa (calcedônea) formando agregados radiados de amplitude variada, interdigitados e que definem bandas cuja largura pode ultrapassar 1cm. As bandas além de variações texturais apresentam também variações na microporosidade, o que facilita os processos de tingimento ao qual este mineral é comumente submetido para fins comerciais.

3. Materiais e Métodos

Amostras de ágata coletadas em garimpos do DMSJ foram analisadas quimicamente para determinação dos elementos maiores, traços e terras raras. Estas análises foram realizadas com as técnicas de Fluorescência de Raio-X e de ICP-MS, no *Acme Brazil Laboratório* (Goiás). Foram realizadas análises ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS), visando a caracterização morfológica e a comparação com o quartzo macrocristalino, fase normalmente associada com a ágata.

4. Resultados

Em relação aos dados químicos, verifica-se o predomínio da SiO_2 (94,80 a 97,31%) na ágata, conforme esperado. O Fe_2O_3 (0,82 a 2,21%) também apresenta teores relativamente mais elevados em comparação com os outros óxidos, possivelmente associando-se a mudanças sutis na coloração da ágata. O Al_2O_3 possui teores entre 0,04 e 0,47% e sua presença é explicada pela substituição preferencial do Si pelo Al na estrutura cristalina da SiO_2.

Os teores de U, em algumas amostras, são relativamente elevados (0,1 a 7,3 ppm) o que para Götze *et al* (2001) indica que este elemento pode ser facilmente incorporado na estrutura da ágata. Além disso, observa-se que os teores mais elevados de U estão associados com as cores mais escuras da ágata do DMSJ.

Os teores de perda ao fogo (LOI) estão entre 0,5 e 3,8% e são inversamente proporcionais aos teores de SiO_2, conforme observa-se na figura 1. Supõe-se que esta relação está provavelmente associada a microporosidade e indiretamente a estrutura cristalina, pois aos maiores teores de SiO_2, estariam associados os arranjos estruturais mais densos.

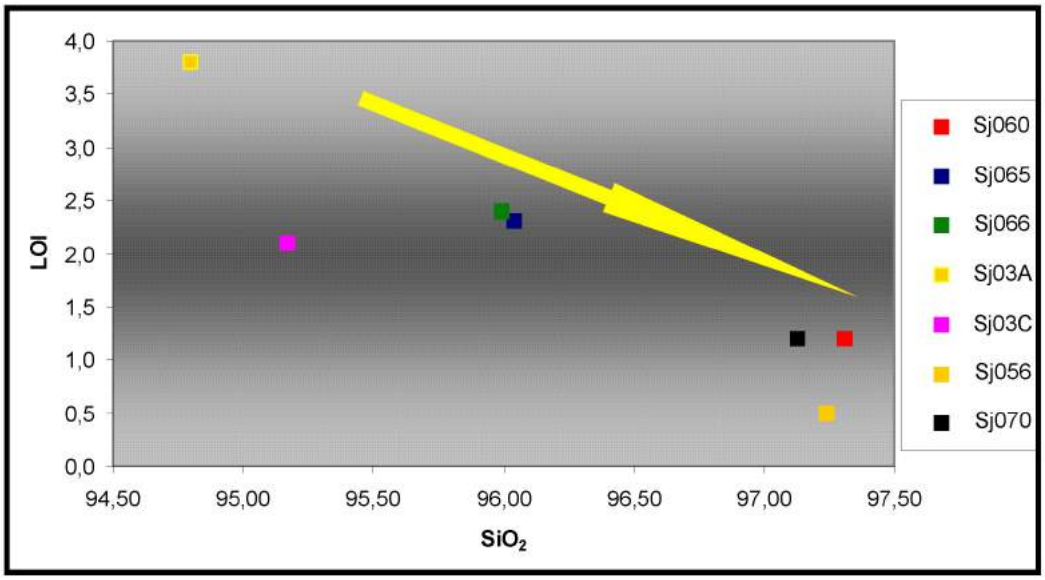


Figura 1: Diagrama LOI vs SiO_2 ilustrando diferentes amostras de ágata do DMSJ e a correlação entre estas variáveis. (Sj – relação das amostras).

Na figura 2 pode-se observar uma fotomicrografia ao MEV juntamente com os dados de EDS. Verifica-se uma diferença composicional entre a ágata (AG) e quartzo macrocristalino (QM). Do ponto de vista textural a diferença é bastante marcante. A ágata apresenta uma superfície mais regular, enquanto que a outra fase á mais cristalina (rugosa). Outra característica importante da ágata facilmente observada é o bandeamento, marcado pela intercalação de bandas cinza clara e escura com espessuras variadas.

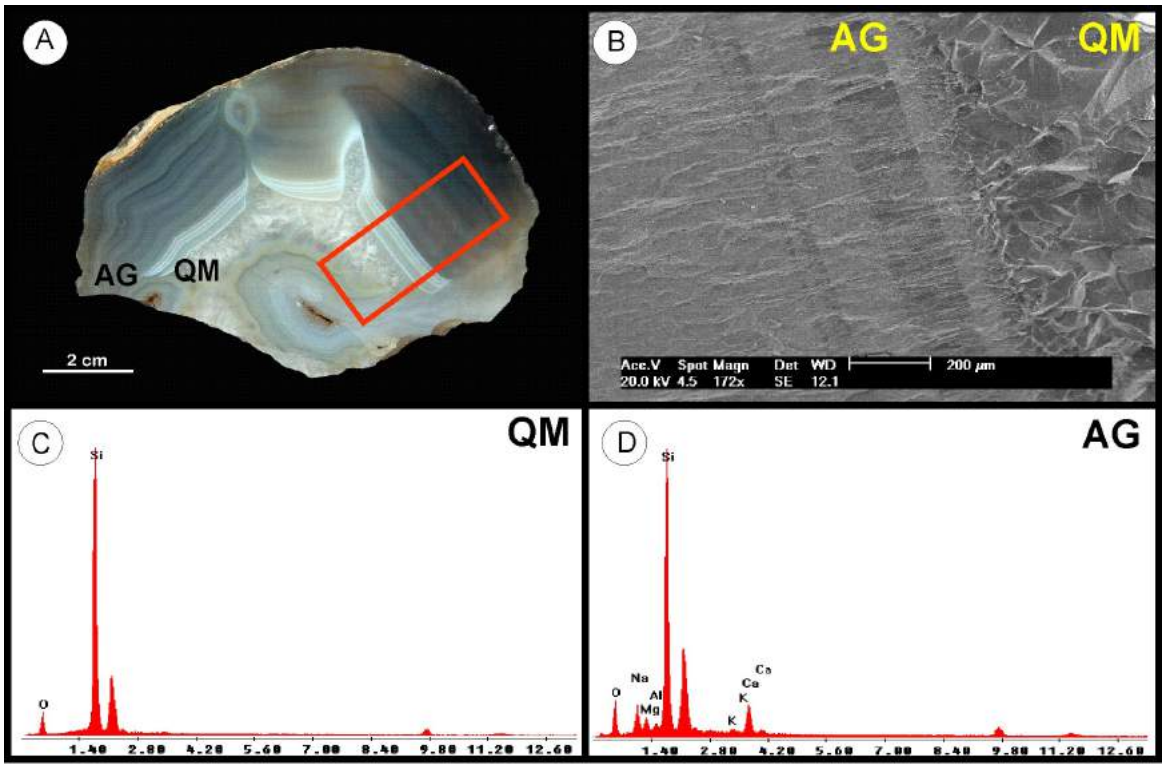


Figura 2- (A) – Fragmento de geodo destacando porção analisada no MEV e EDS (B) fotomicrografia representando a transição entre a ágata e o quartzo macrocristalino, com destaque para a diferença textural entre as fases. (C) EDS do quartzo macrocristalino. (D) EDS da ágata. (AG=ágata e QM=quartzo macrocristalino).

CONCLUSÃO

Do ponto de vista químico, a ágata apresenta maior facilidade na incorporação de elementos como o Al e o Fe, se comparado com o quartzo macrocristalino que preenche os geodos. Os valores de perda ao fogo são inversamente proporcionais aos valores de SiO_2, fato provavelmente relacionado a microporosidade característica da ágata. As fotomicrografias obtidas no MEV evidenciam a marcante diferença na textura da ágata e do quartzo macrocristalino, assim como os dados obtidos em EDS, que mostram a diferença química entre estas duas fases.

Agradecimentos

A primeira autora agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

Referências

Bossi, J. & Caggiano, W. 1974. Contribuición a la geologia de los yacimentos de amatista del Departamento de artigas (Uruguay). In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28, 1974, Porto Alegre, RS. Anais… Porto Alegre, SBG, v.3, P. 301-318.

Götze, J., Tichomirowa, M., Fuchs, H., Pilot, J., & Sharp, Z.D., 2001, Geochemistry of Agates: A Trace Element and Stable Isotope Study: *Chemical Geology*, v. 175, p. 523-541.

Heemann R. 2005. Modelagem estrutural e tridimensional para a prospecção e avaliação dos depósitos de ágata do distrito mineiro de Salto do Jacuí (RS). 150 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS.

PROCESSOS DE ALTERAÇÃO HIDROTERMAL E MINERALIZAÇÃO NA MINA DO SEIVAL, BACIA DO CAMAQUÃ, RS

Rodrigo WINCK-LOPES[1], Marcelo LINDENBERG[2], Eduardo FONTANA[3], Ingke MULLER[4], Márcia Elisa Boscato GOMES[5], André Sampaio MEXIAS[6]

Instituto de Geociências, UFRGS, Campus do Vale Agronomia. Av. Bento Gonçalves, 9500, Bloco I, Prédio 43113. CEP 91509-900. Porto Alegre, RS. 1- rodrigowinck@yahoo.com.br, 2 – txelo.geo@gmail.com, 3– fontanageo@gmail.com, 4- ingkefrotta@yahoo.com.br, 5– marcia.boscato@ufrgs.br, 6– Andre.mexias@ufrgs.br

Resumo
Rochas vulcânicas de composição basáltica e andesítica, que ocorrem associadas a tufos e brechas vulcânicas, na região de Lavras do Sul, apresentam processos de alteração hidrotermal e mineralização de Cu, especialmente na região da Mina do Seival. Essas rochas estão vinculadas ao alogrupo Bom Jardim, pertencendo à Formação Hilário da Bacia do Camaquã. Processos tardi a pós magmáticos sobre estas rochas originaram produtos de alteração pervasiva, principalmente filossilicatos de ferro e magnésio, do grupo das cloritas, e venular, com veios preenchidos por barita e minério de cobre. Na Mina da Barita, a barita ocorre associada aos veios carbonáticos. O objetivo desse trabalho é a caracterização das rochas, assim como de seus processos de alteração hidrotermal, procurando compreender os processos de mineralização da região, e a possível contribuição do magmatismo na origem do minério.

Palavras-Chave: Mina do Seival, Formação Hilário, Minas do Camaquã, Depósitos de Cobre, Barita.

Abstract
Volcanic rocks of andesitic and basaltic composition, which occur associated with tuffs and volcanic breccia in the Lavras do Sul region, present processes of hydrothermal alteration and copper mineralization, especially in the region of Mina do Seival. These rocks belong to Hilário Formation of Bom Jardim alogroup, from Camaquã Basin. Late to post magmatic processes originated pervasive alteration products, mainly iron and magnesium phyllosilicates, of the chlorite group. Venular alteration produced veins filled by barite and copper ore. In Mina da Barita, barite occurs associated with carbonate veins. The aim of this work is the characterization of rocks, as well as the hydrothermal alteration processes, seeking to understand the mineralization processes in the region, and the possible contribution of the magmatism on the origin of the ores.

Keywords: Mina do Seival, Hilário Formation, Minas do Camaquã, Copper mineralization, Barite.

1. Introdução

A área conhecida como Mina do Seival já foi responsável por uma grande produção de cobre no Rio Grande do Sul. Esse minério foi lavrado de diversas formas, como minas e trincheiras. Sua origem e idades foram muito pouco investigadas, sendo os estudos pretéritos baseados na caracterização e classificação das rochas. Atualmente, a mineração está desativada por ser considerada antieconômica. A área situa-se na região de Lavras do Sul, RS, Brasil, distante cerca de 324 km de Porto Alegre, em sentido SW (Figura 1). Estratigraficamente, essas rochas estão vinculadas ao alogrupo Bom Jardim, sendo da Formação Hilário, pertencentes à Bacia do Camaquã (Paim, 2000).

Processos tardi a pós magmáticos sobre estas rochas tendem a gerar produtos de alteração, principalmente filossilicatos de ferro e magnésio, do grupo das cloritas e veios preenchidos por barita e mineralização de cobre. Na Mina da Barita, a barita ocorre associada a veios carbonáticos.

2. Geologia da Área

A área de estudo, situa-se no contexto geológico da Associação Vulcano-Plutono-Sedimental Seival (Figura 1), dentro do Cinturão Vila Nova (Chemale *et al.*1995). Essa associação consiste em rochas vulcânicas básicas a intermediárias pertencentes à Bacia do Camaquã e instrusões graníticas, geradas nos estágios pós-orogênicos do Ciclo Brasiliano (Chemale, 2000).

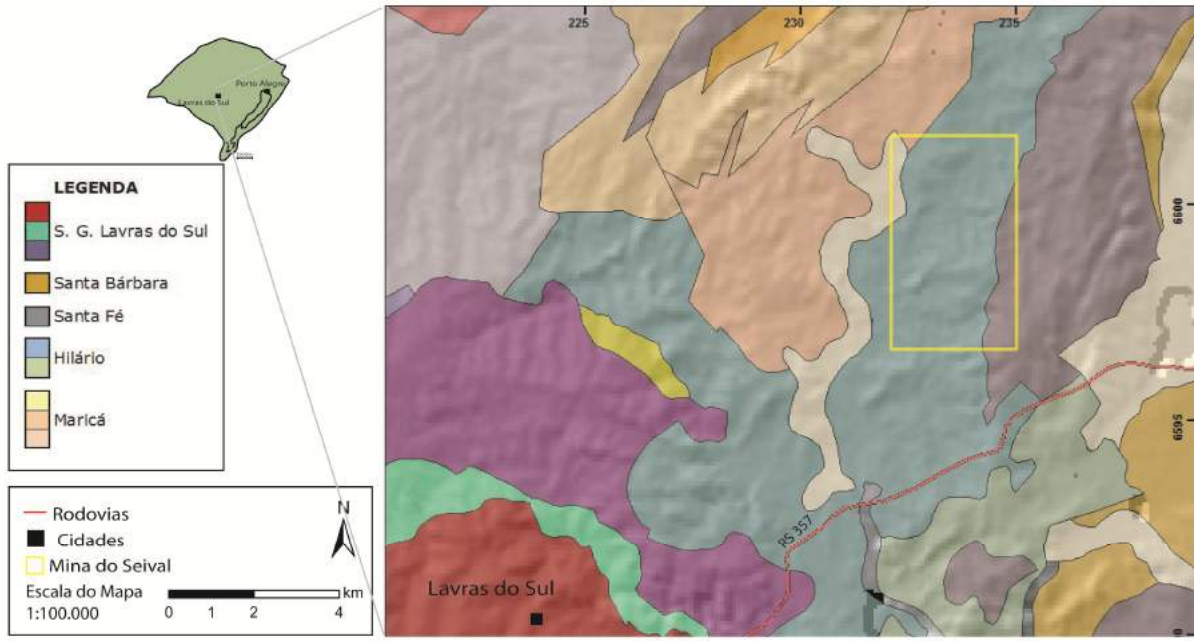


Figura 1. Mapa geológico da Mina do Seival (adaptado de CPRM 2008).

Na área de estudo, as rochas da Fm Hilário são vulcânicas de composição basáltica a andesítica, com piroclásticas e basaltos, frequentemente brechados, cortados por diques de andesito e lamprófiro. Os basaltos estão intercalados com depósitos piroclásticos de queda e retrabalhamento em um ambiente subaéreo e/ou lagunar (subaquoso). As estruturas observadas são magmáticas, muito localizadas ou produzidas por uma tectônica rúptil, gerando fraturamentos, intimamente ligados às mineralizações na área.

3. Alteração Hidrotermal

Os processos de alteração hidrotermal são intensos nestas rochas, provocando a sericitização e a carbonatação dos feldspatos, especialmente do plagioclásio, e a transformação intensa do piroxênio e da biotita em clorita e carbonatos. Veios ocorrem por toda a rocha sendo observadas 3 gerações. Estes são preenchidos por carbonatos, clorita e quartzo microcristalino (Figura 2). Esses minerais também preenchem vesículas nas rochas andesíticas. Análises por difratometria de raios X da matriz da rocha piroclástica, mostram a presença da corrensita (interestratificado clorita-esmectita), além de carbonato, albita e quartzo (Figura 3).

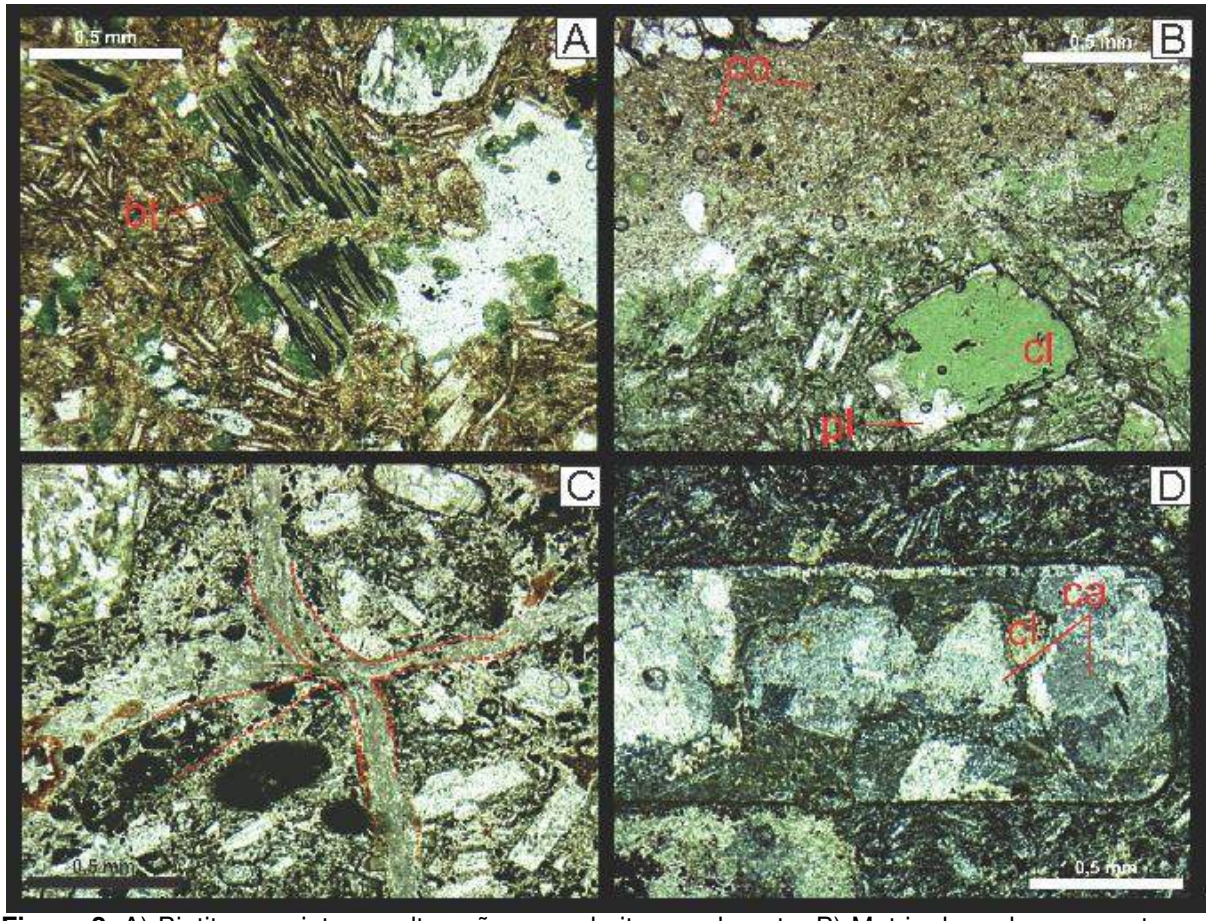


Figura 2. A) Biotita com intensa alteração para clorita e carbonato; B) Matriz da rocha composta por corrensita; C) Veios carbonáticos com clorita e quartzo microcristalino; D) Plagioclásio alterado para clorita e carbonato. Bt = biotita, Co = corrensita, Pl = plagioclásio, Cl = clorita.

As rochas apresentam textura hialoclastítica e não foi visualizadas estruturas de acamamento, sendo, portanto, interpretado como um ambiente subaquoso.

Os processos de alteração hidrotermal afetaram pervasivamente a rocha, sendo responsáveis pela mobilização química dos elementos e pela mineralização.

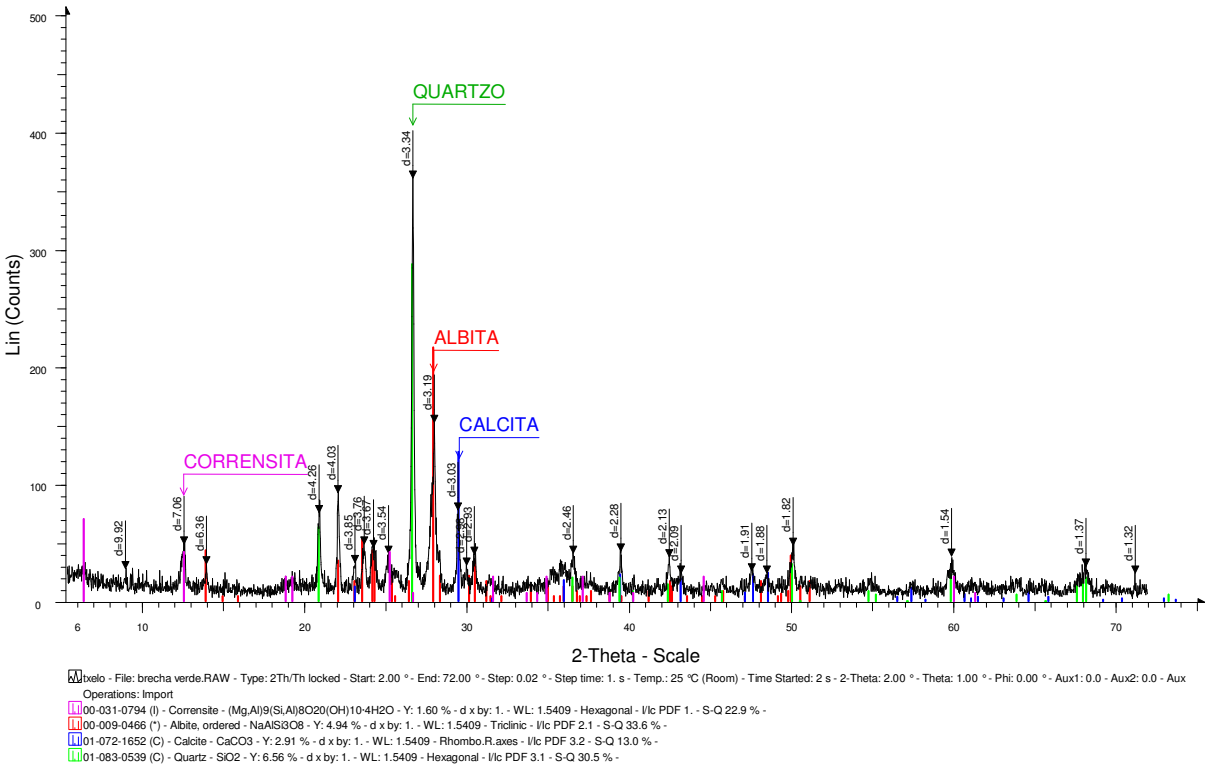


Figura 3. Difratograma de raios X evidenciando a presença de corrensita na matriz da rocha.

Referências Bibliográficas

LIMA, E. F. L.; SOMMER, C. A.; NARDI, L. V. S. 2007. O vulcanismo Neoproterozóico-Ordoviciano no escudo sul-riograndense: os ciclos vulcânicos da Bacia do Camaquã. Livro do Instituto de Geociências, 50 anos - contribuições.

MEXIAS, A. S. et al. 2007. Alterações e mineralizações nas rochas da associação plutono-vulcano-sedimentar da região de Lavras do Sul-RS. Livro do Instituto de Geociências, 50 anos - contribuições.

PAIM, P. S. G.; CHEMALE JR., F.; LOPES, R. C. 2000. A Bacia do Camaquã. In HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (Ed.). Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS p. 231-374.

REISCHL, J. L. 1978. Mineralizações cupriferas associadas a vulcânicas na Mina do Seival. Anais do XXX Congresso Brasileiro de Geologia.

REMUS, M. V. D. et al. 2000. Distal Magmatic-hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) deposits, Southern Brazil. pag. 155-174. Gondwana Research. pag. 155-174.

WILDNER, W. et al. 2008. Mapa Geológico do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CPRM, 1 CD-ROM.

WILDNER, et al. 2002. Volcanic cycles ans setting in the Neoproterozoic III to Ordovician Camaquã Basin succession in southern Brazil: characteristics of post-collisional magmatism. pag. 261-283.

Geoquímica do flúor em águas subterrâneas: experimentos de alteração de rochas sedimentares e granitos

Annabel PEREZ-AGUILAR[1], Sibele EZAKI[1], Raphael HYPOLITO[2]

1- Instituto Geológico – Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, annabelp@igeologico.sp.gov.br, sibezaki@igeologico.sp.gov.br; 2- Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, rhypo@igc.usp.br

Resumo
Experimentos de alteração de rochas sedimentares e graníticas foram efetuados em água pura para o estudo do comportamento e origem de fluoreto em águas subterrâneas de poços na Região de Salto (SP). Os experimentos simularam condições profundas e rasas dos Aquíferos Tubarão (sedimentar) e Cristalino (granítico) e comprovaram origem do fluoreto da dissolução provável de biotita no caso dos granitos e de micas e argilominerais de rochas sedimentares, em condições de pH alcalino.
Palavras-chave: Fluoreto, Aquífero Tubarão, Aquífero Cristalino

Abstract
Alteration experiments of sedimentary and granitic rocks were performed in pure water, in order to study the behavior and origin of fluoride in well production ground waters in Salto Region (SP). The experiments simulated deep and shallow conditions of Tubarão (sedimentary) and Crystalline (granitic) Aquifers and confirmed that fluoride originates from possible dissolution of biotite, in the case of granites, and mica and clayminerals, in the case of sedimentary rocks, in alkaline pH conditions.
Keywords: Fluoride, Tubarão Aquifer, Crystalline Aquifer

1. Introdução

Na região de Salto (SP) foram constatadas anomalias de fluoreto nas águas subterrâneas de poços tubulares que explotam os aqüíferos Tubarão (sedimentar, granular, permo-carbonífero) e Cristalino (granítico, fissural, pré-Cambriano) na borda leste da Bacia Sedimentar do Paraná, no Estado de São Paulo. A importância do estudo do flúor se deve aos efeitos significativos na saúde humana, podendo acarretar doenças como fluorose, quando em elevados níveis de exposição (acima de 1,5 mg dm^{-3}).

A origem de fluoreto nestes aquíferos foi pouco estudada, podendo ser mencionados os trabalhos de Pinheiro *et al. (*1965), Perroni *et al*. (1985) e Ribeiro (1992) para o Aquífero Tubarão na Bacia do Paraná e de Ribeiro (1992) para o Embasamento Cristalino.

Estudos hidrogeoquímicos na Região de Salto (SP) demonstraram o predomínio de águas subterrâneas bicarbonatadas cálcicas e sódicas do Aquífero Cristalino e de águas bicarbonatadas e sulfatadas sódicas do Aquífero Tubarão. A ocorrência de elevadas concentrações de fluoreto está correlacionada a valores de pH alcalino (acima de 7,3) e a águas bicarbonatadas e sulfatadas sódicas (Hypolito *et al*., 2010). A possibilidade da origem ser natural levou ao estudo da inter-relação entre a composição das rochas e das soluções aquosas em equilíbrio, por meio de experimentos simulando a alteração das rochas e as condições de liberação do íon para as soluções.

2. Materiais e Métodos

Foram realizados dois experimentos de alteração de 4 tipos de rochas coletadas em superfície na Região de Salto: granitos (10 e 5D), representando o Aquífero Cristalino, e arenitos (25-C e 29-C), folhelho (27-A) e siltito (29-C), o Aquífero Tubarão. O primeiro simulou condições superficiais dos aquíferos, sujeitas ao ataque de águas ácidas sob influência do CO_2 atmosférico. O segundo simulou condições de alteração das rochas em porções mais profundas dos aquíferos. As amostras de rochas foram reduzidas à fração 0,075 mm (200 mesh) em moinho de disco (de tungstênio). A composição química das amostras foi determinada por Fluorescência de Raios X e é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química de rochas utilizados nos experimentos

Analito	Amostra Unid.	5E granito	10 granito	29-B siltito	29-C arenito feldsp.	25-C arenito alterado	27-A folhelho
SiO_2	%	72,75	75,38	70,8	80,54	81,88	52,41
Al_2O_3	%	12,96	12,23	11,83	7,92	8,73	18,79
MnO	%	0,047	0,035	0,04	0,031	0,14	0,062
MgO	%	0,5	0,22	2,15	0,72	0,46	3,95
CaO	%	1,07	0,6	1,55	1,84	0,01	1,08
Na_2O	%	3,48	3,49	2,58	1,93	0,09	0,47
K_2O	%	5,03	5,12	2,71	2,01	2,22	4,94
TiO_2	%	0,397	0,196	0,6	0,373	0,35	0,921
P_2O_5	%	0,092	0,035	0,15	0,092	0,05	0,294
Fe_2O_3	%	2,05	1,25	3,42	1,46	2,51	10,46
F	mg kg^{-1}	1405	1104	839	<550	683	1227
Total	%	99,18	99,26	99,83	99,74	99,59	100,4

Experimento (1) - Pesaram-se, até a 4ª casa decimal, 10 g de cada amostra, que foram transferidas para béqueres de 400 mL e, com pipeta volumétrica, adicionaram-se 100 mL de água destilada (pH=5,34 e CE=4 µS cm^{-1}). Os frascos foram fechados com filme plástico e fixados na mesa agitadora horizontal (Quimis/Q225M) com rotação média de 230 rpm. Em cada frasco foi introduzida barra magnética revestida de teflon (3mm x 10 mm) para evitar formação de película/filme de gel. As medições de pH e condutividade elétrica (CE) das soluções foram efetuadas após períodos de agitação/contato definidos. Os experimentos cessaram após cerca de 300 horas de agitação.

Experimento (2) – As mesmas quantidades de amostra e de água foram adicionados em frascos plásticos de PEAD de 150 mL, com barra magnética. Visando representar a ação de água da chuva, os frascos foram hermeticamente fechados com tampa rosqueável após saturação com CO_2. Para cada tipo de rocha foram preparados 7 frascos contendo a mistura rocha/água e para cada um estabeleceram-se os tempos de contato e de agitação: 1 h, 5 h, 10 h, 24 h, 48 h, 100 h e 200 h. Após estes períodos, foram medidos os valores de pH e CE. Separaram-se as fases líquidas das misturas por filtração (0,45 µm) para determinação de F^- (Cromatografia iônica) e de Na^+, K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+} (ICP-OES).

3. Resultados

O processo de alteração foi mais intenso no início dos experimentos, verificando-se, após as primeiras 50 horas, estabilidade do sistema água/rocha com constância do pH e da

condutividade elétrica (Figuras 1 e 2). No Experimento 1, pela alteração do granito, siltito e arenito os valores de pH mantiveram-se entre 10,50 e 8,50 com pequena variação, graças às reações de hidrólise dos silicatos que produziu OH^- (aq) mantendo a solução alcalina. No arenito (29-C) os elevados valores de pH e de CE também estão relacionados à presença de carbonatos. O arenito alterado se estabilizou mais rapidamente e a baixa CE da solução demonstra que a rocha estava alterada, com carbonatos praticamente eliminados pela exposição intempérica. A solução em contato com o folhelho também apresentou baixa CE, embora o pH se mantivesse estável ao longo do experimento.

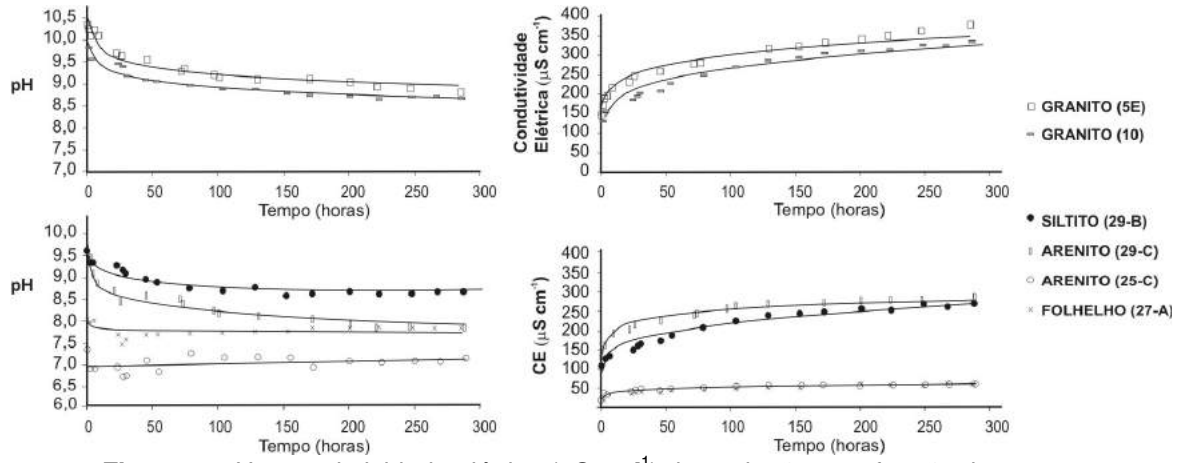


Figura 1. pH e condutividade elétrica (µS cm^{-1}) das soluções em função do tempo.

Os teores de F^- lixiviado do granito (6,53 e 10,30 mg dm^{-3}) mostraram-se bastante elevados de F^- e se explicam pela sua mineralogia (biotita). Nas águas de poços do Aquífero Cristalino, entretanto, observam-se concentrações inferiores de F^- em relação aos aquífero sedimentar, graças a baixa permeabilidade dos granitos. Os teores de F^- são menores no lixiviado do silte (1,70 mg dm^{-3}), folhelho (1,72 mg dm^{-3}) e arenito (0,80 mg dm^{-3}) e quase ausente no do arenito alterado (0,26 mg dm^{-3}), mas compatíveis com os valores encontrados no Aquífero Tubarão, demonstrando a proveniência associada a alteração das rochas.

No Experimento 2 verificou-se, como era esperado, maior agressividade da alteração nas primeiras 24 horas com aumento significativo das concentrações iônicas, CE e pH (Figura 2).

No lixiviado do granito as concentrações de K^+, Ca^{2+} e Na^+ aumentaram com a dissolução progressiva de plagioclásio, feldspato potássico e biotita, confirmada pelos altos coeficientes de correlação Ca/Na (r=0,99), Na/K (r=0,98) e K/Ca (r=0,99). O F^- apresentou correlações elevadas F/Na (r=0,92) e F/K (r=0,87), neste último caso sugerindo coexistência de F^- e K^+ na biotita.

No siltito e arenito as maiores correlações ocorrem entre Mg/Ca (r=0,99) e K/Mg (r=0,90) indicativas da dissolução da cimentação carbonática e micas. O F^- foi liberado em pequenas concentrações, conforme era esperado em função da composição total destas

rochas quando comparadas ao folhelho e ao granito. As baixas concentrações de F^- também podem estar associadas às condições de pH ácido a próximo da neutralidade ou ser controladas pelas elevadas concentrações de Ca^{2+} nas soluções.

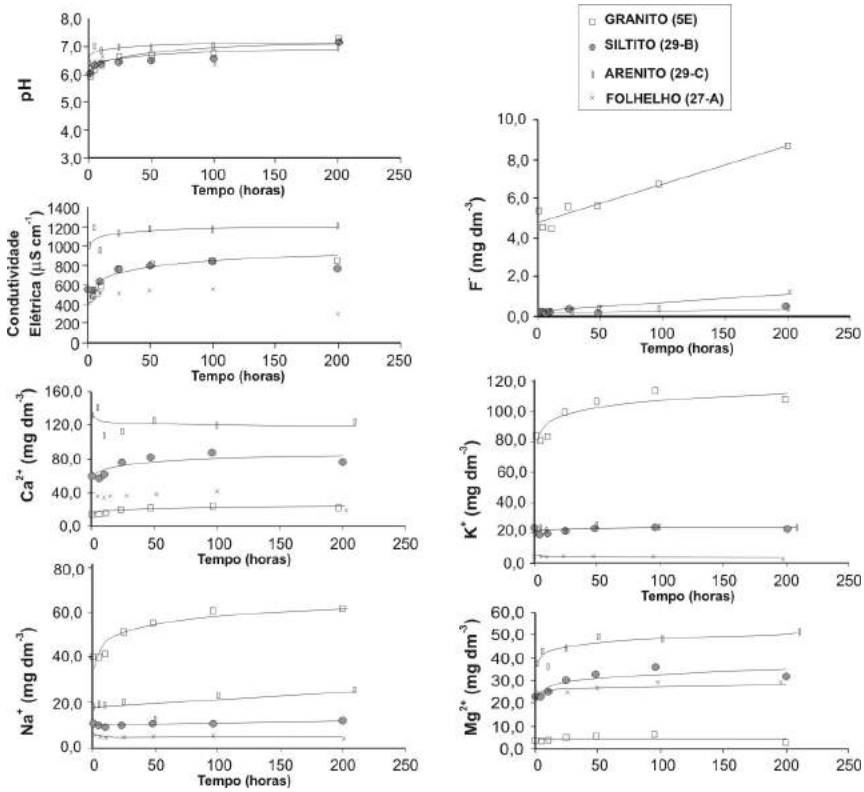


Figura 2. pH, condutividade elétrica e concentração de Ca^{2+}, Na^+, K^+, Mg^{2+} e F^- das soluções em função do tempo**.**

4. Conclusões

Os experimentos de alteração de rochas graníticas e sedimentares, simulando porções rasas e profundas dos aquíferos, demonstraram o processo de liberação de fluoreto para as águas, com teores compatíveis encontrados nos poços tubulares da região. Comprovaram a origem natural de fluoreto nas águas alcalinas. A eficiência da remoção de flúor acompanha a elevação da condutividade elétrica, pH e lixiviação de sódio.

5. Referências

HYPOLITO, R.; EZAKI, S.; PÉREZ-AGUILAR, A. 2010. Fluoreto nas águas subterrâneas dos aquíferos Tubarão e Cristalino, região de Salto-Indaiatuba (SP). *REM: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 63, n. 4, p. 715-726.

PERRONI, J.C.A.; SILVA, R.B.G.; HIRATA, R.C.; DOZZI, L.F.S. 1985. Ocorrências de fluoretos nos aquíferos da Bacia do Paraná do Estado de São Paulo. *In:* SIMP. REG. GEOL., 5, São Paulo. Anais... São Paulo. SBG-SP, vol. 2, p. 503-514.

PINHEIRO, C.E.; CARVALHO, A.C.; VONO, B.G.; ZARAMELLA, A. 1965. Estudo Preliminar sobre o teor de flúor das águas da Região de Pereiras (SP). *Rev. Inst. Méd. Trop.* São Paulo, 1, p. 228-232.

RIBEIRO, R.G. 1992. *Contribuição ao estudo do fluoreto nas águas subterrâneas da Bacia do Médio-Tietê (Região de Piracicaba) – Caracterização e Metodologias propostas para sua extração*. Mestrado (Dissertação). São Paulo, IGc-USP. 151p.

Fertilidade potencial de fragmentos cerâmicos (FCs) de sítios com Terra Preta Arqueológica (TPA): Barcarena, Juruti, Raimundo e Quebrada Tacana

Glayce Jholy Souza da SILVA[1], Marcondes Lima da COSTA[1], Jucilene Amorim COSTA[1], Dirse Clara KERN[2], Gaspar Morcote-RÍOS[3], Uiliana Molano-VALDES[3]

1- Universidade Federal do Pará (UFPA) - glaycej@yahoo.com.br; mlc@ufpa.br; jucilene22@bol.com.br; 2– Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG) - kern@museu-goeldi.br; 3- UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA (UNC) - hgmorcoter@unal.edu.co; uvmolanov@unal.edu.co

RESUMO
Solos tipo Terra Preta Arqueológica encontrada tipicamente na região Amazônica e formados por ocupação humana pré-histórica, são apreciados pela população pela sua alta fertilidade. Esses solos geralmente são ricos em fragmentos de cerâmicas, que são compostos principalmente por quartzo e metacaulinita, e, portanto por SiO_2 e Al_2O_3. Podem ocorrer ainda feldspatos, sílica orgânica, cinzas e micas. No entanto a maioria contém fósforo, que geralmente não se apresenta como fase cristalina. Com o objetivo de avaliar a origem da fertilidade das TPA investigou-se os fragmentos cerâmicos como possível fonte desta fertilidade. Foram então selecionados 4 sítios e selecionados 44 amostras e então utilizada solução de Mehlich 1 para extração de nutrientes e micronutrientes que foram determinados por espectrometria de absorção atômica e colorimetria. Também se avaliou a capacidade dessortiva com emprego de solução de ácido cítrico determinando-se os nutrientes pelos métodos citados anteriormente. Os fragmentos cerâmicos demonstraram elevada fertilidade e apresentaram capacidade dessortiva com ênfase para o fósforo. Desta forma conclui-se que os fragmentos cerâmicos são fontes importantes de nutrientes e podem estar contribuindo para a fertilidade dos solos TPA.
Palavras-chave: TPA, fragmentos cerâmicos, fertilidade, dessorção.

ABSTRACT
Soil type Archaeological Black Earth typically found in the Amazon region and formed by prehistoric human occupation, are appreciated by people for their high fertility. These soils are generally rich in ceramics fragments, which are composed primarily of quartz and metakaolin, and so on SiO_2 and Al_2O_3. May still occur feldspar, organic silica, ash and mica. However, most contain phosphorus, which rarely presents as crystalline phase. Aiming to evaluate the origin of the fertility of ABE investigated the ceramic fragments as possible source of fertility. We then selected four sites and selected 44 samples and then used the Mehlich 1 solution for extraction of nutrients and micronutrients that were determined by atomic absorption spectrometry and colorimetry. We also assessed the desorption capacity with employment citric acid solution by determining the nutrient by the methods mentioned above. The ceramic fragments showed high fertility and desorption capacity with emphasis on phosphorus. Thus it is concluded that the ceramic fragments are important sources of nutrients and can contribute to soil fertility ABE.
Keywords: ABE, ceramics fragments, fertility, desorption.

1. Introdução

As TPA são ricas em fragmentos cerâmicos (FCs) e estão relacionadas com a ocupação humana pré-histórica (Kern 1996; Kämpf *et al*. 2003; Costa 2008; Costa *et al*. 2009). São reconhecidas pela comunidade científica por sua fertilidade relativamente elevada e estável perante o uso contínuo, o que exige, portanto, uma fonte ininterrupta de fornecimento destes nutrientes (Kern 1996; Costa & Kern 1999; Erickson 2003; Kämpf *et al*. 2003; Kämpf & Kern 2005; Costa *et al*. 2010 Major *et al*. 2005; Lehmann & Rondon, 2006; Balliett 2007). Estudos mineralógicos e geoquímicos aplicados aos FCs destes solos mostram uma composição química dominada por SiO_2 e Al_2O_3 com destaque secundário

para os álcalis (Kern 1996; Costa *et al*. 2009). Outra assinatura química dos FCs que merece atenção são os teores de P_2O_5, que varia entre 0,5% e 12% (Coelho *et al*. 1995,1996; Costa *et al*. 2004a e b; Costa *et al*. 2009 e 2010) e em geral não apresentam correspondente mineralógico. Costa *et al*. 2010 mostram que os fragmentos cerâmicos podem estar fornecendo nutrientes ao solo à medida que sofrem ação do intemperismo, portanto, o presente trabalho apresenta os resultados obtidos e demonstra que os fragmentos investigados têm capacidade de liberar nutrientes, inclusive fósforo.

2. Materiais e métodos

Os FCs empregados neste experimento advêm de quatro sítios arqueológicos: Barcarena, Caxiuanã, Letícia-Colômbia e Juruti. As concentrações dos nutrientes e micronutrientes foram extraídas por solução extratora de Mehlich 1. Realizou-se também um ensaio de dessorção com 8 FCs determinando-se as concentrações de fósforo por colorimetria e Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Todas as análises tratadas no presente estudo foram realizadas nas dependências laboratoriais do Instituto de Geociências da UFPA.

3. Resultados e discussões

3.1. Fertilidade potencial dos fragmentos cerâmicos

Os dados experimentais obtidos mostram que os FCs de fato representam materiais férteis. Em termos de $K_{trocável}$, os FCs de Barcarena demonstraram os menores valores com 0,7 $cmol_c/dm^3$ o que permite classificá-las em nível de suficiência muito bom (Tabela 1). O micronutriente mais concentrado é o Zn. Os teores de Ca e Mg foram muito variáveis. Raimundo apresentou o maior teor de Ca atingindo 30 $cmol_c/dm^3$ (Tabela 1). Mg apresentou teores mais expressivos em fragmentos dos sítios Raimundo e Quebrada Tacana não ultrapassando o nível de suficiência bom, de acordo com a classe de interpretação de fertilidade para este nutriente (Tabela 1). O sítio Raimundo como não poderia ser diferente apresentou o valor de SB de maior significância para os FCs, em virtude do elevado conteúdo de Ca (Tabela 1).

Por sua vez os valores de $P_{disponível}$ encontrados nos FCs dos sítios Quebrada Tacana e Juruti estão em níveis muito bons, chegando a atingir 1045 e 2250 mg/dm^3 respectivamente. Solos com > 18 mg/dm^3 já são classificados como muito bom (Tabela 1). Destoando deste cenário estão os fragmentos de Barcarena com níveis muito baixos de fósforo.

3.2. Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção de nutrientes foram aplicados a fim de qualificar e quantificar a capacidade dos FCs em liberar seus constituintes químicos visto que sob ação do extrator duplo-ácido se comportam como fonte de nutrientes. Os experimentos realizados revelaram que os FCs exibiram maior potencial de dessorção para o P. A construção das isotermas foi elaborada a partir dos dados experimentais q (mg g^{-1}) em função de Ce (mg L^{-1}) e da capacidade de dessorção recalculada através das equações linearizadas de Langmuir e Freundlich. A figura 1 descreve as curvas experimentais para o fósforo.

Tabela 1 - Classes de interpretação de fertilidade do solo para K, Ca, Mg, SB, Zn, Mn Cu e P e os valores médios encontrados nos FCs investigados para efeito de comparação.

	$cmol_c/dm^3$				**mg/dm^3**			
Classificação	[1]K trocável	[2]Ca trocável	[2]Mg trocável	[2]SB	[2]Zn trocável	[2]Mn trocável	[2]Cu trocável	[2]P disponível
Muito Baixo	-	≤0,4	≤0,15	<0,60	≤0,4	≤2	≤0,3	≤4
Baixo	<0,1	0,4 – 1,2	0,16 – 0,45	0,61 – 1,80	0,5 – 0,9	3,0 – 5,0	0,4 – 0,7	4,1 - 8
Médio	0,1 – 0,2	1,21 – 2,40	0,46 – 0,90	1,81 – 3,60	1 – 1,5	6,0 – 8,0	0,8 – 1,2	8,1 - 12
Bom	-	2,41 – 4,0	0,91 – 1,50	3,61 – 6,0	1,6 – 2,2	9,0 – 12,0	1,3 – 1,8	12,1 – 18
Muito Bom	>0,2	>4,0	>1,50	>6,0	>2,2	>12	>1,8	>18
Cerâmicas*								
Raimundo (7)	1	7	0,6	9	2,1	25	<0,2	9
Quebrada Tacana (11)	0,7	1	0,4	2,4	7,4	9	1	149
Juruti (4)	1,1	2	0,5	4	13	22	na	1364
Barcarena (5)	0,5	0,5	0,3	1,6	5,3	5	<0,2	3

[1] Brasil apud Kern (1996)
[2] Alvarez apud Freire (2003)
* teores médios
(7) quantidade de amostras

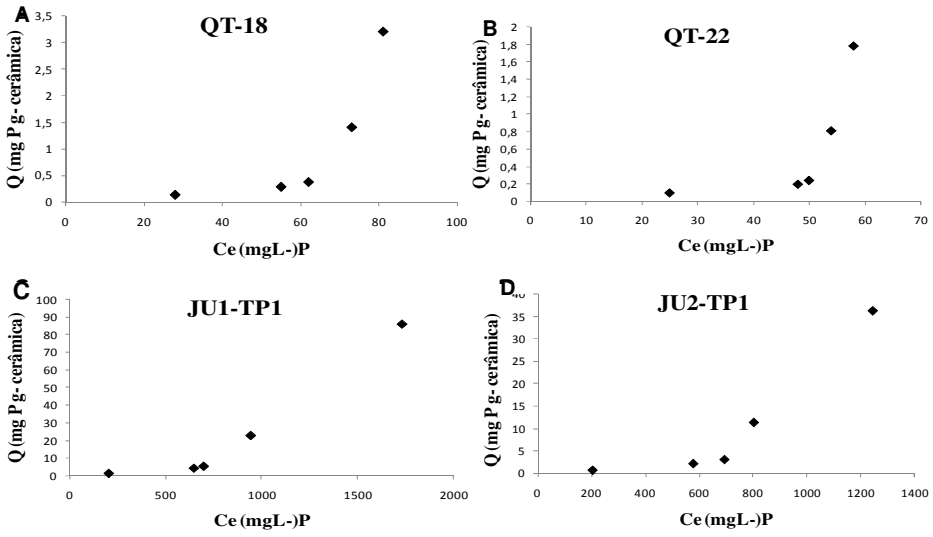


Figura 1 – Isotermas de dessorção do fósforo em fragmentos cerâmicos. A e B) Quebrada Tacana; C e D) Juruti.

4. Conclusões

As análises de fertilidade demonstram que os FCs se comportam como materiais de elevada fertilidade principalmente aqueles de Juruti e Quebrada Tacana. Os ensaios de dessorção destacaram a liberação de fósforo. Portanto os FCs por já se encontrarem em fase de alteração intempérica podem estar contribuindo para a fertilidade das TPA nos sítios investigados, sendo de menor importância apenas no sítio Barcarena.

5. Referências

Balliet, A. 2007. Terra Preta Magic Soil of the Lost Amazon. *Acres U.S.A.*, 37.

Coelho, S.R.C.; Costa, M.L.; Kern, D.C. 1995. Aspectos texturais, mineralógicos e químicos de fragmentos de cerâmica arqueológica do sítio Manduquinha (Caxiuanã, Portel – PA). *In*: V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Cong. de Geoquímica dos países de Língua Português, Niterói/ RJ.

Coelho, S.R.C.; Costa, M.L.; Kern, D.C. 1996. Mineralogia e composição química dos fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Manduquinha em Caxiuanã (Portel-PA). *In*: V Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém, SBG/NO, 234-237p.

Costa, J.A. 2008. Contribuições à arqueologia da Amazônia: Tecnologia cerâmica e pedogeoquímica no sítio arqueológico Terra Preta 2, município de Juruti, região do Baixo Amazonas. Especialização em Arqueologia. Universidade Federal do Pará. 55 p.

Costa, M.L. & Kern, D.C. 1999. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 66: 369-385p.

Costa, M.L.; Carmo, M.S.; Kern, D.C. 2004b. Mineralogy and Chemistry of Ceramics from Anthropogenic Black Earth of Amazon Region. *In*: Pecchio, M.; Andrade, F.R.D.; D'Agostino, L.Z.; Kahn, H.; Sant'Agostino, L.M.; Tassinari, M.M.M.L. (eds.), *Applied Mineralogy, International Council for Applied Mineralogy do Brasil*, ICAM-BR, 343-346p.

Costa, M.L., Carmo, M., Oliveira, H., Lima, H., Kern, D., Goeske, J. 2009. A Mineralogia e Composição Química de Fragmentos de Cerâmicas Arqueológicas em Sítios de Terra Preta de Índio. *In*: Teixeira, W. G.; Kern, D. C.; Madari I, B. E.; Lima, H.N.; Woods, W.. (Org.). *As Terras Pretas de Ìndio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus*: EMBRAPA Amazônia Ocidental: 225-241p.

Costa, M.L.; Kern, D.C.; Pinto, A.H.E.; Souza, J.R.T. 2004a. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from lower Amazon region, Brazil: Mineralogy. *Acta Amaz.*, 34: 165-178.

Costa, M.L., Silva, G.J.S., Rodrigues, S.F.S., Costa, J.A., Kern, D.C., Carvalho, M.M.S. 2010. Os fragmentos cerâmicos como fonte continuada de nutrientes e micronutrientes para os solos de TPA. *In*: UFPA-GMGA/MPEG, I Workshop TPA/TPN, Livro de Resumos, 3-5p.

Erickson, C. 2003. Historical ecology and future explorations. In: Lehmann, J. et al. (eds.), Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management. Kluwer Academic Publishers. **23**: 455-500.

Freire, F.M. 2003. Interpretação de Resultados de Análise de Solo. Embrapa ComunicadoTécnico 82. Sete Lagoas, MG.

Kämpf, N. & Kern, D.C. 2005. O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, 4: 277-320p.

Kampf, N.; Woods, W.I.; Sombroek, W.; Kern, D.C.; Cunha, T.J.F. 2003. Classification of Amazonian Dark Earths and other ancient anthropic soils. *In*: Lehmann J., Kern, D.C., Glaser, B. & Woods W.I.(eds.), Amazonian Dark Earths, origin, properties, management, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 77-102p.

Kern, D.C. 1996. Geoquímica e pedogeoquímica em sítios arqueológicos com terra preta na floresta nacional de Caxiuanã (Portel – Pa). Tese de Doutorado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 124p.

Lehmann, J. & Rondon, M. 2006. Bio-Char Soil Management on Highly Wetheread Soils in the Humid Tropics. *In*: Uphoff, N.; Ball, A.S.; Fernandes, E.; Herren, H.; Husson, O.; Laing, M.; Palm, C.; Pretty, J.; Sanchez, P.; Sanginga, N.; Thies, J. Biological Approaches to Sustainable Soil Systems, 36: 517-530p.

Major, J.; DiTommaso, A.; Lehmann, J.; Falcão, N.P.S. 2005. Weed dynamics on Amazonian Dark Earth and adjacent soils of Brazil. *Agriculture Ecosystems & Enviroment*, **111**: 1-12.

Estudo do apagamento dos traços de fissão em apatita sob o efeito de altas pressões através de Espectroscopia Raman.

Jaques S. SCHMIDT[1], Maria L. V. LELARGE[2], Naira M. BALZARETTI[3], Rommulo V. CONCEIÇÃO[4], Gabriela P. SCUSSIATTO[5].

1- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – jaxschmidt@terra.com.br; 2- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – lidia.vignol@ufrgs.br; 3- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – naira@if.ufrgs.br; 4- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – rommulo.conceicao@ufrgs.br; 5- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – gabriela.scussiatto@gmail.com;

Resumo
Termocronologia pelo método de traços de fissão tem como principais objetivos: contar a história termal de bacias sedimentares, estudar a denudação e o soerguimento, datar rochas vulcânicas e realizar estudos de proveniência. A densidade de traços fósseis e de traços induzidos permite calcular a idade correspondente ao último evento térmico. Os comprimentos dos traços dependem do tempo que a amostra ficou na zona de apagamento parcial i.e. 60℃-110℃, sua distribuição permite traçar histórias de resfriamento diversas e identificar eventos geológicos diferenciados. O efeito da temperatura sobre os traços de fissão é conhecido e usado para determinar a história térmica, contudo o efeito da pressão ainda é discutido quanto a sua influência no apagamento dos traços. As amostras de apatitas de Durango e de Fish Canyon Tuff usadas nos experimentos são reconhecidas internacionalmente como padrões geológicos. Os ensaios são realizados na Câmara de Bigorna de Diamante -DAC- nestes procedimentos será averiguado se a aplicação de pressão (10 Gpa) causa algum efeito nos traços. O controle do apagamento é realizado por medições de Espectroscopia Raman e microscopia ótica, analisando anomalias na quantidade e no comprimento dos traços de fissão. As amostras são irradiadas para ter somente traços induzidos de mesmo tamanho e densidade conhecida.
Palavras-chave:Traços de Fissão, Cinética de apagamento, Pressão, Apatita, Espectroscopia Raman.

Abstract
Fission track thermochronology has as main objectives: tell the thermal history of sedimentary basins, uplift and denudation study, dating volcanic rocks and provenance studies. Density of fossil and induced tracks allows obtain the age correspondent to the last thermal event. Lengths of the tracks depends of time that the sample stay in partial annealing zone -PAZ- i.e. 60℃-110℃, this distribution allows trace cooling histories and identifies several distinct geological events. The effect of temperature on fission track is known and used to determine thermal history, but is still debated the effect of pressure on stability of tracks. Samples of Durango and Fish Canyon Tuff apatite used on the experiment, chosen by their internationally recognition as standards for calibration of geological dating. The diamond anvil cell -DAC- is used to conduct the analysis, in these procedures will be examined if the application of pressure (10 GPa) causes some effect on tracks. The measurement of the annealing are made with Raman spectroscopy and with optical microscopy, examining anomalies in density and length of fission tracks. The irradiated samples used on this, have only induced tracks with same initial length and known density of tracks per area.
Keywords: Fission track, Annealing Kinetics, Pressure, Apatite, Raman Spectroscopy.

1. Introdução

Na termocronologia pelo método de traços de fissão em apatita (TFA) os traços são usados para datação em baixa temperatura (~110℃), sendo as zonas de apagamento dos TFA correlacionáveis com a janela de geração do petróleo.

Segundo Fleischer *et al.* (1965) esse método é baseado na propriedade que o isótopo ^{238}U, tem de se fissionar espontaneamente de maneira contínua no tempo geológico, e na sensibilidade térmica dos defeitos gerados pela fissão no retículo cristalino do mineral.

1.1. Justificativa

O efeito da temperatura sobre os traços de fissão é amplamente conhecido devido aos sistemáticos trabalhos já realizados, contudo o efeito da pressão não teve estudos profundos até o trabalho de Wendt *et al.* (2002). Entretanto, devido a questões metodológicas, os resultados não foram bem aceitos pela comunidade.

1.2. Caracterização do Problema

Dado que o método de traços de fissão é embasado na contagem de defeitos cristalinos na estrutura mineral frutos do decaimento por fissão de certos elementos, o mecanismo de apagamento dos traços de fissão tem elevada importância. Esse é composto por diversos parâmetros relevantes, sendo a temperatura mais crucial dentre eles. Contudo os princípios da difusão atômica requerem que ocorra um decréscimo exponencial do coeficiente intrínseco de difusão com o aumento da pressão.

1.3. Objetivos e Metas

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da pressão sobre o mecanismo de apagamento dos TFA, de maneira preliminar, considerando o efeito da pressão sem outras variáveis. Com o resultado deste, serão definidos futuros ensaios com outras variáveis.

2. Método de Ensaios.

Para os ensaios na DAC (Célula de Bigorna de Diamante) as amostras de apatitas, de Durango e de Fish Canyon Tuff (padrões geológicos para a calibração do método), são aquecidas para remover os traços fósseis e irradiadas para gerar traços induzidos, provendo amostras homogêneas quanto a densidades e comprimentos dos traços.

2.1. Análises por Espectroscopia Raman

O método de Espectroscopia Raman permite observar propriedades químicas e estruturais de minerais através dos seus modos vibracionais. Sendo extremamente sensível à simetria e excelente para determinar vibrações moleculares. Como verificado no trabalho de Liu *et al.* (2008), mudanças nos deslocamento Raman, comparação das diferenças de intensidade entre os picos de um mesmo espectro e o alargamento dos picos, são parâmetros úteis na análise qualitativa do conteúdo de TFA.

2.1.1. Padrões Para Comparação

Os seguintes padrões (Tabela 1) tiveram seu espectro Raman medido para serem usados na comparação com os espectros dos dados experimentais das amostras processados na DAC.

Tabela 1 – Padrões para comparação com os ensaios. Considerando contagens em apatitas de Durango. (Zeta 348,51 ± 14,58)

Padrões	Presença de traços	Densidade (ρ ± 1σ)	Geometria
Apagada	Sem traços	0 tr/cm^2	-
Natural	Traços fósseis	0,860 ± 0,048 10^5 tr/cm^2	4π
Irradiada	Traços induzidos	2,201 ± 0,007 10^5 tr/cm^2	2π

2.1.2 Análises dos Dados

As análises dos padrões tiveram 20 segundo de duração e os valores apresentados no gráfico 1 são médias de 3 medidas. Os dados obtidos por espectroscopia Raman são tratados por deconvolução lorentziana usando os *softwares XRDA e Origin* 6.0.

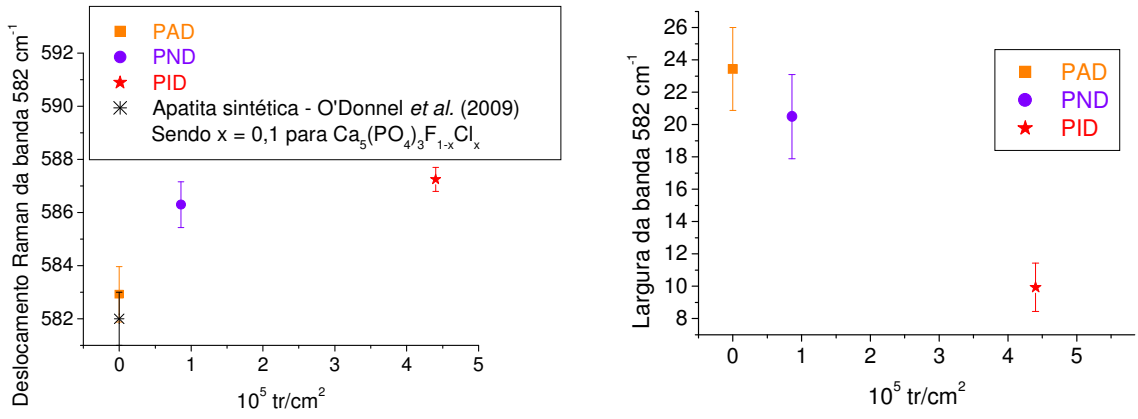
2.2 Análises por Microscopia Óptica

Após os processamentos em altas pressões as amostras serão montadas em pastilhas, polidas e atacadas quimicamente para revelar os traços induzidos. Por meio de microscopia ótica serão medidas as densidades de traços e seus comprimentos.

3. Resultados

Nesta etapa foram medidas as variações de espectroscopia Raman nos padrões. Concluiu-se que a técnica é sensível para medir qualitativamente alterações de densidade nos TFA, os dados foram resumidos no gráfico 1. A próxima etapa é a análise das amostras com aplicação da pressão, caberá averiguar se as variações serão de grandeza qualificável e se o espectro Raman das amostras é mensurável no interior da DAC.

Gráfico 1 – Variação dos parâmetros da banda centrada em 582 cm^{-1} conforme a mudança da densidade de traços.



Comparação entre os padrões de faces prismáticas da apatita de Durango apagada, natural e irradiada (respectivamente PAD, PND e PID); Os valores de densidades de traços (tr/cm-1) estão padronizados para geometria 4π.

As bandas centradas em 582 cm^{-1} e 1044 cm^{-1}, valores teóricos para apatitas sintéticas definidos por O'Donnel *et al.* (2009), apresentaram sensibilidade à mudança de densidades de traços nos padrões analisados, isso se deve a menor energia de ligação das

mesmas levando-as a mudanças mais expressivas conforme a variação do conteúdo de defeitos cristalinos. Espectros Raman indicam que amostras sem o tratamento térmico têm luminescência maior que as amostras que o sofreram.

Referencias

FLEISCHER, R.L; PRICE, P.B.; WALKER, R.M.. Effects of temperature, pressure and ionization on the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses. **Journal Geophysical Research**, v. 70, p. 1497-1502, 1965.

LIU, J.; GLASMACHER, U.A.; LANG, M.; TRAUTMANN, VOSS, K.O.; NEUMANN, R.; WAGNER, G.A., MILETICH, R.. Raman spectroscopy of apatite irradiated with swift heavy ions with and without simultaneous exertion of high pressure. **Applied physics A**, v. 91, p. 17-22, 2008.

O'DONNEL, M.D.; HILL, R.G.; LAW, R.V.; FONG, S.. Raman spectroscopy, ^{19}F and ^{31}P MAS-NMR of a series of fluorochloroapatites. **Journal of the European Ceramic Society** v.29, p. 377–384, 2009.

WENDT, A.S.; VIDAL, O; CHADDERTON, L.T. Experimental evidence for the pressure dependence of fission track annealing in apatite. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 201, p. 593-607, 2002.

Controle de mudanças estruturais em altas pressões e altas temperaturas de esmectita saturada com potássio: aplicação para zonas de subducção

Larissa C. CARNIEL[1], Rommulo V. CONCEIÇÃO[1], Norberto DANI[1]

1 – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – larissa.colombo@ufrgs.br; rommulo.conceicao@ufrgs.br; norberto.dani@ufrgs.br

RESUMO

O manto litosférico é caracterizado por limites de pressão que variam entre ~2,0 e ~4,0 GPa. Esta região pode ser re-hidratada e re-enriquecida em elementos incompatíveis (ex. potássio), através de processos de subducção que fazem com que material pelágico, composto por argilominerais e outros filossilicatos, sejam conduzidos a estas regiões. Estes minerais agem como transportadores de água, re-enriquecendo o manto litosférico em elementos incompatíveis, a medida que se desestabilizam. Sendo assim, simular em laboratório as condições de pressão e temperatura deste ambiente e aplicá-las a amostras contendo o argilomineral esmectita, enriquecido em potássio, auxilia na verificação do campo de estabilidade deste mineral e suas transformações durante o processo de subducção. A presente pesquisa tem como foco a construção de um diagrama de estabilidade do argilomineral esmectita, previamente saturado com potássio, em diferentes temperaturas e pressões. O objetivo deste trabalho é verificar a estabilidade estrutural da esmectita e o que ocorre com as camadas tetraédricas e octaédricas e o cátion interlamelar deste mineral a pressões entre 2,5 e 4,0 GPa com diferentes temperaturas (400°C a 700°C), após tê-lo submetido a substituições dos seus cátions trocáveis por potássio. A amostra em estudo é a esmectita cálcica. Os experimentos consistem em: I) caracterização da amostra por Difração de raios X (DRX), II) troca do cálcio interlamelar pelo potássio, III) submissão deste mineral a altas pressões em câmaras de bigornas com perfil toroidal, IV) realização de análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Difração de raios X para o controle das mudanças estruturais. Com os resultados obtidos, pretende-se aplicá-los ao estudo de transformações minerais e processos relacionados à zonas de subducção.

Palavras-chave: manto litosférico, transformação esmectita-ilita, troca de cátions, influência de subducção, petrologia experimental

ABSTRACT

The lithospheric mantle is characterized by pressure ranging between ~ 2.0 and ~ 4.0 GPa. This region can be re-hydrated and re-enriched in incompatible elements (eg. potassium) through subduction processes that bring that pelagic material composed of clay minerals and other phyllosilicates, into these regions. These minerals act as carriers of water and incompatible elements, re-enriching the mantle as they are destabilized. Thus, simulating the conditions of pressure and temperature of this environment in laboratory and appling them to samples containing the clay mineral smectite enriched in potassium would, help to check the stability field of this mineral and its transformations during the process of subduction. This research focuses on the construction of a phase diagram of the clay mineral smectite, previously saturated with potassium at different temperatures and pressures. The objective is to verify the structural stability of the tetrahedral and octahedral cation and the clay mineral smectite interlayer at pressures between 2.5 and 4.0 GPa at different temperatures (400°C to 700°C) after submitting this mineral to the replacement of its exchangeable cations by potassium. The sample studied is the calcium smectite. The experiments are: I) sample characterization by X-ray diffraction (XRD); II) cation interlayer exchange of calcium by potassium, III) submission of this mineral at high pressures in cold anvils with toroidal profile; IV) analyzes the infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction for the control of structural change. With these results, we intend to apply them to the study of mineral transformations and processes related to subduction zones.

Keywords: lithospheric mantle, smectite to illite, cation exchange, subduction influence, experimental petrology

1) Introdução:

A litosfera é uma espessa camada rochosa da Terra, que compreende a Crosta e o Manto Superior até uma profundidade média de cerca de 100 km. O manto litosférico está compreendido por limites de pressão que variam de ~2,0 a ~4,0 GPa, podendo ser mais profundo em regiões continentais. Esta porção do manto é empobrecida em elementos incompatíveis e anidra, podendo ser re-enriquecida através de desidratação da placa subductante em ambientes compressivos. A fina camada dúctil do manto sob a litosfera, denominada astenosfera, deforma-se para acomodar os movimentos horizontais e verticais das placas tectônicas. Na astenosfera, que apresenta composição alumino-silicática magnesiana, o manto é caracterizado por limites de pressão que variam entre ~4,0 e ~8,0 GPa. Com o aumento da profundidade na Terra, a pressão e a temperatura aumentam proporcionalmente, em alguns casos, e de forma irregular, quando há significativas transformações de fases. Como não é possível ter acesso direto às partes mais profundas da Terra, devido às limitações tecnológicas para enfrentar as altas pressões e altas temperaturas, buscamos simular em laboratório as condições de pressão e temperatura correspondentes ao ambiente mantélico. O manto litosférico e parte do manto astenosférico podem ser hidratados através de processos de subducção, que fazem com que minerais hidratados, como filossilicatos, sejam conduzidos a altas pressões e altas temperaturas. A esmectita, argilomineral de estrutura 2:1 presente nos sedimentos pelágicos depositados sobre a litosfera oceânica, poderia ser um mineral responsável pelo transporte de água e potássio para regiões profundas da Terra. Nestas condições, a esmectita sofre aumento de temperatura e pressão em sua estrutura, ocorrendo uma desidratação intensa do mineral, que grada, aos poucos, para um mineral de camadas mistas esmectita/ilita e, em seguida, para o argilomineral ilita, podendo até cristalizar a fengita. Esta transformação pode ocorrer na diagênese, quando o argilomineral esmectita é submetido a temperaturas moderadas, durante certo tempo, e transforma-se primeiramente em um mineral de camada mista, seguido da transformação completa deste mineral para ilita. Em um ambiente representativo de altas pressões, como uma zona de subducção, com as condições extremas de pressão e temperatura, o comportamento do argilomineral esmectita pode ser completamente diferente do já conhecido. Sendo assim, simular em laboratório as condições de pressão e temperatura deste ambiente, aplicando-as a amostras contendo esmectitas, previamente saturadas com potássio, representa verificar o campo de estabilidade deste mineral e suas transformações durante o processo de subducção.

2) Metodologia:

Os experimentos envolvendo estudos de altas pressões e temperaturas foram realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), no Instituto de Física (IF) da UFRGS com o auxílio de uma prensa hidráulica de 1000 tonf com vídia (carbeto de tungstênio) no centro; duas câmaras de perfil toroidal (com resistência térmica de até 200ºC), que possuem cintamento de anéis de cobre e núcleo de carbeto de tungstênio; e uma gaxeta de material carbonático ($CaCO_3$ misturado com 15% de Al_2O_3, mais 20% da massa total de PVA, que é um composto a base de água com concentração de 10%). A esmectita escolhida para a realização dos experimentos é primeiramente submetida aos processos de separação da fração < 2µm e troca de cátions. Uma configuração ideal (gaxeta) é utilizada para armazenar a amostra durante os experimentos. Primeiramente, a amostra é compactada em cápsulas de cobre cilíndricas. A cápsula de cobre é acoplada dentro de um copo de h-BN (nitreto de boro hexagonal). Sobre e sob o copo, coloca-se duas pastilhas de pirofilita com 2 mm de altura. Toda esta configuração é armazenada dentro de um cilindro de grafite fechado. Devido a sua elevada capacidade térmica e elétrica, o cilindro de grafite age como um "forno" durante o experimento, fornecendo calor para a amostra através da passagem de corrente elétrica emitida. O h-BN é utilizado por ser um sólido macio, que garante boas condições de hidrostaticidade sobre a amostra. A pirofilita, que tem dureza razoável, quando queimada à 1000ºC, melhora as condições de hidrostaticidade e a eficiência na geração de altas pressões, pois diminui a variação total do volume do conjunto.

3) Resultados e Discussões:

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a troca de cátions da esmectita foi efetivada com sucesso. As análises das distâncias interplanares dos dois difratogramas, antes e depois da troca de cátions, mostraram uma variação de 15,20Å para 12,05Å, o que evidencia a diferença da distância interplanar do cátion cálcio, com capacidade de absorver duas camadas de água, em relação ao cátion potássio, com capacidade de absorção de apenas uma camada de água. Nas análises de MEV-*EDS*, confirma-se que os teores de cálcio e potássio sofreram uma modificação esperada e significativa após o procedimento de troca de cátion. Submetendo a esmectita a pressões de aproximadamente 2,5GPa e temperaturas de 400ºC, 500ºC, 600ºC e 700ºC, observa-se, a partir dos dados de difração que, até a temperatura de 500ºC, a esmectita perde parcialmente sua água interlamelar, dando origem a esmectitas com diferentes teores de água nesta posição, que se reflete nos difratogramas por picos em formato de banda. Já a temperaturas mais elevadas, entre 500ºC e 600ºC, sob a mesma pressão de 2,5GPa, a esmectita parece iniciar um processo de transição de fases, cujos resultados ao DRX são característicos do mineral ilita. No

experimento sob 700ºC, observa-se a ocorrência de uma fusão parcial da amostra, indicada no difratograma pela baixa intensidade dos picos. Com os processamentos a 4,0GPa nas mesmas variações de temperatura (400ºC, 500ºC, 600ºC e 700ºC), a esmectita inicial perde totalmente sua água interlamelar, passando a ter um espaçamento de 10Å. Na condição de temperatura de 500°C, observa-se no DRX um aumento substancial da intensidade do pico principal da ilita e uma diminuição da largura do pico, próprio da presença de ilita no sistema. Junto com a cristalização da ilita, um polimorfo do quartzo formado em altas pressões, chamado coesita, também é encontrado. As análises dos espectros de infravermelho das amostras natural, com potássio, e processadas (4,0 GPa a 200ºC e 600ºC) servem como uma forma de complementar os resultados já obtidos nos difratogramas, sendo confirmada uma possível transformação da fase esmectita para ilita, em condições mais extremas de pressão e temperatura. Além desta transformação, fica reforçada a identificação de um polimorfo de alta pressão do quartzo, chamado coesita. Enfatizando-se o experimento de condições mais extremas, a 4,0 GPa e 600ºC, é possível evidenciar as bandas características do mineral ilita, com exceção da banda 3600cm^{-1}, como também da coesita**.**

4) Conclusões:

Conclui-se que a 2,5 GPa, pressão que equivale a aproximadamente 75km de profundidade no manto litosférico, o argilomineral desidrata completamente formando uma nova fase apenas a partir dos 500ºC, o que aumenta a profundidade onde ocorre a desestabilização de filossilicatos e poderia explicar a hidratação de mantos mais profundos. A 4,0 GPa, pressão equivalente a 120km de profundidade em uma zona de subducção, observa-se a desidratação completa e a transformação do mineral já a partir dos 400ºC, auxiliando no entendimento da desidratação do sedimento pelágico em um processo de subducção.

Estudo experimental de lixiviação de potássio em solos

Luis Fernando WU[1], Mirian Chieko SHINZATO[1], Sandra ANDRADE[2]

1- Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) – luiswu75@hotmail.com; mirian.chieko@unifesp.br; 2- Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – sandrade@usp.br

Resumo
Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento geoquímico do potássio durante sua lixiviação em dois tipos de solos de texturas distintas (Gleissolo e Latossolo Vermelho) para verificar sua disponibilidade para as plantas. Inicialmente os solos foram caracterizados física, química e mineralogicamente. Em seguida foram realizados testes de lixiviação em colunas contendo solos com ou sem $CaCO_3$ e uma fonte de K^+ (KCl), por meio de saturação com água destilada. A quantidade de K^+ foi determinada na solução recolhida no final de cada ciclo de 24h (total de 14 ciclos de lixiviação). Os solos estudados possuem textura arenosa e argilosa, ambos são ácidos, pobres em nutrientes e em minerais fontes de K^+. Os testes de lixiviação revelaram que a textura e a presença de cálcio desempenham importante papel na retenção de K^+, já que a taxa de liberação desse nutriente no solo argiloso, no período analisado, foi somente de 28,29% e 26,02% nos sistemas sem e com $CaCO_3$, respectivamente. Nos solos arenosos, a perda de K^+ foi de 45,50% e maior ainda na presença de $CaCO_3$ (72,68%) – provavelmente devido ao fato do Ca^{2+} deslocar o K^+ dos sítios de troca das substâncias presentes no solo (matéria orgânica e minerais). Verificou-se que a disponibilidade de K^+ introduzido no solo depende muito da textura e no caso de solos muito permeáveis como os arenosos, a presença de Ca^{2+} pode intensificar mais as perdas por lixiviação.
Palavra-chave: potássio, lixiviação, solos.

Abstract
This work presents the study of the geochemical behavior of potassium during the leaching process in two soils with distinct textures (sandy and clay) to check its availability to plants. Initially the soils were characterized physically, chemically and mineralogically. The leaching tests were performed in columns containing both soils (with or without $CaCO_3$) and a source of K^+ (KCl) saturated with distilled water. The amount of K^+ was determined in solution collected at each cycle of 24h (total of 14 cycles). The soils have sandy and clay textures, and both are acidic, nutrient-poor and without mineral sources of K^+. The leaching tests showed that the presence of calcium played an important role in the retention of K^+, since the rate of release of this nutrient during the studied period was only 28.29% and 26.02% in soils with and without $CaCO_3$, respectively. In sandy soil the loss of K^+ was higher than the clay soil (45.50%); in the presence of $CaCO_3$ this loss was higher (72.68%), probably due to the preference of Ca^{2+} instead of K^+ by the exchange sites of minerals and higher organic matter content in the soil. The available of potassium in the soil depends largely on the texture; in the case of very permeable soils such as sandy ones, the presence of calcium can increase the losses of K^+ by leaching process.
Keywords: potassium, leaching process, soil.

1. Introdução

O potássio, além do nitrogênio e fósforo, é considerado um dos elementos mais importantes para a fertilidade do solo. Apesar de ser um dos dez elementos mais abundantes da crosta terrestre, as suas propriedades químicas associadas ao intenso processo de intemperismo das regiões de clima tropical, não favorecem o seu suprimento no solo agrícola (Bohn *et. al.,* 2001). Por este motivo, para tornar o solo produtivo, muitas vezes é necessário utilizar quantidades significativas de fertilizantes, que podem englobar até cerca de 40% dos custos variáveis da produção agrícola.

Considerando-se a importância de se determinar o potencial de fertilidade do solo, muitos estudos investigam as formas de K^+ no solo, em função das características químicas e mineralógicas em diferentes tipos de solos. Estas formas de K^+ podem suprir as plantas de modo direto e indireto, a partir de reposição desse nutriente no solo. O potássio pode ocorrer nos solos sob quatro formas: em solução, na fase trocável, na fase não-trocável (fixo) e em minerais (estrutural), existindo um equilíbrio dinâmico entre essas formas (Sparks, 1987).

Esse conhecimento pode auxiliar no manejo correto da adubação potássica, conduzindo à minimização de perdas e, também, à prevenção do esgotamento de K^+ no solo. Assim, o melhor conhecimento do comportamento geoquímico do K^+ no solo pode auxiliar na escolha das melhores condições de aplicação desse insumo, bem como refletir na minimização de seus gastos (Raij *et al*., 2001).

O objetivo desse trabalho consistiu em estudar o comportamento geoquímico do potássio em laboratório, utilizando solos de texturas distintas, com ou sem corretivo de pH ($CaCO_3$), para verificar a disponibilidade desse nutriente para as plantas, a partir da introdução de uma fonte de potássio (KCl).

2. Materiais e Métodos

2.1. Caracterizações física, química e mineralógica

Foram coletados dois tipos de solos com texturas distintas de acordo com as normas estabelecidas pelo Instituto Agronômico de Campinas: um solo classificado como Gleissolo, com textura arenosa do litoral paulista (AR) e Latossolo Vermelho, de textura argilosa coletado no interior de São Paulo (AG). Foram realizadas as seguintes caracterizações: (1) *análise granulométrica* pelo método do densímetro no Laboratório de Física do Solo do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais do Instituto Agronômico de Campinas; (2) *análise química* por fluorescência de raios X no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; (3) *análise de fertilidade*, realizada no Laboratório de Fertilidade do Solo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"; (4) *análise mineralógica* por difração de raios X (DRX) no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo.

2.2. Teste de lixiviação em colunas

Nesses ensaios os solos foram introduzidos em colunas de percolação (20 cm de comprimento) preparadas com garrafas PET, com o fundo revestido com gaze e filtro de papel. Foram preparados dois sistemas de colunas, um com solo arenoso (AR) e outro com solo argiloso (AG). Cada sistema consistiu em 3 colunas que foram preenchidas com 325

cm^3 de solo: (1) somente solo, (2) solo com fonte de potássio (1 g de KCl) e (3) solo com pH corrigido (1 g de $CaCO_3$) e com fonte de potássio (1 g KCl). Em seguida, todos os sistemas foram saturados com água destilada. Após 24 horas as soluções foram recolhidas, e o seu volume e concentração de potássio determinados. As medidas de concentração de potássio foram realizadas com o medidor de íon específico *Compact Ion Meter Cardy*® da Horiba. O processo repetiu-se até a perda de potássio tornar-se constante nos extratos recolhidos, ou seja, após 14 ciclos de lixiviação.

3. Resultados e Discussão

A caracterização química mostrou que AR é rica em SiO_2 e, secundariamente, em Al_2O_3, Fe_2O_3 e CaO. AG por sua vez é composta principalmente por SiO_2, Fe_2O_3 e Al_2O_3 e, secundariamente, TiO_2. A análise de fertilidade (Tabela 1) revelou que ambos os solos possuem acidez baixa, porém o solo arenoso contém teores altos em matéria orgânica (refletindo na CTC), fósforo, cálcio e magnésio, em relação à amostra argilosa.

Tabela 1 – Dados da análise de fertilidade dos solos: Gleissolo de textura arenosa (AR) e Latossolo de textura argilosa (AG).

	pH	M.O.	P	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
		($g.dm^{-3}$)		($mmolc.dm^{-3}$)						(%)
AR	5,9	35,0	110	1,7	89,0	10,0	11,0	100,7	112,1	90,0
AG	5,9	12,0	3,0	1,9	7,0	2,0	22,0	10,9	33,1	33,0

A análise mineralógica indicou que o solo arenoso possui principalmente quartzo e secundariamente micas e caulinitas. O solo argiloso é rico em minerais com ferro (hematita, magnetita e goethita), além de caulinitas, gibbsita e quartzo.

O teste de lixiviação revelou que a lixiviação do potássio foi mais rápida no início, com perdas de até 20,77% em solos arenosos sem $CaCO_3$ e de 47,34% no mesmo solo com Ca^{2+} (Figura 1). Essa perda só veio a diminuir ao longo do tempo, devido à menor disponibilidade de K^+ no meio. A maior perda de potássio no solo com Ca^{2+} pode ser reflexo da preferência das partículas coloidais do solo em reterem Ca^{2+} ao invés de K^+, além da própria textura, que aumenta a capacidade de drenagem do solo.

No caso do solo argiloso, a perda de K^+ foi lenta e constante ao longo do tempo; no final do período analisado o total lixiviado foi 28,29% no solo sem Ca^{2+} e de 26,03% com Ca^{2+}. Nesse caso, a presença de Ca^{2+} não interferiu na retenção do K^+, ao contrário do solo arenoso.

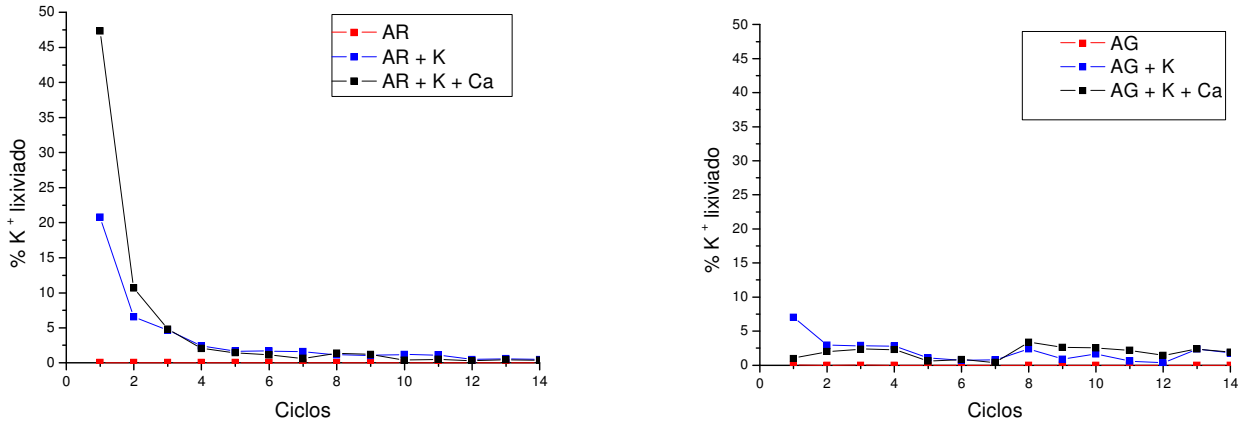


Figura 1 – Porcentagem de perda de potássio em função dos ciclos de lixiviação (24h) com água das colunas contendo solo arenoso (AR) e solo argiloso (AG), com fonte de potássio (AR+K e AG+K) e corrigido com $CaCO_3$ (AR+K+Ca e AG+K+Ca).

4. Conclusão

Os resultados do trabalho revelaram que a principal característica que interfere na perda do K^+ é a textura, já que os solos argilosos retiveram maior quantidade de K^+. A perda desse nutriente nos solos de textura argilosa se manteve constante desde o início, tornando-se biodisponível por mais tempo para as plantas.

No caso dos solos arenosos, além da maior perda de K^+, principalmente no início, a presença de cálcio desfavorece a retenção do nutriente, já que os sítios de troca disponíveis no meio (matéria orgânica e alguns minerais) dão preferência aos íons bivalentes em relação aos monovalentes.

5. Referências

Bohn, H.L.; McNeal, B.L.; O'Connor; G.A. *Soil Chemistry*. 3rd ed. John Wiley Professio, Canada, 2001.

Raij, B.van.; Andrade, J.C.; Cantarella, H.; Quaggio, J.A. *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.* IAC, Campinas, 2001.

Sparks, D.L. Potassium dynamics in soils. *In*: Stewart,B.A. (Ed.). Advances in soil sciences. New York, Springer-Verlag, 6:1-63, 1987.

Capacidade de fixação de potássio no solo pela zeólita e vermiculita

Luis Fernando WU[1], Mirian Chieko SHINZATO[1], Sandra ANDRADE[2]

1- Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) – luiswu75@hotmail.com; mirian.chieko@unifesp.br; 2- Universidade de São Paulo – sandrade@usp.br

Resumo
Vários trabalhos citam a importância do potássio para as plantas, suas diferentes formas disponíveis no solo e ainda seu comportamento geoquímico no processo de lixiviação. Uma vez que o potássio proveniente de fertilizantes fica disponível na fase solúvel dos solos, o objetivo desse estudo foi verificar uma forma de minimizar as perdas de K^+ pela lixiviação, introduzindo-se no solo minerais com elevada capacidade de troca catiônica (CTC), como vermiculita e zeólita. Foram realizados testes de lixiviação em colunas contendo solos com fonte de K^+ (KCl) na presença de vermiculita ou zeólita, por meio de saturação com água destilada. A concentração de K^+ foi determinada na solução recolhida após cada ciclo de esgotamento total da coluna (24h). Foram realizados 14 ciclos de lixiviação. Os resultados revelaram que houve uma diminuição da perda total de K^+ em um solo arenoso de aproximadamente 20% com a introdução de vermiculita, e de 27% com zeólita. Para um solo argiloso a diminuição total de perda de K^+ com a adição de vermiculita foi de 6% e de 11% com zeólita. Verificou-se que, além de evitar a perda de K^+ por lixiviação, a adição de minerais de elevada CTC aumenta a reserva desse nutriente no solo.
Palavras-chave: zeólita, vermiculita, potássio, lixiviação.

Abstract
Several works have already reported the importance of potassium for plants, its different forms available on the soil and also its geochemical behavior in the leaching process. Since the potassium form fertilizer is available as soluble phase of soils, the objective of this study was to determine a way to minimize the K^+ loss by leaching process, introducing minerals with high cation exchange capacity (CEC), such as vermiculite and zeolite. Experimental tests were performed in columns containing soil with a source of K^+ (KCl) and inwith the presence of vermiculite or zeolite, that were leached with distilled water. The concentration of K^+ was determined in the solution collected from each total cycle of 24h. It was performed 14 leaching cycles and the results revealed that there was a decrease in total loss of K^+ in a sandy soil of about 20% by the introduction of vermiculite, and about 27% with zeolite. For a clay soil the decrease of the total loss of K^+ with the addition of vermiculite was about 6% and 11% with zeolite. Finally, the addition of high CEC minerals decreases the potassium loss and increases the reserve of this ion in soils.
Keywords: zeolite, vermiculite, potassium, leaching process

1. Introdução

O Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes no mundo, atrás da China, EUA e Índia e, considerando-se somente o potássio, sua posição sobe para o terceiro lugar (Nascimento *et al.,* 2005). Esse alto consumo de fertilizantes se deve à baixa fertilidade observada na maioria de nossos solos.

A disponibilidade de potássio e a capacidade de suprimento deste nutriente para as plantas dependem da presença de minerais primários e secundários e da aplicação de fertilizantes. Por este motivo a presença de minerais com alta capacidade de troca catiônica, como zeólitas e vermiculitas, pode auxiliar na diminuição das perdas de K^+, além de fornecer reservas deste íon no solo.

Zeólitas são minerais formados por uma estrutura tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4. O desbalanceamento de cargas provocado pela substituição do Al^{3+} pelo Si^{4+} nas estruturas tetraédricas é neutralizado por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, conferindo às zeólitas a propriedade de troca iônica (Holmes, 1994). Além disso, esses minerais possuem uma elevada superfície específica interna devido à porosidade da rede, característica indispensável para uma alta capacidade de troca iônica.

A vermiculita, por sua vez, é um silicato hidratado de formato lamelar, contendo quantidades variáveis de ferro, magnésio, potássio e alumina. A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio entre elas (Aguiar & Novaes, 2002). As propriedades estruturais, somadas aos elevados valores de área superficial específica, também confere à vermiculita elevada capacidade de troca catiônica.

O trabalho teve como objetivo estudar o comportamento do potássio em solos de diferentes texturas, com a introdução de vermiculita e zeólita, para diminuir as perdas desse nutriente durante o processo de lixiviação.

2. Materiais e Métodos

As amostras de vermiculita e de zeólita foram fornecidas pelas empresas Urimamã Mineração Ltda. e Celta Brasil, respectivamente. Os solos utilizados nesse trabalho foram caracterizados em estudo anterior (Wu, 2010), a saber: Gleissolo de textura arenosa formado por minerais de quartzo, micas e caulinita, e de um Latossolo Vermelho de textura argilosa com hematita, magnetita e goethita, além de caulinita, gibbsita e quartzo. A análise desses solos revelaram ainda que os mesmos possuem pH igual a 5,9 e são pobres em K^+.

Com a finalidade de verificar a capacidade da zeólita e da vermiculita em minimizar as perdas decorrentes da solubilização do potássio nos dois tipos de solos, foram realizados testes de lixiviação utilizando 3 sistemas de colunas de percolação contendo: (1) solo + KCl; (2) solo + vermiculita + KCl; (3) solo + zeólita + KCl. As colunas preparadas com garrafa PET foram preenchidas com 325 cm^3 de solo misturados a 5g de vermiculita ou zeólita e 1g de KCl. Em seguida, introduziu-se na coluna água destilada até formar uma fina película na superfície do solo, anotando-se o seu respectivo volume. Após 24h a solução foi recolhida determinando-se seu volume e a concentração de K^+ lixiviado em cada sistema.

As medidas de concentração de potássio foram realizadas com o medidor de íon específico *Compact Ion Meter Cardy*® da Horiba. O processo repetiu-se até constatar uma diminuição ou estabilidade nos teores de potássio, determinados nos extratos recolhidos a cada 24h. No total foram realizados 14 ciclos de lixiviação.

3. Resultados e Discussão

Verificou-se que a introdução de vermiculita e de zeólita nas colunas de solos diminuiu significativamente a perda de potássio por lixiviação (Figura 1).

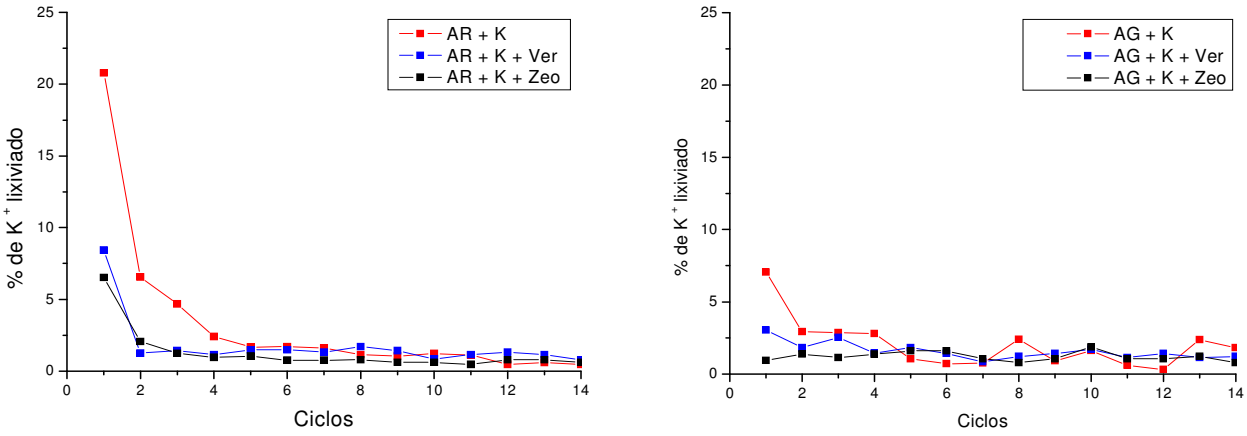


Figura 1 – Perda de potássio em % em função dos ciclos de lixiviação com água (24h) das colunas contendo solo arenoso (AR) e argiloso (AG), com a presença de fonte de potássio (K) e vermiculita (Ver) ou zeólita (Zeo). Os sistemas de referência do solo arenoso (AR+K) e argiloso (AG+K) permitem comparar a eficiência de cada mineral introduzido nos sistemas.

Comparando-se as concentrações de K^+ obtidas nos extratos, coletados nas colunas de solos na ausência e presença dos minerais de elevada CTC), verificou-se que houve diminuição significativa de perdas desse nutriente por lixiviação, principalmente nos primeiros ciclos.

A introdução de vermiculita no solo arenoso melhorou a retenção total de K^+ no período analisado (14 ciclos) em cerca de 20%, e no solo argiloso em aproximadamente 6%. Do mesmo modo, a zeólita revelou melhor desempenho, aumentando a retenção de K^+ no solo arenoso em aproximadamente 27% e no solo argiloso em 11%.

A perda inicial de K^+ no solo arenoso foi maior e diminuiu a partir do 3º ciclo, permanecendo constante ao longo dos demais. Para os solos argilosos verificou-se que a perda desse nutriente ao longo de todo o período analisado permaneceu praticamente constante, desde o início do processo de lixiviação. Essa estabilidade pode indicar que houve a saturação desse íon nos sítios de adsorção e troca dos minerais (vermiculita e zeólita), mostrando que o sistema entrou em equilíbrio.

Ressalta-se, portanto, a importância dessa fração aprisionada na estrutura da vermiculita e zeólita, que pode servir de reserva desse nutriente no solo, quando toda a fração solúvel for lixiviada.

4. Conclusão

A introdução de minerais de elevada CTC, como vermiculita e zeólita, se revelaram muito eficazes na diminuição de perdas de potássio por lixiviação.

A passagem do K^+ solúvel (proveniente do KCl) para a forma não trocável (estruturas da vermiculita e zeólita) é rápida e eficiente, garantindo que parte desse íon permaneça no solo como uma reserva.

Observou-se ainda, dentre os dois minerais, que a zeólita desempenhou melhor o papel em fixar o K^+ e, por isso, sua aplicação pode ser de grande interesse para a economia de fertilizantes.

5. Referências

Aguiar, M.R.M.P., Novaes, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25(6B): 1145-1154, 2002.

Holmes, D.A., Zeolites. *In:* Carr, D. D. (Ed). Industrial Mineral and Rocks. Society for Mining Metallurgy and Exploration, Littleton, 1129p.,1994.

Nascimento, M., Monte, M.B.M., Loureiro, F.E.L. Potássio. *In*: Luz, A.B & Lins, F.A.F. (Eds). Rochas & Minerais industriais: Usos e especificações. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 8: 173-199, 2005.

Wu, L.F. *Estudo de lixiviação de potássio no solo*. Diadema, Universidade Federal de São Paulo, 52 p., 2010. (Trabalho de conclusão de curso).

Estudo Experimental do Sistema Nefelina - Kalsilita - Diopsídio a 7.7 GPa e suas Implicações nos Mecanismos de Estabilização do Potássio no Manto Superior

Susan Martins DRAGO, Rommulo Vieira CONCEIÇÃO

Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – susan.drago@ufrgs.br; rommulo.conceicao@ufrgs.br

RESUMO
A construção do diagrama ternário Ne – Ks – Di (nefelina-kalsilita-diopsídio) através de técnicas de petrologia experimental busca responder questões sobre a origem de rochas alcalinas e o comportamento dos elementos incompatíveis no manto da Terra durante o período de acreção planetária. O potássio, um elemento litófilo incompatível, poderia ter sido aprisionado em porções mais profundas do manto terrestre em uma fase potássica estável sob altas pressões durante a fase de acreção. A finalidade deste estudo é investigar a composição das fases minerais estáveis e do líquido produto da fusão parcial, estável em equilíbrio com o líquido no diagrama Ne-Ks-Di em altas pressões. Estudos experimentais neste diagrama estão sendo realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) em prensa de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal a pressão de 7,7 GPa. Através de análise semiquantitativa em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com sistema EDS (Energy System Dispersive) e de Difração de Raios X, foi identificada kalsilita, jadeíta cálcico-magnesiana e piropo (com Ca).

Palavras-Chave: petrologia experimental, diagrama de fases ternário, altas pressões, potássio

ABSTRACT
The construction of the phase diagram Ne - Ks - Di through techniques of experimental petrology seeks to answer questions about the evolution of the Earth and the behavior of incompatible elements during the planetary accretion. Potassium, a litophile and incompatible element, could have been trapped in the deeper portions of the mantle during this phase of accretion in a stable potassic phase. The purpose of this study is to investigate the composition of mineral and melt phases stable and in equilibrium, at high pressure in the diagram Ne-Ks-Di. Experimental studies in this diagram are being conducted at the Laboratory of High Pressures and Advanced Materials (LAPM) press in 1000 with cameras tonf profile toroidal pressure of 7.7 GPa. By semiquantitative analysis in scanning electron microscopy (SEM) with EDS (Energy Dispersive System) and X-ray Diffraction, we identified kalsilita, jadeite and calcium-magnesium (Ca) pyrope.

Keywords: experimental petrology, ternary phase diagram, high pressure, potassium

1. INTRODUÇÃO

O potássio (K) é um importante elemento na terra pois, como é um elemento litófilo, com raio iônico grande (LILE), é fortemente fracionado durante processos de diferenciação, é importante para muitos grupos minerais (feldspatos, micas, anfibólios) e, na forma ^{40}K, contribui para a quantidade de calor interna do planeta (Harlow, 2004). Sendo este um elemento incompatível no manto, possui uma tendência de ir para o líquido quando ocorrem fusões parciais. O seu comportamento geoquímico em altas pressões vem sendo

amplamente discutido por muitos autores a fim de encontrar explicações para a sua estabilização em condição mantélicas profundas ou até mesmo no núcleo, uma vez que cálculos da quantidade esperadas para este elemento na Terra, utilizando-se a razão K/U como referência, demonstram que este elemento está inesperadamente empobrecido (Arévalo et al., 2009). Este empobrecimento poderia ser explicado pela captura do K, junto com outros elementos incompatíveis e voláteis, em porções mais profundas da Terra durante o período de acreção planetária (Corgne et al., 2007). Muitos estudos foram propostos a fim de encontrar fases potássicas de alta pressão utilizando diagramas de composição simplificada, como o proposto por Liu (1978 e 1987), mas não demonstram como o potássio resistiu ao ser retirado do manto, devido ao seu caráter incompatível. Este trabalho pretende explorar a estabilidade das fases potássicas em altas pressões, e a interação destas fases com um líquido produto da fusão parcial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho proposto está sendo realizado a partir de técnicas de petrologia experimental com experimentos de alta pressão e alta temperatura realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS em prensa de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal a pressão de 7,7 GPa seguindo metodologia especificada por López Villanueva (2004). O material inicial é produzido a partir de óxidos e carbonatos em proporções estequiométricas. Por meio de análises de Difração de Raios-x é feita a identificação das fases geradas no experimento e por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com o sistema EDS (Energy System Dispersive), a visualização das texturas formadas e também realização de análises semiquantitativas, das fases cristalizadas e do líquido em equilíbrio formado.

3. RESULTADOS

Um experimento foi realizado durante 8 horas em pressão de 7,7 GPa e temperatura de 1000 ℃, com material inicial composto por 45% Kalsilita, 25% Nefelina e 30% Diopsídio.

Em análises com sistema EDS em MEV foi identificada presença de um outro aluminossilicato rico em potássio (Tabela 1). A composição do líquido presente em equilíbrio com as fases para a construção do diagrama não pode ser determinada, pois não houve reação total do material inicial, bem como a cristalização de fases euédricas (Figura 2). Houve ainda a reação da cápsula de Ferro que envolve a amostra, contaminando o sistema. A análise de difração de Raios X deste experimento mostra que houve cristalização de kalsilita, jadeíta cálcico-magnesiana e piropo (Figura 1).

Este primeiro experimento mostra que a kalsilita é estável a 7,7 GPa e pode ser um provável mineral reservatório de potássio no manto superior.

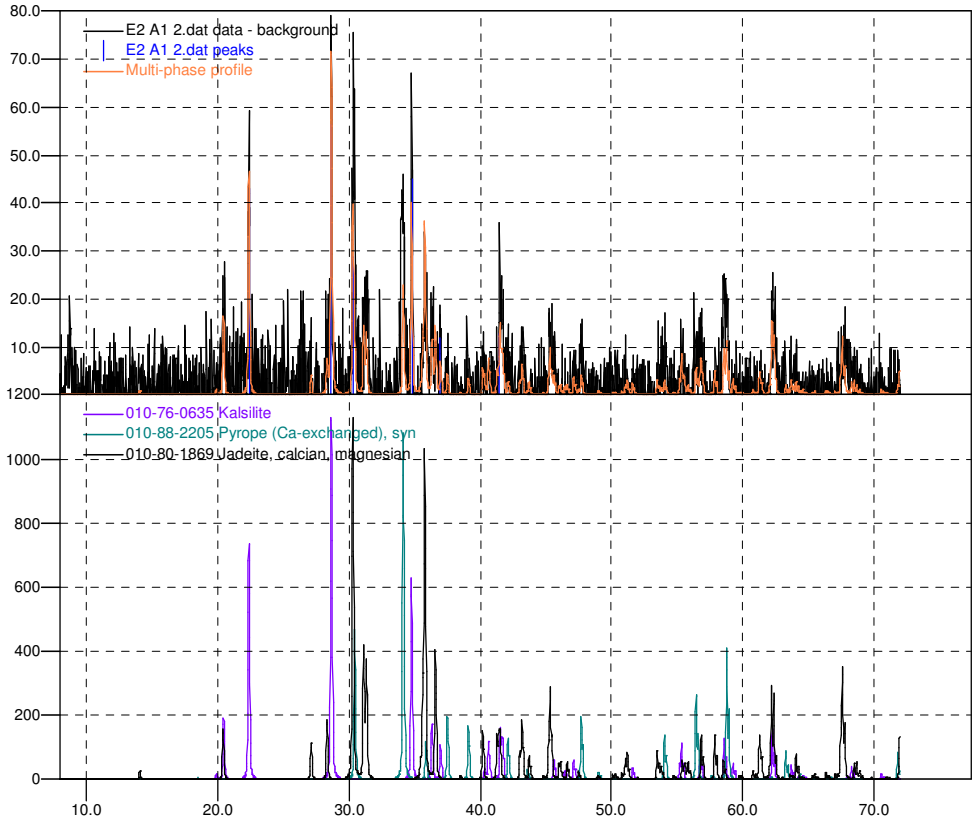


Figura 1: Difratograma do experimento realizado onde foram identificadas três fases: Kalsilita, Jadeíta cálcico-magnesiana e Piropo.

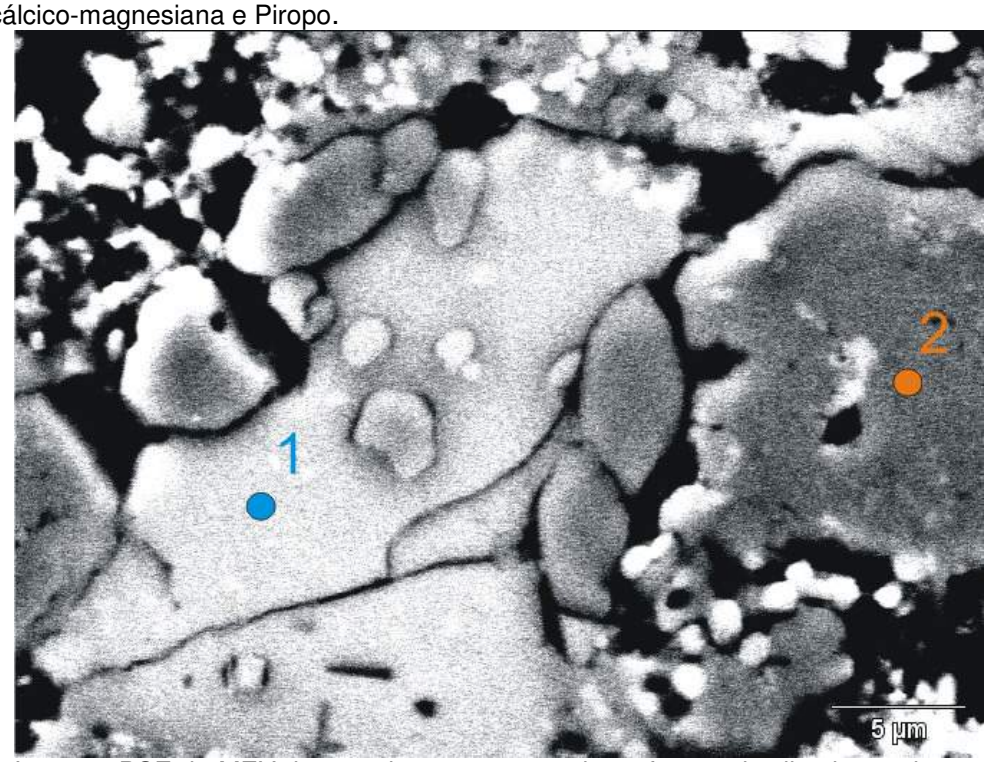


Figura 2: Imagem BSE de MEV do experimento mostrando as fases cristalizadas onde, nos pontos 1 e 2, foram identificados aluminossilicatos com alto teor de potássio.

Tabela 1: Composição química dos dois pontos indicados na figura 2. Aquisição por análise EDS. Valores em porcentagem.

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3
1	0,00	0,67	28,35	36,60	33,93	0,29	0,16
2	0,40	8,98	29,96	40,04	16,80	3,65	0,17

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O resultado apresentado refere-se apenas a um ponto em 7,7 GPa e uma determinada temperatura. Entretanto este resultado mostra que mesmo com o caráter incompatível, o potássio pode estabilizar em fases minerais estáveis a altas pressões, mesmo em equilíbrio com um líquido potássico. Os trabalhos futuros a serem desenvolvidos tentarão melhor caracterizar estas fases e determinar a razão K/Na em todas as fases estáveis em altas pressões.

REFERÊNCIAS

ARÉVALO JUNIOR, Ricardo; MCDOUNOGH, William F.; LUONG, Mario. The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle composition, structure and thermal evolution. **Earth And Planetary Science Letters**, n. 278, p.361-369, 2009.

CORGNE, Alexandre; Keshav, Shantanu; Fei, Yingwei; McDonough, William F. How much potassium is in the earth core? New insights for partitioning experiments. **Earth And Planetary Science Letters**, n. 256, p. 567-576, 2007.

HARLOW, George E.; DAVIES, Rondi. Status Report on stability of K-rich phases at mantle condition. **Lithos**, n. 77, p. 647-653, 2004.

LIU, Lin-gun. High-pressure phase transitions of kalsilite and related potassium bearing aluminosilicates. **Geochemical Journal**, n. 12, p. 275-277, 1978.

LIU, Lin-gun. High-pressure phase transitions of potassium aluminosilicates with an emphasis on leucite. **Contributions To Mineralogy And Petrology**, n. 95, p.1-3,1987.

LÓPEZ VILLANUEVA, Antônio Emel. 2004. Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

Aplicação do resíduo da indústria do alumínio no solo e seus efeitos no pH e na fixação de Pb^{2+}

Vanessa da Silva ANDRADE[1], Mirian Chieko SHINZATO[2]

1- Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) – v.andrade@unifesp.br; 2- Universidade Federal de São Paulo - mirian.chieko@unifesp.br

Resumo
Na produção do alumínio gera-se um resíduo altamente alcalino (lama vermelha) que é, comumente, descartada em enormes áreas a céu aberto, suscetíveis a transbordamento em períodos de intensa chuva. Este trabalho tem como objetivo analisar o efeito desse resíduo no pH e na fixação de Pb^{2+} no solo e também comparar seu desempenho com outro material muito utilizado na agricultura para a correção de pH, o $CaCO_3$. Para tanto, o solo e a lama vermelha foram caracterizados química, física e mineralogicamente e, em seguida, submetidos a testes de incubação por 60 dias, onde para cada sistema contendo solo (com e sem Pb^{2+}) foram introduzidos proporções diferentes de lama vermelha e $CaCO_3$. A cada 10 dias o pH dos sistemas foi lido; após o período de incubação, uma alíquota de cada solo contendo Pb^{2+} foi lixiviado com soluções ácidas e, em seguida, o teor de Pb^{2+} foi analisado por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio indutivo. Verificou-se que tanto a fonte de carbonato quanto a lama vermelha, elevaram o pH do solo, sendo o último mais eficiente. Por outro lado, a presença desses materiais também deve ter aumentado o ponto de carga zero dos sistemas, já que as lixiviações com as soluções ácidas liberaram significantemente o chumbo dos solos contaminados. Espera-se entender melhor essa propriedade determinando-se o ponto de carga zero dos sistemas estudados.

Palavras-chave: lama vermelha, metal pesado, pH, solo.

Abstract
The production of aluminum generates a highly alkaline waste (red mud) that occupies large areas that may overflow during rainy season. This work analyzes the effect of this residue in the soil pH and its Pb^{2+} fixation capacity and also compares its performance with another material widely used in agriculture for the correction of pH, as $CaCO_3$. For this purpose, soil and red mud were chemical, physical and mineralogical characterized and were submitted for 60 days on incubation tests. In these tests different proportions of red mud and $CaCO_3$ were introduced into the soil (with and without Pb^{2+}). Every 10 days the pH of these systems has been read, after the incubation period an aliquot of each soil containing Pb^{2+} was leached with acid solutions. Then, the Pb^{2+} content was analysed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. It was found that both source of carbonate as the red mud increased soil pH, the latter being more efficient. Moreover, these materials should also have increased the point of zero charge of the systems. So, the leaching of the contaminated soils with acid solutions was released more lead. The point of zero charge of the systems could be performed to the better understanding of this property.

Keywords: red mud, heavy metals, pH, soil.

1. Introdução

A lama vermelha é um resíduo industrial produzido a partir do processo Bayer, que apresenta elevado pH devido à grande quantidade de soda cáustica (NaOH) utilizada no processo de remoção do alumínio da bauxita. Em função dos transtornos causados pela geração de lama vermelha, seja pelo espaço físico ocupado como pela ameaça de acidentes ambientais (Silva Filho *et al.,* 2007), tem-se estudado várias alternativas para sua utilização, como em catalisadores, indústria de esmaltes e cerâmicas etc. No entanto, até o momento, essas alternativas não se mostraram economicamente viáveis ou capazes de

conter a demanda de produção deste resíduo. Vários estudos vêm testando o uso deste resíduo na retenção de metais pesados, neutralização de pH em solos e no tratamento de resíduos líquidos (Brunori, *et al.*, 2005).

Assim, o presente trabalho pretende analisar por meio de experimentos laboratoriais, o uso da lama vermelha no solo e verificar o seu efeito no pH e na capacidade de fixação de íons metálicos, como o Pb^{2+}.

2. Materiais e Métodos

Nesse estudo foram utilizados a lama vermelha cedida pela ALCAN e o solo coletado no litoral do Estado de São Paulo e classificado como Gleissolo. Esses dois materiais foram caracterizados física (textura), química (fluorescência de raios X) e mineralogicamente (difração de raios X).

Para verificar o efeito da introdução da lama vermelha no pH e na fixação de chumbo no solo foram testados, em paralelo, a eficiência do $CaCO_3$, comumente utilizado para corrigir o pH de solos agrícolas. Nesses testes foram adicionados a 300g de solo (com e sem chumbo) 0,5g, 1,0g e 2,0g de lama vermelha e $CaCO_3$. Esses sistemas permaneceram incubados por 60 dias, mantendo-se a umidade em torno de 30%. A cada intervalo de 10 dias o pH do solo foi lido em solução de $CaCl_2$ (0,01M) (Camargo *et al.,* 2009). Após o período de incubação, uma alíquota de cada solo tratado foi lixiviado com soluções ácidas preparadas com ácido acético, de acordo com a norma ABNT 10006 (2004). Todas as concentrações de Pb^{2+} foram determinadas por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio indutivo no Laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

3. Resultados e Discussão

O solo analisado possui pH 5,9, CTC igual a 112,1mmolc.dm^{-3}, 35 g.dm^{-3} de matéria orgânica e textura arenosa. Sua composição química revelou presença de SiO_2 (85,4%) e secundariamente de Al_2O_3 (3,8%), Fe_2O_3 (2,8%) e CaO (1,1%). Os principais minerais presentes nesse solo são quartzo, micas e caulinita. A lama vermelha, por sua vez é formada principalmente por Fe_2O_3 (27,1%), Al_2O_3 (21,7%), SiO_2 (16,6%) e, secundariamente, por Na_2O (8,9%), CaO (4,3%) e TiO_2 (4,5%). A partir da análise por difração de raios X, verificou-se que as principais fases minerais presentes na lama vermelha são goethita, gibbsita, calcita, illita e hematita.

Os valores de pH medidos a cada intervalo de 10 dias (Figura 1) nos testes de incubação de solo revelaram que a lama vermelha contribuiu mais com a elevação do pH do

solo que o $CaCO_3$. Verificou-se, também, que o pH do solo aumenta também com a quantidade de material (lama vermelha e $CaCO_3$) acrescentado ao solo.

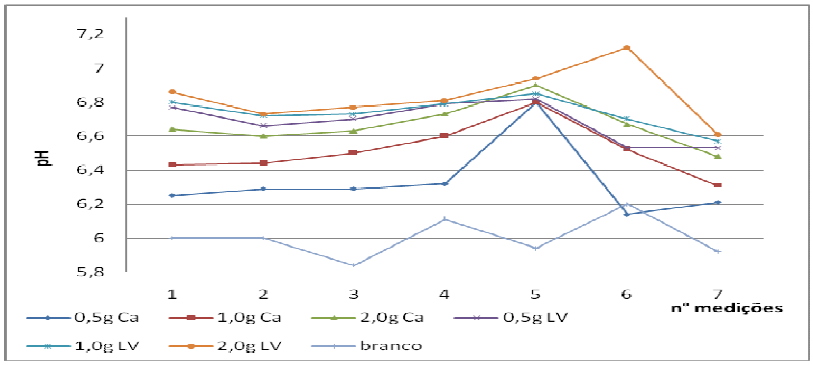


Figura 1 – Variação do pH do solo na presença de lama vermelha (LV) e $CaCO_3$ (Ca) em diferentes proporções (0,5g, 1,0g e 2,0g) durante o período de incubação. O branco refere-se à amostra de solo sem adição de materiais.

Quanto à lixiviação dos solos contaminados com Pb^{2+} por soluções ácidas, verificou-se que a lama vermelha e o $CaCO_3$ não mantiveram o pH do solo elevado, já que os sistemas adquiriram o mesmo pH inicial das soluções (Tabela 1).

Tabela 1 – Porcentagem de Pb^{2+} liberado dos solos contaminados (Bco Pb^{2+}) e tratados com lama vermelha (LV) e $CaCO_3$ (Ca) a diferentes proporções (0,5g, 1g e 2g) na lixiviação com soluções de ácido acético (HAc) a pH 4,8 e 2,9.

Amostra	*Bco Pb^{2+}*		*0,5g Ca*		*1g Ca*		*2g Ca*		*0,5g LV*		*1g LV*		*2g LV*	
	pH	*%*	*pH*	*%*	*pH*	*%*	*pH*	*%*	*pH*	*%*	*pH*	*%*	*pH*	*%*
HAc (pH 4,8)	4,9	nd	4,9	58,7	5,0	61,7	5,0	55,7	4,9	66,6	4,9	nd	4,9	58,3
HAc (pH 2,9)	3,6	100	3,5	nd	3,6	100	3,8	100	3,6	100	3,5	100	3,6	100

nd - não detectado

A análise dos dados da tabela 1 revelou ainda que a solução ácida de pH 4,8 lixiviou cerca de 60% em média de Pb^{2+} dos sistemas contendo $CaCO_3$ e lama vermelha, enquanto que no solo sem esses materiais (Bco) não se observou liberação desse metal. Provavelmente a adição de $CaCO_3$ e de lama vermelha aumentaram o PCZ do solo para acima de 5 (pH medido nos sistemas) – já que os óxidos presentes na lama vermelha possuem PCZ entre 8 e 9 e a calcita em torno de 10 (Essington, 2004) - e, consequentemente, os componentes desses dois materiais passaram a apresentar capacidade em atrair ânions. Essa análise considera que se um mineral encontra-se em solução a PCZ e o pH do sistema é baixado, o H^+ irá se ligar às hidroxilas da superfície dos sólidos, gerando cargas positivas e favorecendo a adsorção aniônica. Da mesma forma, cargas superficiais negativas irão surgir se o pH for aumentado a partir do PCZ, favorecendo a adsorção de cátions.

Em relação à lixiviação das amostras com solução ácida de pH 2,9, todo o chumbo encontrado nos solos contaminados foi lixiviado. A total lixiviação do Pb^{2+} também se deve ao pH dos sistemas que, nesse caso, estão bem abaixo do PCZ, podendo inclusive favorecer a dissolução de alguns minerais do meio.

Para se conhecer melhor as propriedades da lama vermelha em reter metais pesados no solo há a necessidade, portanto, de se realizar novos testes utilizando outras proporções (maiores) desse resíduo e ainda determinar os valores de PCZ de cada sistema.

4. Conclusões

Verificou-se que a introdução de lama vermelha no solo eleva o pH do sistema de maneira mais efetiva que o $CaCO_3$. Provavelmente essa adição também provoca o aumento dos valores dos PCZ nos solos.

O aumento da PCZ dos sistemas, por sua vez, pode diminuir a capacidade de adsorção de cátions pelos componentes presentes no solo, por isso verificou-se a liberação e não a retenção de Pb^{2+} nos sistemas analisados.

Para verificar a contribuição efetiva da lama vermelha na propriedade de retenção de Pb^{2+} no solo, é preciso determinar o ponto de carga zero dos sistemas estudados.

5. Referências Bibliográficas

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) NBR (Norma Brasileira) 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. *ABNT NBR 10004:2004*. 71p.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials* B117, 55-63, 2005.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. *Métodos de análises química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico Campinas*. Boletim Técnico n.106. Instituto Agronômico de Campinas (IAC), Campinas (SP). 2009.

ESSINGTON, M.E. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, 553p. 2004.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M.C.M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, 12(2):322-338, 2007.

Efeito da alta pressão e da alta temperatura na estabilidade estrutural de esmectitas dopadas com elementos terras raras

Vicente F. STEFANI[1], Rommulo V. CONCEIÇÃO[1]

1– Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – vicentestefani@hotmail.com rommulo.conceicao@ufrgs.br

RESUMO

As esmectitas são filossilicatos que possuem uma estrutura tipo 2:1, na razão de tetraedro:octaédro, com uma alta capacidade de troca de cátions (CTC) nas intercamadas. Por estas e outras características, as esmectitas têm sido usadas em diversas partes do mundo como barreiras geoquímicas secundárias para contenção de vazamento de líquidos contendo elementos radioativos em depósitos definitivos de rejeito nuclear, onde o cátion radioativo poderia ser capturado pela esmectita através de trocas catiônicas. No entanto, muito pouco se sabe sobre a estabilidade da argila esmectita sob condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT). Estudos preliminares desenvolvidos por nosso grupo em esmectitas cálcicas dioctaédricas, mostraram que a esmectita sob altas temperaturas e a 1 atm perde inicialmente sua água lamelar e se mantém colapsada até uma temperatura limite. Após 700ºC ocorre uma reorganização estrutural. Estudos em altas pressões e à temperatura ambiente desenvolvidos por nosso grupo demonstram que a estrutura da esmectita matem-se estável até 7,7 GPa. Neste trabalho, foi testado a substituição do cálcio das esmectitas pelo cátions de elementos terras raras pesados, através da técnica de troca de cátions, e testado a estabilidade desse mineral sob altas pressões e altas temperaturas. Até o presente momento já conseguimos realizar uma troca catiônica utilizando o La^{+3} como um dos elementos terras raras. Para atingirmos pressões e temperaturas elevadas, na ordem de 7,7 GPa e até 1000ºC respectivamente, estão sendo usadas prensas hidráulicas, com câmaras do tipo toroidal. A amostra ainda é circundada por uma gaxeta, com o objetivo de transmitir a pressão de forma mais hidrostática possível. Para pressões ainda mais elevadas será utilizado a uma célula de bigorna de diamante (DAC). Análises no MEV, na difração de Raio X e no FTIR, estão sendo feitas para estudar o efeito das condições extremas na estrutura da esmectita, e verificar se há alguma mudança na sua estrutura trivalente.

Palavras chaves: Esmectita, Elementos Terras Raras, Alta Pressão

ABSTRACT

Smectites are phyllosilicates with high cation exchange capacity (CEC) in the interlayers. For these and other features, smectites have been used in various parts of the world as secondary barriers for possible leak of liquids that contain radioactive elements in definitive deposits of nuclear waste disposal. In such case, radioactive cation could be captured by smectite through cationic exchanges. However, very little is known about the stability of smectite under high pressures and high temperatures (HPHT). Preliminar studies developed by our group in dioctahedral calcium smectites showed that the smectite structure is stable, remaining dioctahedric after processing up to 7.7 GPa and at room temperature. This work intends to replace the calcium of the smectite for heavy rare earth elements (REE) using the CEC characteristic of the smectite. We have achieved a cation exchange in smectite using La^{+3} as REE so far. Results in SEM/EDS showed that there was not more evidence of calcium in the sample after CEC procedures; on the other hand, a large amount of lanthanum was present. Our next step is to submit La-rich smectite under extreme conditions of pressure and temperature in order to investigate the structure and chemical changes. To achieve high pressures, hydraulic presses with boards of anvils with toroidal profile and diamond anvil cell (DAC) is being used. SEM, X-ray diffraction and FTIR in situ analysis will be performed on all samples.

Keywords: Smectite, Rare Earth Elements, High Pressure

1) Introdução:

A escolha do local de deposição do rejeito radioativo depende de inúmeros fatores, incluindo fatores humanos e das propriedades físico-químicas características do rejeito, do ambiente onde ele será depositado e das barreiras geoquímicas/de engenharia utilizadas. Essas propriedades físico-químicas e as características das barreiras controlarão possíveis interações entre fluídos, oriundos tanto do processo de alteração do rejeito radioativo, como de águas meteóricas que agem como agente intemperizante, e a rocha circundante. As esmectitas, mineral principal do material bentonítico amplamente utilizado como barreira geoquímica, são filossilicatos que possuem alta área superficial e uma estrutura tipo 2:1, com uma alta capacidade de troca de cátions (CTC) nas intercamadas e sítios específicos para os processos de sorção. Por estas características, as esmectitas têm sido usadas em diversas partes do mundo como barreiras secundárias para contenção de vazamento de líquidos contendo elementos radioativos em depósitos definitivos de rejeito nuclear. Entretanto, devido à carga trivalente da maioria dos actinídeos, os mesmos não possuem tendência de serem absorvidos pelas esmecitas em sua região interlamelar, embora possam ser adsorvidos em sítios de borda específicos da estrutura, mesmo que estas reações possam apresentar caráter reversível. Somado a isso, o efeito térmico (causado pelo decaimento dos radionuclídios dos rejeitos) e o da pressão (causado seja pelo confinamento do rejeito em regiões profundas, bem como por ondas de choque provocadas por sismos) sobre a estabilidade das esmectitas, devem ser investigadas, sob o ponto de vista das possíveis variações das interações do mineral com os radionuclídeos.

Nos estudos do gerenciamento dos resíduos nucleares, os lantanídeos são preferencialmente usados em laboratórios experimentais como análogos químicos dos actinídeos, pois devido a sua alta atividade radioativa, impõem perigos à saúde humana durante a sua utilização. Assim, como os actinídeos (radioativos), os lantanídeos também têm carga trivalente e suas interações com os argilominerais tendem a ser semelhantes àquelas com os actinídeos.

2) Metodologia

A partir do fornecimento de um testemunho de furo de sondagem da rocha bentonita, oriundo da Formação Rio do Rastro, na cidade de Melo – Uruguai, a preparação das amostras foi realizada, separando-se o argilomineral esmectita da rocha, através do método de separação granulométrica para fração < 2μm. Processamentos de altas temperaturas e altas pressões foram realizados no laboratório de altas pressões e materiais avançados (LAPMA) do institudo de física da UFRGS. Para atingirmos pressões elevadas, da ordem de 7,7 GPa, é utilizada uma câmara de alta pressão do tipo toroidal, comprimida por uma

prensa hidráulica capaz de aplicar uma força de até 1000 tonf. As câmaras do tipo toroidal são basicamente dois pistões de metal-duro (carbeto de tungstênio ligado com Co, também conhecido como widia), A amostra ainda vai circundada por uma gaxeta, que tem a finalidade de transmitir a pressão de forma hidrostática para a amostra, além de atuar como limitador de espessura e de volume da amostra. Para isso ela deve ter propriedades do tipo: ter baixa condutividade elétrica, ter baixo coeficiente de compressibilidade, ser termicamente estável, ser quimicamente estável e não sofrer transformações de fase nas condições de processamento. No interior da gaxeta é montado um conjunto de elementos, chamado de célula de reação. O elemento mais externo é um cilindro de grafite, que servirá como meio onde passará uma corrente para aquecer a amostra, como será comentado posteriormente. No interior do cilindro de grafite existe uma cápsula de nitreto de boro hexagonal (hBN), que é um bom transmissor de pressão por ser um sólido macio, além de ser isolante elétrico e ter uma razoável condutividade térmica. A amostra é posta no interior do hBN, e discos de pirofilite, que atuam como isolante térmico e também elétrico, são colocados na parte superior e inferior dessa cápsula. Adicionalmente, discos de grafite são inseridos nas extremidades da célula de reação.

3) Resultados

Pela difração de raios X da amostra da esmectida dopada com La^{+3}, observa-se que houve uma mudança no pico principal 001 da esmecita, indicando uma mudança da distância interplanar das lamelas de 15,21 Å para 15.7 Å. Foi realizado também uma análise composicional da amostra através do microscópio eletrônico de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) antes e após o processo de troca. É possível observar que a quantidade de Ca, que na esmectita pura possuía uma quantidade significativa, já não possui mais indícios após o processo de troca. Ainda, a quantidade de La mostrou estar bastante elevada, um forte indicativo de que ocorreu uma troca do Ca por La, na interlamela. A quantidade de Cl também é baixa, corroborando com a hipótese de que o La encontrado substituiu o Ca e não está mais ligado ao Cl. Devido à baixa quantidade de amostra gerada, o processo de dopagem teve que ser repedido várias vezes, e os resultados mostraram que a troca catiônica continua ocorrendo. Um processamento já foi realizado em alta pressão e alta temperatura (2,5 GPa/650°C), onde ocorre a mudança de fase da esmectita para Ilita. Porém as análises de difração de raios-X e Infra-vermelho ainda não foram realizadas nessas amostras. Processamentos em outras condições e utilizando elementos terras raras mais pesados ainda serão realizados.

Estudo de processos para retenção de césio em granito: análise petrográfica, porosidade, permeabilidade e coeficiente de distribuição.

Jean de Brito BELLINE[1], Marja SIITARI-KAUPPI[2], Maarit KELOKASKI[2], Paul SARDINI[3], Márcia Elisa Boscato GOMES[4], Sérgio Botelho de OLIVEIRA[5], Danns Pereira BARBOSA[6], André Sampaio MEXIAS[4], Milton Luiz Laquintinie FORMOSO[1]

1- Prog. de Pós Grad. em Geociências. IG/UFRGS. Brasil – jean.belline@ufrgs.br; milton.formoso@ufrgs.br. 2- Laboratory of Radiochemistry. Univ. de Helsinki. Finlândia - marja.siitari-kauppi@helsinki.fi; maarit.kelokaski@helsinki.fi; 3- Laboratory HydrASA. Univ. de Poitiers. França - paul.sardini@univ-poitiers.fr; 4- Depto. de Mineral. e Petrol.. IG/UFRGS. Brasil - marcia.boscato@ufrgs.br; andre.mexias@ufrgs.br; 5- Depto. de Química, IFG. Brasil. - dr_botelho@yahoo.com.br; 6- Depto. de Química, UFG - dannspb@gmail.com.

Resumo
A segurança de depósitos geológicos para rejeitos radioativos de alto nível de atividade é tratada em diversos países desde décadas anteriores. Mecanismos de sorção são fundamentais para se avaliar o comportamento de radionuclídeos em águas subterrâneas. O césio é um importante radionuclídeo pois é uma das espécies dominantes nos primeiros 300 anos dos produtos de fissão oriundos dos combustíveis nucleares. Esse trabalho teve como objetivo a avaliação da porosidade e a permeabilidade de rochas (amostras moídas e em blocos) por diversas técnicas. Entre elas, o método da autoradiografia através da resina polimetilmetacrilato com carbono-14 (^{14}C-PMMA). Ensaios de sorção e difusão também foram realizados, em laboratório, visando identificar os caminhos de migração do ^{134}Cs bem como os coeficientes de distribuição(K_D) desse radionuclídeo nas diferentes amostras empregadas.

Palavras-chave: rejeito nuclear, porosidade, permeabilidade, autoradiografia, coeficientes de distribuição, césio 134.

Abstract
The safety of geological repositories for radioactive wastes of high activity level is treated in several countries since the previous decades. Sorption mechanisms are essential to evaluate the behavior of radionuclides in groundwater. Cesium is an important radionuclide because it is one of the dominant species in the first 300 years of fission products from nuclear fuel. This study aimed to evaluate the porosity and permeability of rocks (ground samples into blocks) by various techniques. Among them, the method of autoradiography using polymethylmethacrylate resin with carbon-14 (^{14}C-PMMA). Sorption and diffusion tests were also conducted in the laboratory to identify the paths of migration of ^{134}Cs and the distribution coefficients (K_D) this radionuclide in the samples employed.

Keywords: radiowaste disposal, porosity, diffusion, autoradiograph, distribution coefficients, cesium 134.

1. Introdução

Depósito geológico subterrâneo é o conceito mundialmente aceito para a solução definitiva do problema de rejeitos radioativos, sobretudo os de alto nível (*HLRW*, sigla em língua inglesa para *high level radioactive waste*). Diversos países (Alemanha, Canadá, China, Espanha, EUA, Finlândia, França, Suécia, Suíça e Taiwan, por exemplo) adotam esse conceito e têm desenvolvido, ao longo das últimas décadas, minuciosos trabalhos sobre o tema. O granito apresenta propriedades adequadas e tem sido considerado como potencial rocha hospedeira para o *HLRW*. (Neretnieks, 1980; Andersson et al., 1981; Witherspoon and Watkins, 1982; Kamineni and Dugal, 1982; Hadermann et al., 1985; Krauskopf, 1988; Ménager et al., 1992; Jedináková-Krízová, 1996; Liu and Fan, 2005). De acordo com Hadermann et al. (1985), Ménager et al. (1992) and Ota et al. (2001), algumas questões devem ser resolvidas para pensar na segurança do depósito de *HLRW* em granitos: (i) encontrar os possíveis caminhos de circulação para fluxos de fluidos; (ii)

determinar as transformações mineralógicas que frequentemente acontecem na circulação de fluidos hidrotermais; (iii) conhecer as transformações texturais nas rochas e suas modificações na porosidade, permeabilidade e capacidade de retenção de radionuclideos. Esses diferentes processos são considerados fundamentais para descrever a migração de radionuclídeos em águas subterrâneas ao longo de zonas fraturadas e fissuras da rocha hospedeira, uma vez liberados das barreiras de engenharia que os confinam (Muuronen et al., 1985). O objetivo deste estudo foi determinar a porosidade e a permeabilidade em amostras de granito do Complexo Granítico São Sepé (CGSP), RS, bem como, discutir a difusão de ^{134}Cs nas amostras, em condições laboratoriais.

2. Breve geologia regional do Complexo Granítico São Sepé (CGSP).

O Complexo Granítico São Sepé (SSCG), localizada no lado oeste do Escudo Sul-Riograndense é composto por fácies distintas: monzogranítica e porfirítica (Sartori, 1978). Segundo Gastal e Ortiz (1999) e Mattos et al. (2004), estas rochas graníticas têm de moderado a alto teor de flúor (<2.500 ppm) e altos níveis de SiO_2. No trabalho de Sartori (1978), para as rochas monzograníticas da porção central do CGSP, as idades de 646 ± 6 Ma correspondem a fase sin-tectônica do Ciclo Brasiliano, e o granito sub-alcalino periférico mostrou uma idade de 507±7 Ma correlacionado à fase pós-tectônica. Os resultados de isótopos U-Pb, Pb-Pb (em zircão) e métodos Rb-Sr, de Gastal e Lafon (1998), mostram uma idade entre 540 e 560 Ma, para o mesmo evento magmático (Ciclo Brasiliano).

3. Experimentos

Por inspeção visual, separaram-se as amostras como: amostra alterada, amostra sã e amostra de superfície. Análises por microscopia óptica em lâminas petrográficas e análises por microscopia eletrônica de varredura, operando tanto em modo de elétrons secundários quanto em elétrons retro-espalhados contribuíram para identificação dos minerais. Ensaios de difração de raios X também foram realizados para identificação das amostras. Os principais minerais identificados foram quartzo, K-feldspato, plagioclásio e biotita. Os acessórios presentes foram micas, cloritas e opacos.

O conjunto das amostras de rochas do CGSP foram submetidas a testes de: (i) permeabilidade, onde o testemunho de sondagem foi cortado e revestido lateralmente com resina para ser inserido na célula do permeâmetro (*dispositivo que submete amostras a diferença de pressão, com intuito de determinar a permeabilidade, correlacionando a lei de Darcy*) (Sammartino, 1998); (ii) porosidade, (*ii-a*) por meio de picnometria, (*ii-b*) por meio do método de impregnação de água deionizada (Melnyk and Skeet, 1986; Sammartino, 1998 and Cassiaux, 2004) e (ii-c) pelo método de impregnação de resina polimetilmetacrilato com carbono 14 - ^{14}C-PMMA (Hellmuth and Siitari-Kauppi, 1990) e avaliação por autoradiografia (Keller and Waser, 1982); (iii) microtomografia computadorizada (*µCT- X ray*), ensaio que emprega a técnica de imagem não-destrutiva que visa reconstruir virtualmente um objeto através de fatias com base na atenuação dos raios X (Seright et al, 2003; Landisa and Keane, 2010).

Para os experimentos de sorção, as amostras foram moídas e peneiradas em quatro intervalos de frações entre 0,01mm e 2,50mm. Cada fração foi colocada em contato com água subterrânea sintética (Allard and Beall, 1979) e solução contendo ^{134}Cs. O conjunto ficou em contanto durante 2 meses. A área de superfície específica de cada fração dos grãos foi determinada pelo método BET, pela adsorção de nitrogênio a –196ºC, em um analisador automático de adsorção física Micromeritics, modelo ASAP 2010.

E para o ensaio de difusão, foram cortados blocos com volume aparente de 3 cm^3, que de forma análoga ao ensaio de sorção, cada bloco foi depositado em reservatório contendo água subterrânea sintética e a esse conjunto foi adicionado solução contendo ^{134}Cs, permanecendo em contato por 2 meses.

Em ambos os experimentos existiu o tempo de equilíbrio, na ordem de três semanas, entre a solução de água subterrânea sintética e as amostras. A composição da água subterrânea sintética foi analisada por ICP-MS antes e depois do tempo de equilíbrio e antes da adição do césio em solução. Com relação às amostras moídas, após a verificação da concentração final do césio, o coeficiente de distribuição foi determinado. Para os blocos, suas arestas foram autoradiografadas para encontrar os minerais que adsorveram o radionuclídeo (césio-134).

Um lado dos blocos foi cortado e polido. Essa superfície cortada e polida, procedeu-se uma autoradiografia, com intuito de estimar, aproximadamente, a profundidade de penetração do césio durante o período de contato.

4. Discussão

Independentemente da técnica utilizada (saturação da rocha por água ou autoradiografia por ^{14}C-PMMA), os valores de porosidade obtidos são semelhantes. Considerando as medidas de porosidade aparente, o método da autoradiografia por ^{14}C-PMMA permite o reconhecimento espacial da rede porosa 3D conectada a partir de um filme em 2D. As imagens tomográficas corroboram isso.

No teste de permeabilidade, do ponto de vista metodológico, tanto o ensaio estacionário quanto o ensaio dinâmico (com pulsos) são dependentes da variação de pressão. Os resultados para os coeficientes de permeabilidade, em média, aproximaram-se de 2,8 x 10^{-4} md, compatíveis com a literatura, em se tratando de matrizes pouco porosas e por conseqüência, pouco permeáveis. O ensaio de sorção foi realizado usando uma atividade de 123,3µBq para cada 1ml de solução. A amostra alterada, PJF0424A, apresentou o mesmo comportamento de sorção entre os diferentes tamanhos de grãos e função do tempo de exposição, ao passo que as outras amostras (PJF0244 e SS08) apresentaram variações no coeficiente de distribuição em função do tempo de contato e os diferentes tamanhos de grãos. Isso deve-se a composição dos minerais de alteração com alta capacidade de sorção.

5. Referências

Allard, B. and G.W. Beall. "Sorption of americium on geologic media". J. Environ. Sci. Health, Part A, Vol. 14(6), pp. 507-518. 1979.

Andersson, K.; B. Torstenfelt and B. Allard. “Diffusion of cesium in concrete”. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol. 3, Plenum, New York, NY.1981.

Cassiaux, M. “Pétrographie et pétrophysique des matrices granitiques: relation entre porosité et propriétés de transport”.Thèse. Université de Poitiers. HydrASA laboratoire. 2004

Gastal, M.C.P. and J.M. Lafon."Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do escudo sul-riograndense: geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb". Revista Brasileira de Geociências, vol 28, pp. 11-28. 1998.

Gastal, M.C.P. and L.S. Ortiz. “Estudo de feldspatos alcalinos do granito Jaguari e Complexo Granítico São Sepé, RS: Implicações sobre processos Tardi a Pós-Magmáticos”. AN. Acad. Bras. Ci., vol. 71, n. 1-3, p. 409-430, 1999.

Hadermann, J., F. Roesel, and C. McCombie. “Transport of radionuclides in inhomogeneous crystalline rocks”. In: L.O. Werme (ed.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mater. Res. Soc. Proc. 50, Pittsburgh, 655-662. 1985.

Hellmuth, K.-H. and M. Siitari-Kauppi. “Investigation of the porosity of rocks. Impregnation of ^{14}C-polymethylmethacrylate (PMMA), a new technique”. STUK-B-VALO. 67p. June, 1990.

Jedináková-Krízová, V. “Radionuclides migration in the geosphere and their sorption on natural sorbents”. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 208, n° 2, p. 559-575. 1996.

Kamineni, D.C. and J.J.B. Dugal. “A study of rock alteration in the Eye-Dashwa lakes pluton, Atikokan, Northwestern Ontario, Canada”. Chemical Geology, vol. 36, p. 35-57, 1982.

Keller, F. and P.G. Waser. “Quantification in macroscopic autoradiography with Carbon-14 – An evaluation of the method”. Int. Journal. Appl. Radiat. Isot., vol. 33, pp. 1427-1432. 1982

Krauskopf, K.B. “Geology of high-level nuclear waste disposal”. Ann. Rev. Earth Plant. Sci., vol. 16, p. 173-200. 1988.

Landisa, E.N. and D.T. Keane. "X-ray microtomography".Materials Characterization, Vol. 61, Issue 12,pp. 1305-1316. 2010.
Liu, D.J. and X.H. Fan. “Determination of dispersity of crushed granite”. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 264, n. 3, p. 583-588, 2005.
Mattos, I.C., A.S. Mexias and M.L.L.Formoso. "Alteração hidrotermal a SW do Complexo Granítico São Sepé, São Sepé/RS". Geochim. Brasil., vol. 18, n. 1, p. 12-27. 2004.
Melnyk, T.W. and M.M. Skeet. "An impoved technique for the determintion of rock porosity". Can. J. Earth Sci., vol. 23, pp. 1068-1074. 1986.
Ménager, M.-T., J.-C. Petit and M. Brocandel. “The migration in granites: a review based on natural analogues”. Applied Geochemistry. Suppl. Issue n. 1. P. 217-238. 1992.
Seright, R.S., J. Liang, W. B. Lindquist and J.H. Dunsmuir. “Use of X-ray computed microtomography to understand why gels reduce relative permeability to water more than that to oil”. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 39, pp.217– 230. 2003.
Muuronen, S.; Kaemaeraeinen, E.L. ; Jaakkola, T. ; Pinnioja, S. ; Lindberg, A. .”Sorption and difussion of radionuclides in rock matrix and natural fracture surfaces by autoradiography”. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 50, pp. 747-754. 1985.
Neretnieks, I. “Diffusion in the Rock Matrix: an important factor in radionuclide retardation?” Journal of Geophysical Research, vol. 85, B8, pg 4379-4397. August, 1980.
Ota, K., W.R. Alexander, P.A. Smith, A. Möri, B. Frieg, U. Frick, H. Umeki, K. Amano, M.M. Cowper, and J.A. Berry. “Building confidence in radionuclide transport models for fractured rock: the Nagra/JNC”. Radionuclide Retardation Programme. Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XXIV, pp. 1033–1041. 2001.
Sammartino, S. “La caractérisation d´um matériau à faible perméabilité: mesures expérimentales et analyse d´images application à la tonalito du sud vienne, effect de l´altération”. Tese, Université de Poitiers, France. 152 p. 1998.
Sartori, P.L.P. "Petrologia do Complexo Granítico São Sepé, RS: modelo evolucional de granitos do Sul do Brasil". Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 1978.
Siitari-Kauppi, M. "Development of ^{14}C-Polymethylmetacrylate method for the characterisation of low porosity media”. Thesis. University of Helsinki, 156p. 2002.
Witherspoon, P.A., and D.J. Watkins. “Radioactive disposal in granite”. Lawrence Berkeley Laboratory. University of California. LBL 14082. 1982.

Histórico das sociedades SBGq e ALAGO e suas importâncias no desenvolvimento científico geoquímico brasileiro e Latino-Americano

Carlos S. BANDEIRA DE MELLO[1], Luiz A. F. TRINDADE[2], Eugênio V. SANTOS NETO[1], Carla V. ARAUJO[1]
1- CENPES/PETROBRAS carlosbandeira@petrobras.com.br, eugenioneto@petrobras.com.br, carla@petrobras.com.br, **2- PETROBRAS/ARGENTINA**- luizt@petrobras.com.br

RESUMO
As primeiras atividades de geoquímica no Brasil iniciaram-se em 1881 quando Claude Henri Gorceix engenheiro francês fez as primeiras análises químicas em rochas e minerais no laboratório fundado por ele em Ouro Preto, MG, a convite do imperador D. Pedro II. Nos anos 40 em face de a segunda guerra mundial já ocorria a primeira prospecção geoquímica no Brasil, onde milhares de amostras foram coletadas e analisadas por espectrografia ótica e fluorimetria, visando urânio, tório, nióbio e outros elementos importantes. Na década de 60 apareceram os cursos de graduação em geoquímica, originando grande incremento nas pesquisas minerais no Brasil. Nos anos 70 começaram os cursos de Pós- Graduação. Em 1985 surgiu a Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq e três anos depois a Associação Latino Americana de Geoquímica Orgânica – ALAGO. Em janeiro de 1987 iniciou-se a publicação da *Geochimica Brasiliensis* – GB, revista oficial da SBGq. Neste mesmo ano houve o primeiro congresso brasileiro nesta área. A Revista da ALAGO teve inicio em 1995. Entre os anos de 1980 e 2009 a SBGq publicou um total de 3569 trabalhos. Deste total, 3253 originaram-se de vinte eventos e 316 artigos em 23 volumes da GB. Já a ALAGO, publicou ao todo 1284 artigos, entre os anos de 1995 a 2009. Esse total corresponde a 1250 trabalhos em 12 congressos e 34 oriundos de 7 volumes de revistas. As sociedades supracitadas, desde suas criações, através da divulgação das técnicas em eventos e publicações têm colaborado tanto com o desenvolvimento científico como com descobertas importantes de jazidas minerais e campos petrolíferos no Brasil e na América Latina.
Palavras-chave: Desenvolvimento científico, geoquímica orgânica, geoquímica inorgânica

ABSTRACT
Geochemistry activities in Brazil initiated in 1881, when Claude Henri Gorceix establish a chemical analytical laboratory in Ouro Preto, Brazil. Only in the 40´s, during the World War II, chemists and geochemists started to dedicate the use of geochemistry data for prospection mainly regarding elements and minerals needed by the allied countries. In beginning of 60´s, undergraduate courses started to pop-up mainly due to a great increment in the mineral research in Brazil. In 70´s graduation courses at M. Sc level also started. The Brazilian Society of Geochemistry - SBGq was founded in 1985. Eight years passed until the Latin American Association of Organic Geochemistry - ALAGO was created in 1988. In 1987, the official magazine of the SBGq - *Geochimica Brasiliensis* - GB, started together with the first Geochemical Brazilian Congress. Publication of the ALAGO magazine started in 1995. Between 1980 and 2009, SBGq published a total of 3569 papers. From this, 3253 originated from twenty scientific meetings and 316 from 23 volumes of the GB. The ALAGO published 1284 articles, between 1995 and 2009. This total corresponds to the 1250 papers in 12 congresses and 34 in 7 volumes of magazines. From this total, Brazil collaborates with 35% of the presentations, followed by Venezuela with 19%. United States, Mexico, France and Colombia with 30% and other 28 countries with 16%. In publication terms in the magazine of ALAGO, Venezuela collaborates with 44% of articles, followed by Brazil with 38%. Mexico, Colombia and Cuba complete 18%. Therefore, the geochemistry societies have given significant contributions in several areas not only in Brazil, but throughout Latin America.
Keywords: Scientific development, organic geochemistry, inorganic geochemistry

1. Atividades da Associação Latino Americana de Geoquímica Orgânica – ALAGO.

A história das atividades da geoquímica orgânica foi apresentada pela primeira vez em detalhes no ACS *National Meeting* em San Diego, Califórnia, USA (2). Antecedendo a criação da ALAGO, as atividades de geoquímica orgânica na América Latina iniciaram praticamente no mesmo tempo no Brasil e no México, ou seja, respectivamente em 1967 e

1968. No Brasil através da criação do Projeto de óleo de folhelho sob a coordenação do professor Claudio Costa Neto na UFRJ iniciou-se a caracterização de moléculas orgânicas, biomarcadores e análise de pirólise no folhelho Irati. No México foi criado o laboratório de geoquímica no instituto de Petróleo (IMP), sob a coordenação da professora Maria Teresa E. Castro. Neste laboratório era feita a análise de carbono orgânico total (TOC), extração e quantificação de betume, bem como análises de cromatografia líquida (CL) e gasosa (CG).

O trabalho realizado no IMP deu grande apoio à pesquisa no México e resultou na publicação *Naturaleza bio-orgánica del petróleo* de autoria de Bertrand Camargo em 1970. Na realidade a década de 70 caracterizou-se pelo enfoque em pesquisas básicas e aplicações gerais. Na Argentina foi criado o laboratório Florêncio Varela pertencente ao *Yacimientos Petrolíferos Fiscales* (YPF) sob a coordenação de Pedro Lesta, contando com a participação de Mario Speziale e José Ibarra Ortis. O laboratório já realizava análises de CG e TOC. Em Cuba foi criado em 1972 o *Centro de Investigaciones Geológicas* em que atuaram grupos científicos sob a coordenação do geocientista russo V. Pairazián. No Brasil, a geoquímica orgânica recebeu diversos impulsos importantes com especial destaque na Petrobras quando em 1973 foi criado, o laboratório de geoquímica orgânica, coordenado pelo geólogo Justo C. Ferreira no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – Cenpes. Graças a essa iniciativa nos anos seguintes foi avaliado o potencial petrolífero das bacias sedimentares brasileiras. Outros laboratórios importantes para estudos de carvão foram desenvolvidos no Rio Grande do Sul no CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia e na UFRGS. No final da década, importantes estudos foram feitos no Rio de Janeiro e em São Paulo. Neste último estado criou-se em 1979 o laboratório de geoquímica no Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT. Na Venezuela, foi criada em 1974 a seção de geoquímica orgânica do Instituto de Geoquímica da *Universidad Central de Venezuela* (UCV) por Carlos López e colaboradores.

A década de 80 se caracterizou pela aplicação na exploração petrolífera. Na Argentina efetuaram-se estudos em óleos na Bacia de San Jorge com avaliações geoquímicas regionais tendo sido criado o Centro de Investigações de Recursos Geológicos (CIRGEO) sob a liderança de Sérgio Archangelsky e Hector Villar. No Brasil, a área de Juruá na Bacia de Solimões foi estudada através de geoquímica de superfície. Iniciaram-se ainda os primeiros estudos de biomarcadores para determinação da origem do óleo. Na Colômbia foi criado o Laboratório de Geoquímica do *Instituto Colombiano Del Petróleo*.

A década de 90 destacou-se pela integração. Na Argentina ocorreu o primeiro simpósio de sistema petrolífero em 1999 e estudos de rocha fonte e modelagem de bacias efetuadas pela YPF e Repsol. Na Colômbia os estudos geoquímicos da Bacia Llanos Orientales propiciaram a descoberta do campo de óleo de Cusiana. Em Cuba ocorreu à avaliação da Bacia Marginal do Norte de Cuba. No México PEMEX e IMP publicaram o *Atlas Geochímico* do México. Na Venezuela identificaram-se óleos Terciários na Bacia Oriental e efetuaram-se estudos ambientais na escola de química. No Brasil iniciaram-se os primeiros estudos ambientais na UFF e cooperação relativa a sistemas petrolíferos entre CENPES/Petrobras, PDVSA, ECOPETROL, PEMEX e CUPET. Em 1997 a geoquímica do Cenpes tornou-se o primeiro centro de excelência da Petrobras – CEGEQ. Neste período surgiram estudos importantes na UNICAMP e UENF. Neste ano também se iniciaram os cursos de Pós-Graduação em Sistemas Petrolíferos na COPPE/UFRJ com participação de estudantes do Brasil e da América Latina.

O início do atual século caracterizou-se por desafios intensificando-se estudos relativos à biodegradação de petróleo e biogeoquímica, bem como àqueles relacionados a isótopos de carbono e hidrogênio, biomarcadores, inclusões fluidas, diamantóides, modelagem de bacias e cinéticas. Na geoquímica de superfície, em especial, surgiram métodos indiretos (elementos, radiometria) e estudos ligados ao fundo marinho em apoio às pesquisas do pré-sal, por intermédio de *Remotely Operated Vehicle* - ROV.

Considerando-se os congressos da ALAGO, a colaboração por países em termos de apresentações de 1988 a 2010, pode ser visto na figura 1.

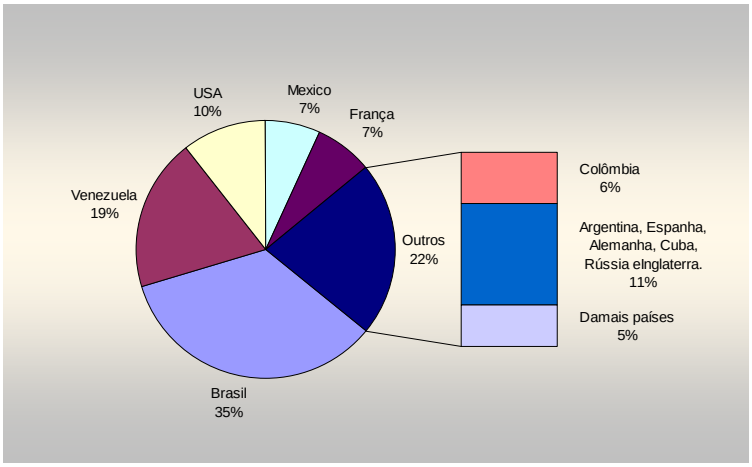


Figura 1 – Participação percentual de países em congressos da ALAGO

Em termos de publicações a ALAGO, gerou ao todo 1284 artigos, entre os anos de 1995 a 2009. Esse total corresponde a 1250 trabalhos em 12 congressos e 34 oriundos de 7 volumes de revistas (Tabela 1). No tocante a publicações na revista da ALAGO o destaque é para a Venezuela com 44% dos artigos, seguida do Brasil com 38%. O México, a Colômbia e Cuba completam os 18% restantes.

Tabela 1 – Ano do evento, local e número de trabalhos registrados nos livros de resumos de congressos da ALAGO.

Nº Evento	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Ano	1988	1990	1992	1994	1996	1998	2000	2002	2004	2006	2008	2010
Local	Rio de Janeiro, RS	Caracas, Venez.	Manaus, AM	Bucaramanga. Venez.	Cancun, Mexico.	Ilha Margarita., Venez.	Foz Iguaçu, PR	Cartagena, Colomb.	Mérida, Mex.	SalvadorBA	Ilha. Margarita, Venez.	Montevidéu, Urug.
Nº Trabalhos apresentados	65	69	56	106	148	151	131	92	156	142	73	61

Total de 1250 artigos.

2. Atividades da Sociedade Brasileira de Geoquímica - SBGq.

O Brasil despertou cedo para os estudos geoquímicos inorgânicos por Henri Gorceix na cidade de Ouro Preto no período de 1881 a 1885, portanto no tempo do império (1). Foi nesta cidade, no laboratório da Escola de Minas que o citado cientista efetuou análises de minerais e metais nobres por *fire assay*. Em 1938, Djalma Guimarães já efetuava trabalhos com espectrografia de emissão ótica para determinação de elementos raros com a ajuda de cientistas alemães, na época influenciados pelos trabalhos de Goldschimidt, o pai da geoquímica moderna. Na década de 40, movidos pelo esforço de guerra e incentivos do projeto Manhattam os estudos dirigiram-se para minerais nucleares como urânio, tório, além de nióbio, tântalo, zircônio e terras raras, analisadas no Serviço Estadual da Produção Mineral de Minas Gerais – SPM. A primeira campanha de prospecção geoquímica ocorreu em 1952 em Araxá, MG. Já nesta época utilizaram-se contadores geisers e aerocintilometria. Os elementos químicos eram analisados por varredura multielementar por espectrografia ótica de emissão e a partir daí, foram selecionadas anomalias geoquímicas de bário, estrôncio, nióbio, terras raras, tório e fósforo. Seria na prática, o inicio da prospecção geoquímica.

A década de 60 caracteriza-se pelo forte incremento das técnicas a nível nacional. O Estado da Bahia se destacou pela criação do laboratório de análises geoquímicas na Universidade Federal da Bahia – UFBA em cooperação com o DNPM e USGS. O geólogo Richard Lewis dos Estados Unidos teve especial destaque neste período principalmente no treinamento de geoquímicos brasileiros. Em 1965 o Plano Mestre Decenal lançado pelo DNPM trouxe um grande impulso às investigações geoquímicas. O primeiro encontro de geoquímicos ocorreu em 1968 em Ouro Preto através da fundação Fullbright de intercambio

educacional Brasil-USA. A ferramenta geoquímica, na época, estava sendo muito empregada na Rússia e no Canadá. Na década seguinte, como consequência destes esforços apareceu na Bahia o primeiro curso de mestrado em geoquímica, além de várias publicações de universidades do Rio de Janeiro, São Paulo, Rio Grande do Sul e Pará. Surgiu também o laboratório da Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais - CPRM. Por outro lado, as empresas compreendendo a importância da ferramenta geoquímica na descoberta de bens minerais, num pais recoberto, em sua maioria, por grandes espessuras de solos, interessaram-se em formar técnicos e departamentos especializados na geoquímica. Surgiram especialistas em empresas como CPRM, Empresas Nucleares Brasileiras – Nuclebrás, Rio Doce Geologia – DOCEGEO e a Petrobras Mineração – PETROMISA. Além destas, foram criadas empresas estaduais como Companhia Baiana de Pesquisas Minerais – CBPM, Metais de Goiás S.A. – METAGO, Metais de Minas Gerais S.A. – METAMIG, Minerais do Paraná - Mineropar S.A. Neste período apareceram os grandes bancos de dados geoquímicos com desenvolvimento de sistemas de arquivo e recursos estatísticos com auxílio de computação, voltados à interpretação dos dados analíticos. No final da década, mais especificamente em 1978, surgia a Comissão Técnico Científica de Geoquímica – CTCGq agregando profissionais de todo o Brasil. Na década de 80 surgia, finalmente, a Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq. Em janeiro de 1987 iniciou a publicação da *Geochimica Brasiliensis* – GB, revista oficial da sociedade SBGq. Neste mesmo ano que houve o primeiro congresso brasileiro de geoquímica ocorrido em Porto Alegre - RS. Nesta década também ocorreram os primeiros simpósios internacionais que foram tornando-se uma realidade na década seguinte como o Africano de Exploração Geoquímica - SAEG em 1984, o *International Geochemistry Exploration* – IGES. Em 1989, ocorreu o simpósio de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa – CGPLP em 1991, o de Países do MERCOSUL – SGPM em 2001, o de *Environmental Geochemistry in Tropical Countries* – ISEGTC em 2004 e o *International of Environmental Geochemistry* – ISEG em 2009.

O século XXI surge como um tempo de novos paradigmas e interdisciplinaridade movido por uma sociedade mais exigente quanto à qualidade de vida e pela necessidade de agregar idéias antes norteadas pela ultra especialização e hoje balanceada pela integração entre as ciências correlatas. As atividades de meio ambiente e a divulgação de notícias e atualizações promovidas através da internet e da globalização vem promovendo a inserção de novas técnicas que vieram para ficar como a nanotecnologia e a geoquímica relacionada à astronomia. Por outro lado a inserção do Brasil entre as nações em desenvolvimento acelerado, ao lado da Rússia, China e Índia, vem projetando nossos cientistas no âmbito internacional e permitindo uma maior integração com os técnicos das nações tradicionalmente mais adiantadas tecnicamente.

Tabela 2 – Ano do evento, local e número de trabalhos apresentados nos congressos da SBGq.

Nº Evento	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Ano	1987	1989	1991	1993	1995	1997	1999	2001	2003	2005	2007	2009
Local	Porto Alegre, RS	Rio de Janeiro, RJ	S. Paulo, SP	Brasília, DF	Niterói, RJ	Salvador BA	Porto Seguro, BA	Curitiba, PR	Belém, PA	Porto de Galinhas PE	Atibaia, SP	Ouro Preto, MG
Nº Trabalhos apresen-tados	75	55	180	125	203	233	258	203	304	315	418	331

Total de 2700 artigos

3. Agradecimentos

A Petrobras por permitir a participação no evento e aos colegas Jarbas Vicente P. Guzzo, Fernando Pellon de Miranda e Luiz Carlos S. Freitas pelas correções e sugestões.

4. Referências

1. Bandeira, C. S., Roeser, H. M., Dutra, C. V. 2005. A história da Criação da Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq. http://sbgq.org.br/sociedade/historia.

2. Trindade, L. A. F., Araújo, C. V, Santos Neto, E.V. 2005. *The History of Organic Geochemistry in Latin America*. ACS National Meeting, San Diego, California, USA.

Características e gênese do betume sólido da Formação Teresina (Neopermiano, Bacia do Paraná)

André Oliveira SAWAKUCHI[1], Sara Ferreira NOMURA[1], Rosa Maria da Silveira BELLO[1]

1- Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. (andreos@usp.br; saranomura@usp.br; rosabel@usp.br).

Resumo
A Formação Teresina (Neopermiano) na borda leste da Bacia do Paraná (Taguaí, SP) apresenta níveis arenosos e fraturas (direção NW a NNW) preenchidos por betume. O betume apresenta-se como sólido compacto, de cor preta, brilho vítreo, fratura conchoidal, dureza 2-3, fluorescência (UV) ausente ou muito baixa, apesar de ocorrerem inclusões de fluorescência elevada em tons de amarelo ou azul. A difratometria de raios-X revelou tratar-se de substância amorfa. Contudo, nota-se certa organização estrutural definida por pico amplo em 25° (2θ), similar ao apresentado por antracito**.** O betume da Formação Teresina apresenta características similares à impsonita (pirobetume) e a shungitos (rocha carbonosa metamórfica). Ambos os materiais são gerados pela alteração termal de hidrocarbonetos líquidos. A gênese do betume da Formação Teresina pode ser atribuída à alteração hidrotermal de hidrocarbonetos líquidos durante o magmatismo Serra Geral (Eocretáceo). Isto é compatível com temperaturas de cristalização (80-130°C) obtidas por estudos de inclusões fluidas nos cristais de veios de calcita associados ao betume. Estas temperaturas corresponderiam a temperaturas mínimas para a geração do betume estudado. Processos hidrotermais podem ter influenciado significativamente a geração, migração e preservação de hidrocarbonetos na borda leste da Bacia Paraná.
Palavras-chave: betume sólido, hidrocarbonetos, hidrotermalismo, magmatismo, Bacia do Paraná

Abstract
The bitumen of the Teresina Formation (Neopermian, Paraná Basin) fills NW to NNW subvertical fractures and sandy levels in outcrops from the Guapiara Structural Lineament region. The bitumen occurs as a black lustrous solid with conchoidal fracture and 2-3 hardness. Its fluorescence (UV) is absence or weak, despite some inclusions present high intensity yellow or blue fluorescence. X-ray difratometry confirmed its amorphous character. However, a broad peak at 25° (2θ) suggests an internal organization similar to that observed in anthracite. The bitumen of the Teresina Formation has characteristics similar to that presented by impsonite (pyrobitumen) and shungite (a carbonaceous metamorphic rock). The genesis of impsonite as well as of shungite can be linked to the thermal alteration of liquid hydrocarbons. Thus, the genesis of the bitumen of the Teresina Formation can be attributed to the hydrothermal alteration of liquid hydrocarbons during the Early Cretaceos Serra Geral magmatism.This hypothesis agrees with crystallization temperatures (80-130°C) estimated through the microtermometry of fluid inclusions within calcite crystals from veins associated with the solid bitumen. This temperature range would corresponds to minimum temperatures of bitumen formation. The hydrothermal processes responsible for the bitumen formation can play an important role in the generation, migration and preservation of hydrocarbons in the eastern border of the Paraná Basin.
Keywords: solid bitumen, hydrocarbons, hydrothermalism, magmatism, Paraná Basin

1. Introdução

Ocorrências de betume líquido são comuns em acumulações superficiais de petróleo expostas à oxidação e biodegradação. Já as ocorrências de betume sólido compacto sob a forma de veios são mais raras e sua geração tem sido associada à alteração termal de hidrocarbonetos líquidos presentes em sucessões sedimentares afetadas por magmatismo (Parnell et al. 2003, Wilson 2000). Este estudo trata da caracterização de veios de betume

sólido identificados na Formação Teresina, borda leste da bacia do Paraná no Estado de São Paulo. A gênese dos veios de betume é discutida em termos da evolução termal da Formação Teresina na região estudada.

2. Material e métodos

A caracterização das amostras de betume envolveu ensaios para medição de dureza e densidade, microscopia óptica (luz branca e epifluorescência por UV), análise de estabilidade térmica em microscópico com platina aquecedora (30-600°C), microscopia eletrônica de varredura com EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), difratometria de raios-X e espectrometria Raman. Também foi realizada a microtermometria de inclusões fluidas de cristais de calcita associados ao betume.

3. Resultados

O betume ocorre em afloramento equivalente ao topo da Formação Teresina na área do lineamento estrutural de Guapiara (borda leste da Bacia do Paraná, Taguaí, SP). O betume forma veios subverticais (direção NW a NNW) em zona brechada ou preenche poros de veios carbonáticos horizontais e de porções arenosas de siltito arenoso com laminação heterolítica (Figura 1) intercalado com silexitos e calcários oolíticos e bioclásticos. O betume ocorre como sólido de cor preta, brilho vítreo, fratura conchoidal, dureza entre 2 e 3 (escala relativa de Mohs) e densidade entre 1,1 e 1,2 g/cm^3.

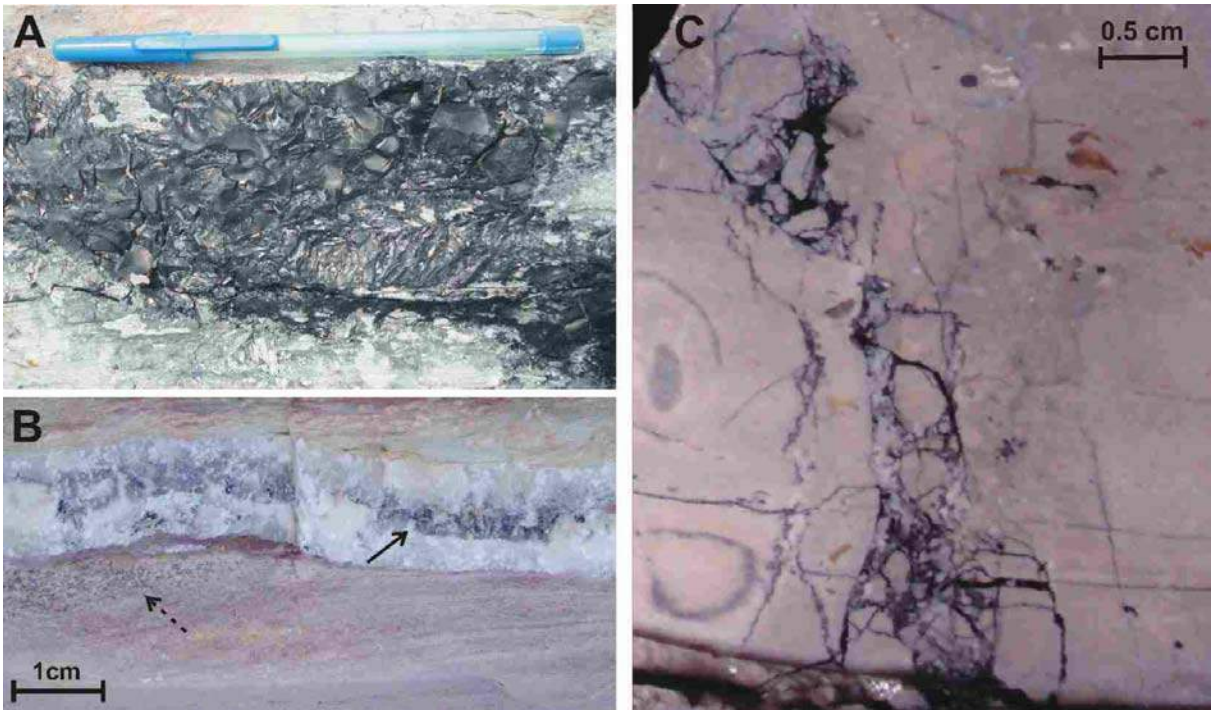


Figura 1 – Veios de betume sólido na Formação Teresina (A e C). Veio de calcita e nível arenoso com betume nos poros (B).

A análise petrográfica sob luz transmitida revelou que o betume preenche porosidade intercristalina de veio de calcita e se concentra em poros maiores associados a estilólito. Na zona brechada, o betume ocorre em fraturas de espessura milimétrica que separam fragmentos milimétricos a centimétricos de siltito arenoso. A petrografia sob luz ultravioleta indicou que a maior parte do betume apresenta fluorescência ausente ou de baixa intensidade em tons de vermelho. Contudo, nota-se a presença de porções ricas em inclusões sólidas com fluorescência de alta intensidade em tons de azul ou amarelo. Ensaios de aquecimento para carbonificação indicaram escurecimento repentino em temperatura de 330-350°C e sublimação em temperaturas entre 550 e 598°C. Destaca-se que não foi observado ponto de amolecimento e fusão. Análises por EDS apontaram a presença de oxigênio e enxofre. Análises por difratometria de raios-X confirmaram tratar-se de substância amorfa. Porém, a ocorrência de pico de alta intensidade em 25° (2θ) sugere certa organização estrutural, tal como a observada em antracitos. Os espectros Raman apresentaram dois picos respectivamente em 1326-1340 e 1588-1590 cm^{-1}. Inclusões fluidas bifásicas aquo-salinas em cristais de calcita do veio carbonático associado ao betume apresentaram temperaturas de homogeneização com modas em 80°C e 130°C.

4. **Discussão**

O caráter opaco, a falta de fluorescência sob luz ultravioleta e os valores de densidade acima de 1,1 g/cm^{3} sugerem que o betume identificado na Formação Teresina corresponde a impsonita (Jacob 1989, Cardott 1991). Contudo, porções com fluorescência fraca em tons de marrom e inclusões com fluorescência de alta intensidade em tons de azul e amarelo podem indicar respectivamente asfaltita e ozocerita. A impsonita pertence à classe dos pirobetumes, cuja geração tem sido atribuída à alteração térmica de hidrocarbonetos líquidos. O betume da Formação Teresina também apresenta características similares aos shungitos (*migrated vein-shugite*). Os shungitos/são mineralóides carbonosos descritos em rochas metavulcano-sedimentares (fácies xisto verde) paleoproterozóicas do noroeste da Rússia (Melezhik et al. 2004). A possibilidade dos shungitos conterem fullerenos (alótropos de carbono) naturais tem atraído a atenção de diversos pesquisadores (Buseck 2002). A formação de veios de shungitos é atribuída à solidificação de hidrocarbonetos líquidos provocada por processos metamórficos e hidrotermais (Melezhik et al. 2004). Na Formação Teresina, a relação dos veios de betume com processos hidrotermais é sugerida pela sua associação com veios de calcita cristalizada em temperaturas entre 80 e 130°C. A semelhança entre a direção dos veios de betume da Formação Teresina e a direção dos diques de basalto que ocorrem na região estudada, indicaria a relação deste hidrotermalismo com o magmatismo Serra Geral

(Eocretáceo). Segundo Jacob (1989), a gênese da impsonita abrange amplo intervalo de maturidade térmica (reflectância entre 0,7 e 10%). Estes valores de reflectância corresponderiam a temperaturas mais elevadas que as temperaturas de homogeneização das inclusões fluidas estudadas, as quais indicariam temperaturas mínimas dos fluidos hidrotermais atingidas durante fase de resfriamento. Os processos hidrotermais associados ao magmatismo eocretáceo podem ter papel importante na geração e migração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná, pois a migração de fluidos aquosos aquecidos pode ampliar significativamente a zona de alteração térmica associada aos corpos ígneos devido ao transporte de calor por convecção.

Agradecimentos

Esta pesquisa teve o apoio da FAPESP(processo:2009/52270-6).

Referências Bibliográficas

Buseck, P.R. 2002. Geological fullerenes: review and analysis. Earth and Planetary Science Letters 203, 781-792.

Cardott, B.J. 1991. Organic petrology of epi-impsonite at Page, Oklahoma, U.S.A. *Organic Geochemistry* 17(2), 185-191.

Jacob, H. 1989. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen (migrabitumen). *International Journal of Coal Geology* 11, 65–79

Parnell, J., Baron, M., Mann, P., Carey, P. 2003. Oil migration and bitumen formation in a hydrothermal system, Cuba. Journal of Geochemical Exploration 78-79, 409-415.

Melezhik, V.A., Filippov, M.M., Romashkin, A.E. 2004. A giant Palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia: genesis and practical applications. Ore Geology Reviews 24, 135–154

Wilson, N.S.F. 2000. Organic petrology, chemical composition, and reflectance of pyrobitumen from the El Soldado Cu deposit, Chile. International Journal of Coal Geology 43, 53–82.

Avaliação do potencial de extração de *Coalbed Methane* (Gás Natural) das camadas de carvão da Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, na região de Araranguá – Litoral de Santa Catarina

Priscila LOURENZI[1], Janaina LEVANDOWSKI[1], Gustavo SIMÃO[1], Gustavo GARCIA[1], Wolfgang KALKREUTH[1]
1- Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo-Universidade Federal do Rio Grande do Sul-Porto Alegre, Brasil - janalevandowski@yahoo.com.br; priscilalourenzi@gmail.com; gscoal@gmail.com; mano_1805@hotmail.com; wolfgang.kalkreuth@ufrgs.br

Resumo
A produção de metano adsorvido nas camadas de carvão (*CBM*) provou ser economicamente viável em várias bacias sedimentares nos Estados Unidos, China e Canadá. No Brasil, a mais importante sucessão sedimentar portadora de carvão ocorre na Bacia do Paraná, Formação Rio Bonito. A área de estudo localiza-se próximo a Araranguá, SC. A metodologia usada teve início com a sondagem do tipo *wireline core retrieval* na qual foi feita uma retirada rápida da amostra, para evitar o escape de gás durante a amostragem, com o objetivo de avaliar corretamente a quantidade de gás metano contido nos carvões. Além disso, foram feitas medidas de gás desorvido para determinar o conteúdo de gás total, análise de poder calorífico e análise imediata (porcentagem de cinzas, umidade, matéria volátil e carbono fixo). Ainda serão realizados testes de capacidade de adsorção de gás, análise petrológica (refletância da vitrinita e análise de macerais) e química do carvão (análise elementar, fluorescência de raios X, ICP e difração de raios X). No local da sondagem, a Formação Rio Bonito ocorre a partir da profundidade de 239m, e foram encontradas sete camadas de carvão (Camada Barro Branco, Irapuá, A, Bonito Superior, Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior e Pré-Bonito Inferior), intercaladas com camadas de siltitos e argilitos. Com os dados obtidos no campo e os resultados das análises, espera-se obter uma estimativa do volume de gás armazenado. Também será possível determinar a capacidade da jazida para injeção de gás carbônico com a liberação de gás metano.
Palavras-chave: carvão, gás natural, Bacia do Paraná, Santa Catarina

Abstract
The production of methane adsorbed in coal seams (CBM) has proven to be economically viable in several sedimentary basins in the United States, China and Canada. In Brazil, the most important coal bearing sedimentary succession occurs in the Paraná Basin, Rio Bonito Formation. The study area is located near Araranguá, SC. The methodology began with a wireline core retrieval was performed in which a rapid retrieval of the sample, to prevent gas lost during sampling, in order to correctly assess the amount of methane contained in coal. In addition, measurements were made of gas desorbed to determine the total content of gas analysis, calorific value and proximate analysis (ash, moisture, volatile matter and fixed carbon). Although tests will be performed adsorption of gas, petrological analysis (vitrinite reflectance and maceral analysis) and chemical coal (elemental analyses, X-ray fluorescence, ICP and XRD). In the study area, the Rio Bonito Formation occurs from the depth of 239m, and were found seven coal seams (Camada Barro Branco, Irapuá, A, Bonito Superior, Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior and Pré-Bonito Inferior) interspersed with layers of siltstone and mudstone. With the data obtained in the field and the analysis results are expected to obtain an estimate of the volume of gas stored. Also you can determine the capacity of the reservoir for injection of carbon dioxide with the release of methane gas.
Keywords: coal, natural gas, Paraná Basin, Santa Catarina

1. Introdução

Com a expansão do parque energético, o gás natural tem se mostrado cada vez mais competitivo em relação a vários outros combustíveis, desempenhando hoje um papel importante no fornecimento de energia. Desde o final do século 20, o *CBM* têm tido uma ênfase maior como potencial fonte de energia mundialmente (Flores, 1997). No Brasil, os

estudos do gás natural associado com as camadas de carvão iniciariam por volta dos anos 2000 (Kalkreuth e Holz, 2000).

A compreensão dos dados resultantes de testes de desorção nos possibilita avaliar o potencial de gás natural associado com as camadas de carvão. Já os dados da capacidade de adsorção das amostras de carvão nos mostram se a jazida em estudo serve para armazenamento de CO_2.(Kalkreuth *et al*., 2008; Weniger *et al*., 2010).

O armazenamento de CO_2 é, hoje em dia, uma opção para minimizar o efeito estufa e consiste no princípio de devolver o CO_2 novamente para o subsolo, e uma das alternativas é armazená-lo nas camadas de carvão.

2. Geologia

A área de estudo encontra-se inserida na Bacia do Paraná, a qual é uma bacia sedimentar, desenvolvida completamente sobre crosta continental, e preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas, cujas idades variam entre o Ordoviciano e o Cretáceo (Zalán *et al*., 1990, Milani, 2000). As camadas de carvão em questão pertencem à Formação Rio Bonito, que teve sua gênese durante o Eopermiano da Bacia do Paraná, em pântanos de um paleoambiente parálico (Holz e Kalkreuth, 2003; Holz *et al.*, 2000).

No local de sondagem, a Formação Rio Bonito ocorre a partir de 239m onde foram encontradas sete camadas de carvão (Camada Barro Branco, Irapuá, A, Bonito Superior, Bonito Inferior, Pré-Bonito Superior e Pré-Bonito Inferior) intercaladas com camadas de siltitos e argilitos. A primeira camada apareceu em 274,82m e a última em 321,48m de profundidade totalizando um pacote carbonoso de 46,66m (Figura 1).

3. Materiais e Métodos

Para realizar as medidas de desorção de gás foi construído um laboratório móvel, o qual foi levado até o local de execução da sondagem. A sondagem realizada foi do tipo *wireline core retrieval*, onde todo o processo de coleta de amostras foi feito o mais rápido possível (aproximadamente 4 minutos para retirada da amostra). Posteriormente os testemunhos de carvão e siltitos carbonosos foram armazenados em cilindros especiais, os quais foram fechados imediatamente à sua colocação, com o objetivo de avaliar corretamente a quantidade de gás metano liberado nos carvões. Em seguida, iniciaram as medidas de desorção do gás. Após o término das medidas de desorção, a próxima etapa envolveu o processamento das amostras o qual envolveu a limpeza, secagem, homogeinização, corte, britagem, seguido do quarteamento, onde cada amostra foi subdividida para as análises petrográficas e químicas, totalizando 18 amostras.

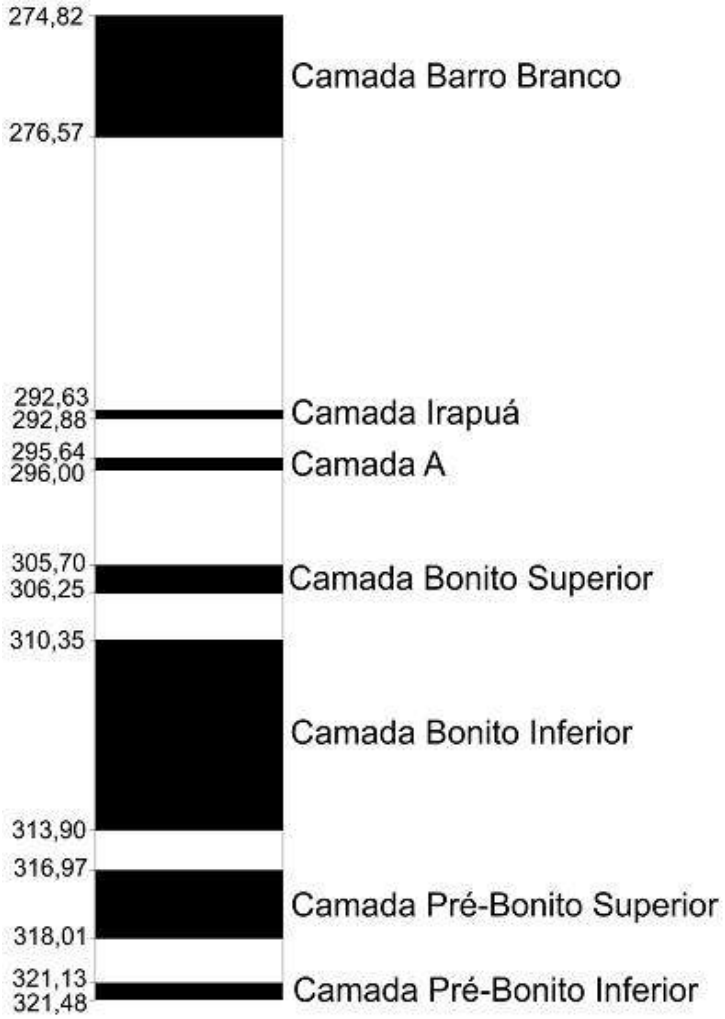


Figura 1. Perfil ilustrando a disposição das camadas da Formação Rio Bonito no local da sondagem.

3.1 Análises Petrográficas:

-análise quantitativa dos grupos de macerais e macerais individuais (análise de macerais) e determinação do grau de carbonificação (*rank*) utilizando a técnica da reflectância da vitrinita.

3.2 Análises Químicas/Físicas:

- análise imediata (porcentagem de umidade, porcentagem de cinzas, porcentagem de matéria volátil e carbono fixo), análise elementar, poder calorífico, difração de raios X, fluorescência de raios X, ICP, medidas de desorção do gás e testes de adsorção.

4. Resultados

Os resultados da análise do conteúdo de cinzas apresentaram um range de 27,2 até 65,7 wt.%. A matéria volátil variou de 40,5 até 63,9%. O poder calorífico obteve resultados variando de 5.611,9 a 8.464,1 cal/g. No momento as análises ainda estão em andamento,

porém com os dados obtidos no campo e os resultados das análises, espera-se obter uma estimativa do volume de gás armazenado, relacionando o volume de gás com a composição das camadas de carvão (*rank*) e profundidade do reservatório. Além de poder avaliar a saturação ou não-saturação da jazida pela diferença dos valores de desorção e adsorção, será possível determinar a capacidade da jazida para injeção de gás carbônico com a liberação de gás metano.

Referências:

FLORES, R. Coalbed methane: From hazard to resource. **International Journal of Coal Geology,** [S.l.], v.35, p. 3–26, 1997.

HOLZ, M.; VIEIRA, P.E.; KALKREUTH, W. 2000. The Early Permian Coal-Bearing Succession of the Paraná Basin in Southernmost Brazil: Depositional Model and Sequence Stratigraphy. Revista Brasileira de Geociências, v. 30(3), p.420-422.

HOLZ, M; KALKREUTH, W. Sequence Stratigraphy and coal petrology applied to the Early Permian coal-bearing Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. Aapg Studies Geol., v. 51, p. 147-167, 2003.

KALKREUTH, W., HOLZ, M. The coalbed methane potential of the Santa Terezinha coalfield, Rio Grande do Sul, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, p. 342-345, 2000.

KALKREUTH, W., HOLZ, M., CASAGRANDE, J., CRUZ, R., OLIVEIRA, T., KERN, M., LEVANDOWSKI, J., ROLIM, S.O Potencial de *Coalbed Methane (CBM)* na jazida de Santa Terezinha – resultados preliminares da modelagem 3D da jazida e do poço de exploração CBM001-ST-RS, **Revista Brasileira de Geociências,** v. 38, n. 2, p. 1-15, 2008.

MILANI, E.J. 2000. Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana sul-ocidental e a Evolução Geológica da Bacia do Paraná. In: **Geologia do Rio Grande do Sul**, M. Holz & L.F. de Ros (editores). Edição CIGO/UFRGS. P. 275 – 302.

WENIGER, P., KALKREUTH, W., BUSH, A., KROOSS, B. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. **International Journal of Coal Geology**., v. 84, p. 190-205, 2010.

ZALÁN, P. V.; WOLFF, S., CONCEIÇÃO, J.C.;MARQUES, A.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T. & ZANOTTO,O Bacia do Paraná. In: GABAGLIA, G.P.R; MILANI, E. J (Ed.). **Origem e evolução das bacias sedimentares**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1990, p.135-168.

Agradecimentos: Eng. Claudio Zilli e a Maracajá Mineração Ltda pelo apoio logístico. J. Levandowski agradece ao CNPq nº 141038/2007-0 pelo apoio financeiro.

Caracterização tecnológica das camadas superiores e inferiores do carvão da jazida de Candiota – Rio Grande do Sul, Brasil – visando a geração de energia elétrica.

Maiquel K. LUNKES[1], Joseane S. de OLIVEIRA[1], Wolfgang D. KALKREUTH[1]

1- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre – Rio Grande do Sul – Brasil. (maiquelkl@gmail.com, joseane.geo@gmail.com, wolfgang.kalkreuth@ufrgs.br).

Resumo

Na jazida de Candiota, no Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, são exploradas duas camadas de carvão com aproximadamente 2,5m de espessura cada, denominadas de “Camada Candiota Superior” e “Camada Candiota Inferior”. Estas duas camadas são mineradas pela estatal CRM. As outras camadas do depósito, S1-S9 e BL (camadas superiores) e I1-15 (camadas inferiores), não são exploradas e ainda não foram completamente caracterizadas para o uso termelétrico. Para o andamento do estudo, foram utilizadas amostras de carvão de oito furos de sondagem realizados pela CRM em 2008. Foram identificadas 95 camadas de carvão nestes oito furos com espessuras variando entre 0,08-1,52m, as análises petrológicas revelaram que o maceral com maior abundância é a vitrinita, seguido pela inertinita e liptinita. O valor médio da reflectância da vitrinita (Rrandom%) indicou um valor de 0,41Rr(%). O teor médio das cinzas ficou em 50%. O teor de umidade variou de 3,3-11,1%. A matéria volátil apresentou resultados que variam entre 31,7-63,4% (d.a.f). A análise elementar revelou resultados de carbono (% em peso) variando entre 12,3-47,3%, hidrogênio variando entre 1,9-4,8%, nitrogênio variando entre 0,25-1,05% e enxofre variando entre 0,32-9,8%. O poder calorífico recalculado em uma base seca e livre de cinzas varia entre 2654-6854 cal/g. Baseado na análise de difratometria de raios x, os minerais mais abundantes no carvão são quartzo, caulinita, ilita e k-feldspato. A análise termogravimétrica em 14 amostras mostrou que a temperatura de início da combustão varia entre 321-375°C, com a temperatura de máxima reação variando entre 385-478°C. Todos os parâmetros das análises realizadas nos carvões estão em níveis perfeitamente aceitáveis para a geração de termoeletricidade.

Palavras chave: Carvão, Candiota, petrografia, química, combustão

Abstract

In the Candiota coalfield, located in the State of Rio Grande do Sul, currently two coal seams, "Candiota Superior" and "Candiota Inferior”, with approximately 2.5 m thickness each are exploited by Companhia Riograndense de Mineração (CRM). The other seams of the deposit, the upper seams (S1-S9), the Banco Louco seam, and the lower seams (I1-I5), are largely unexplored and have not been fully characterized for power generation. In the present study, coal samples were collected from eight drill holes carried out by CRM in 2008. 95 coal seams in these eight holes were identified, with thicknesses ranging from 0.08 to 1.52 m. The petrological analysis revealed that the most abundant maceral group is vitrinite, followed by inertinite and liptinite groups. The average value of vitrinite reflectance is 0.41 % Rrandom. The average ash yield is 50 wt.%. The moisture content (as received) ranged from 3.3 to 11,1 wt.%. The volatile matter content showed values ranging from 31,7 to 63.4 wt.% (d.a.f). Results from ultimate analysis showed carbon contents ranging from 12.3 to 47.3 wt.%, hydrogen contents ranging from 1.9 to 4.8 wt.%, nitrogen contents ranging from 0.25 to 1.05 wt.% and sulfur contents ranging from 0.32 to 9.8 wt.%. The calorific values, recalculated on a dry ash-free basis, vary between 2654-6854 cal/g. Based on x-ray diffraction analyses, the most abundant minerals in the coal seams are quartz, kaolinite, illite and K-feldspar. Thermogravimetric analysis of 14 samples showed that the onset temperature of combustion ranges from 321-375 °C, with the maximum reaction temperature ranging between 385-478 °C. Results of the analyses performed indicate that all parameters determined are within acceptable levels for power generation.

Keywords: Coal, Candiota, petrography, chemistry, combustion

1. Introdução

A jazida de Candiota é o maior depósito de carvão do país, com reserva medida em 1.7 bilhões de toneladas (Informativo Anual da Indústria Carbonífera, 2000). Junto a mina de Candiota localiza-se a usina termoelétrica Presidente Médici com capacidade de 446MW. Já foi concluída a construção da fase C da Usina que tem capacidade de 350MW. Para disponibilização de uma maior oferta de carvão para estes e outros projetos termoelétricos é necessário um conhecimento de todas as camadas de carvão que constituem a jazida.

Atualmente são exploradas duas camadas de carvão, com aproximadamente 2 m de espessura, intercalados por uma camada de argilito de 61 cm, os quais são denominados de “Candiota Superior” e “Candiota Inferior”. Estas camadas são mineradas pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM), firma estatal detentora dos diretos de lavra da jazida. As outras camadas do depósito, camadas superiores (S1-S9) e camadas inferiores (I1-I5), não são exploradas e ainda não foram completamente caracterizadas para o uso termoelétrico.

2. Geologia

A área em questão localiza-se na Depressão Periférica (fig. 1), uma faixa aflorante de rochas sedimentares da bacia do Paraná no estado do Rio Grande do Sul, com ocorrências de carvão na Formação Rio Bonito, sendo-lhe atribuída a idade de Permiano Inferior.

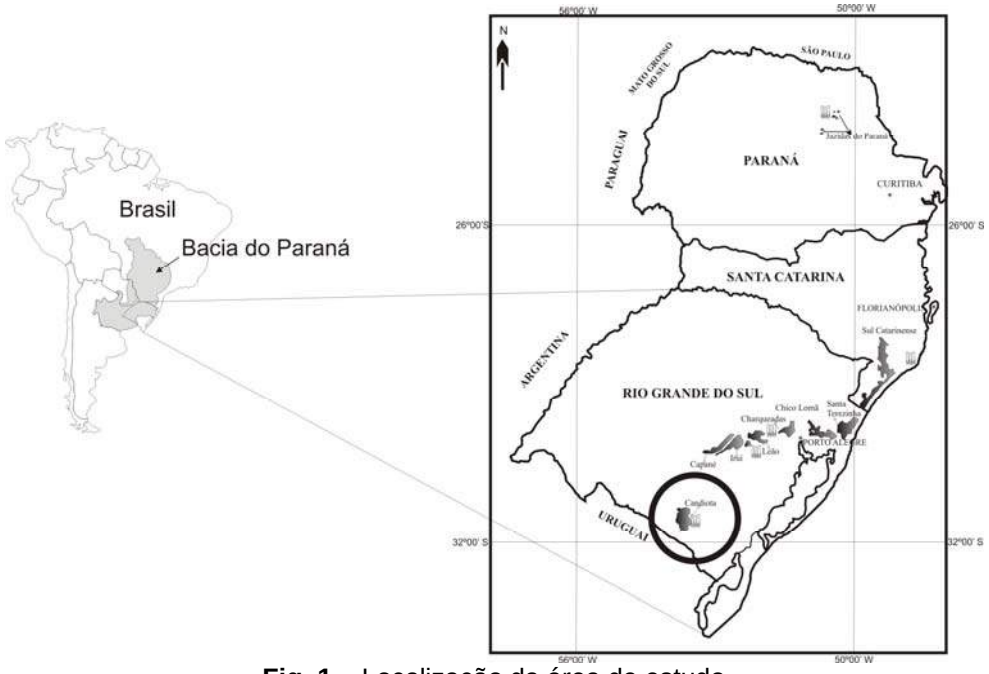


Fig. 1 – Localização da área de estudo

Segundo Holz & Kalkreuth (2003) o intervalo onde ocorre o carvão guarda uma trasgressão de segunda ordem, com a maioria das camadas de carvão desenvolvidas em seqüências de terceira ordem. Segundo os mesmos autores, os pântanos onde ocorreram a acumulação da matéria orgânica para posterior formação do carvão se desenvolveram em um ambiente deposicional tipo laguna-barreira, ao longo de uma paleocosta no estado do Rio Grande do Sul.

3. Materiais e métodos

3.1 Perfuração e coleta das amostras (CRM).

Oito furos realizados pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM) para coletar as amostras das camadas do carvão do depósito.

3.2 *Análises petrológicas:*

Reflectância da vitrinita para a determinação do rank; Análise de macerais para determinar a composição petrográfica.

3.3 Análises químicas:

Análise imediata (umidade, matéria volátil, carbono fixo e conteúdo de cinza); Análise elementar C, H, N, S; Determinação do valor do poder calorífico; Determinação da concentração e distribuição dos constituintes minerais (Difratometria de raios x).

3.4 *Testes de combustão realizados no Laboratório de Siderurgia do Centro de Tecnologia da UFRGS (LASID-CT-UFRGS).*

Foram estudados os seguintes parâmetros: determinação das temperaturas de início e fim da pirólise; determinação das temperaturas características de inicio, máxima e final da combustão; combustão em temperaturas programadas para determinação de reatividade das misturas através da temperatura de início da queima (Ti), da temperatura de reatividade máxima (Tp) e da temperatura de "burnout" (Tb); taxa de reação e grau de conversão durante a reação com gases oxidantes; obtenção de dados parâmetros cinéticos: energia de ativação e ordem da reação.

4. Resultados

Foram coletados testemunhos de 8 furos de sondagem, denominados F364, F365, F366, F368, F369, F370, F371 e F372, distantes cerca de 1 km um do outro, com a recuperação completa de todas as camadas de carvão de cada furo, totalizando 95 amostras de carvão das camadas inferiores e superiores.

O trabalho de Oliveira & Kalkreuth, 2010, mostrou que através de estudos estratigráficos identificaram-se os principais ambientes deposicionais durante a acumulação das turfas: aluvial, fluvial, laguna-barreira e marinho. Também reconheceram-se, nas seqüências estudadas, seis parassequências. As camadas de carvão Candiota Superior e Candiota Inferior (as mais espessas do depósito) ocorrem no subambiente de laguna, dentro da parassequência 2.

Lunkes (2010) motrou que os resultados das análises petrográficas de 95 amostras indicam um valor médio da reflectância da vitrinita de 0,41% Rrandom (equivalente a um carvão do tipo subetuminoso). Análises de macerais mostraram a predominância da vitrinita (valor médio de 46 Vol%), com um valor médio de 37 Vol% de inertinita e um valor médio de 17 Vol% de liptinita.

Os resultados das análises químicas mostraram a) alto conteúdo em cinzas na maioria das camadas > 40% de cinza (em peso); b) conteúdo de enxofre é altamente variável 0,32 – 9,85% em peso, entretanto a maioria das amostras apresenta valores abaixo de 1% em peso; c) o poder calorífico varia entre 788 – 3727 cal/g (base úmida) e 2654 – 6854 cal/g (base seca e livre de cinzas), com a maioria das amostras caracterizadas com valores entre 2000 – 3000 cal/g (base úmida) e 5000 – 6500 cal/g (base seca e livre de cinzas); d) quartzo, caolinita, illita e k-feldspato são os minerais mais abundantes nas camadas.

Os perfis de combustão das amostras do furo 364 do carvão da mina de Candiota apresentaram as seguintes temperaturas características: - temperatura inicial de combustão do char variando entre 321 e 338°C, tanto para as camadas S (S3 a S8) como para as camadas I (I1 a I4); a camada BL apresentou uma temperatura inicial de combustão do char maior do que aquelas das outras camadas (375°C); a temperatura de pico ou de reatividade máxima entre 385 e 450°C para as camadas S e entre 443 e 453°C para as camadas I; a temperatura de pico da camada BL foi superior a das outras camadas (478°C); a temperatura final de combustão variando entre 562 e 614°C para as camadas S e entre 568 e 605°C para as camadas I; a camada BL apresentou a menor temperatura final (547°C).

Referências

HOLZ, M., KALKREUTH, W., 2003. Sequence stratigraphy and coal petrology applied to the Early Permian coal-bearing Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. In: **Pashin, J., Gastaldo, R. (Eds.), Sequence Stratigraphy, Paleoclimate, and, Tectonics of Coal-bearing Strata, AAPG Studies in Geology**, vol. nº 51, pp. 147-167.

LUNKES, M.K., 2010. O carvão das camadas superiores e inferiores da jazida da Candiota – RS: uma contribuição para sua caracterização química, petrológica e tecnológica visando seu potencial na geração de energia elétrica - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2010. [81 f.].

OLIVEIRA, J.S., KALKREUTH, W., 2010. Sequence stratigraphy, organic petrology and quemistry applied to the upper and lower coal seams in the Candiota Coalfield, Paraná Basin, RS, Brasil. International Journal of Coal Geology, 84. P. 258-268.

APORTE DE MATÉRIA ORGÂNICA NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO: RIO PARAÍBA DO SUL E BACIA DE CAMPOS-RJ

Marcelo S. MACIEL[1]; Marcelo C. BERNARDES[1]; Marcelo G. ALMEIDA[2]; Carlos E. REZENDE[2]

1- Universidade Federal Fluminense–RJ, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, Morro do Valonguinho s/n, Centro, Niterói – Estado do Rio de Janeiro; CEP 24.020-007 - msmaciel@gmail.com; bernardes@geoq.uff.br; 2- Universidade Estadual do Norte Fluminense–RJ, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes – Estado do Rio de Janeiro; CEP 28.013-602.- marcelogaa@yahoo.com.br; crezende@uenf.br

RESUMO

A exportação de material orgânico continental para as áreas costeiras depende não somente da quantidade, mas da biodisponibilidade e estabilidade química no ambiente aquático. As alterações da matéria orgânica na interface continente-oceano têm sido investigadas devido a sua importância econômica, social e científica. Neste sentido, visando avaliar a participação do aporte continental do rio Paraíba do Sul para Bacia de Campos, a lignina foi utilizada como ferramenta geoquímica traçadora da origem e reatividade da matéria orgânica alóctone. A distribuição relativa média e intervalo dos grupos Vanilil (V), Siringil (S), Cinamil (C), respectivamente, ao longo dos transectos amostrados foram: Transecto A, sul da bacia (grupo V 48%, amplitude de 35 a 59%; S 32%, amplitude de 14 a 42%; C 20% amplitude de 7 a 39%); E, próximo a foz do Paraíba do Sul (grupo V 47%, variando de 39 a 62%; S 35%, variando de 28 a 42%; C 18%, variando de 8 a 33%); I, norte da bacia (grupo V 50%, intervalo de 42 a 69%; S 36%, intervalo de 24 a 45%; C 14%, intervalo de 6 a 27%). A maior variabilidade foi no transecto A, os pontos A3 e A12 se destacaram entre as maiores concentrações de lignina, respectivamente, 1,218 e 1,020 mg/100mgCorg. Desta forma, torna-se necessária à continuidade destes estudos para melhores inferências sobre os processos biogeoquímicos associados à dinâmica e qualidade da matéria orgânica transportada ao longo da interface continente-oceano.

Palavras-chave: Sedimento, Matéria Orgânica, Lignina, rio Paraíba do Sul e Bacia de Campos

ABSTRACT

The continental organic matter export to the coastal areas depends not only of quantify, but bioavailability and chemical stability in the aquatic environment. Changes of organic matter on the continent-ocean interface have been investigated because of their economic, social and scientific importance. In this sense, to evaluate the participation of the continental contribution of Paraiba do Sul river to the Campos Basin, the lignin was used as a geochemical tracer tool of the origin and reactivity of allochthonous organic matter. The relative distribution of mean and range of groups Vanilil (V), syringyl (S), cinnamyl (C), respectively, along transects sampled were: Transect A, south of the basin (group V 48%, range 35 to 59%; S 32%, range 14 to 42%; C 20% range 7-39%), Transect E near the Paraiba do Sul mouth (group V 47%, range 39 to 62%; S 35%, range 28 to 42%; C 18%, range from 8 to 33%); Transect I, north of the basin (group V 50%, range 42 to 69%; S 36%, range 24 to 45%; C 14%, range 6-27%). The maximum variability in transect A, A3 and A12 points stood out among the highest concentrations of lignin, respectively, 1.218 and 1.020 mg/100mgCorg. Thus, it is necessary to continue these studies to better inferences on biogeochemical processes associated with the dynamics and quality of organic matter transported along the continent-ocean interface.

Keywords: Sediment, organic matter, lignin, Paraiba do Sul River and Basin Campos.

1. Introdução

Os organismos apresentam componentes específicos em sua composição bioquímica, cuja identificação em ambientes naturais possibilita inferências sobre a origem, processos de diagênese, e transporte da matéria orgânica (MO) (TUOMELA *et al.*, 2000).

Muitos estudos evidenciam o papel da lignina como traçador quali-quantitativo da matéria orgânica de origem vascular, e sua importância para a compreensão dos ciclos biogeoquímicos (NAGAO *et al.*, 2009; SCHMIDT *et al.*, 2010).

O estudo faz parte do Projeto Habitats – Heterogeneidade Ambiental da Bacia de Campos coordenado pelo CENPES/PETROBRAS e objetiva avaliar a contribuição do aporte de material orgânico de origem continental do rio Paraíba do Sul para a Bacia de Campos, ao longo dos três transectos, que se distribui de forma seqüencial ao longo das isóbatas que vão de 25 a 3000 m, e definidos operacionalmente como: transecto A no extremo sul da Bacia de Campos, próximo a Cabo Frio; transecto E, região em direção a foz do Paraíba do Sul; e transecto I no extremo norte da Bacia de Campos, próximo a Vitória (Figura 1).

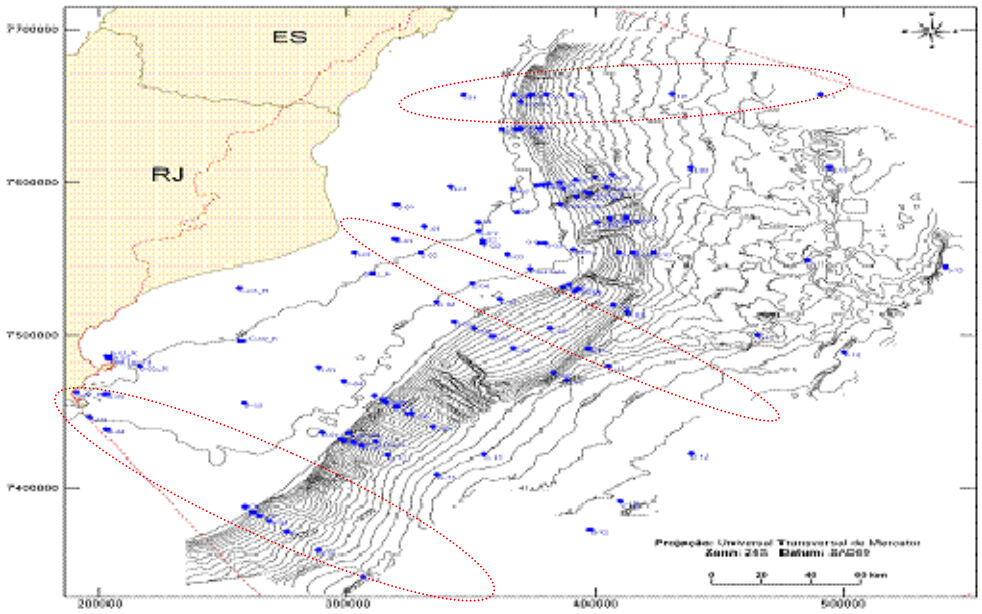


Figura 1: Representação em elipse dos transectos A, E e I amostrados na Bacia de Campos-RJ.

2. Metodologia

Os sedimentos superficiais (0 a 2 cm) foram coletados, por intermédio de vanVeen de 230L com fechamento tipo box-corer (preservando estrtura superficial da amostra), entre maio e julho de 2008, com pontos distribuídos crescentemente ao longo das características topográficas: transectos A (Plataforma estações A1 a A5; Talude A6 a A9; e Assoalho A10 a A12), E (Plataforma estações E1, E2, E3, E4 e E5; Talude E8; e Assoalho E10 e E11) e I (Plataforma estações I1 a I5; Talude I6 a I9; e Assoalho I10 a I12) (Figura 1). O preparo das

amostras de sedimentos para as determinações de lignina contou com o peneiramento via úmida, peneira inox de 2 mm, no qual o material < 2 mm foi liofilizado (-40ºC/72 horas) e destorroado com bastão de vidro. As concentrações de carbono orgânico (Corg e Ntotal) foram determinadas através do analisador elementar. A metodologia adotada para caracterização dos fenóis oriundo da oxidação da lignina foi o da degradação oxidativa com CuO sob condições alcalinas segundo Hedges & Ertel (1982). Os grupos de fenóis Cinamil (C), Siringil (S) e Vanilil (V) identificados foram utilizados para distinguir fontes de plantas vasculares lenhosas e não lenhosas assim como índices de degradação.

3. Resultados e Discussão

A distribuição relativa média, desvio padrão e intervalo dos grupos V, S, C, respectivamente, foram: Transecto A (grupo V 48,2% ± 6,39, amplitude de 34,7 a 59,1%; S 31,5% ± 7,38, amplitude de14,2 a 42,3%; C 20,2% ± 9,45 amplitude de 7,36 a 39,3%); Transecto E (grupo V 46,8% ± 7,51, variando de 39,0 a 62,4%; S 35,1% ± 4,90, variando de 28,3 a 41,9%; C 18,1% ± 7,08, variando de 7,57 a 32,7%); Transecto I (grupo V 50,0% ± 7,49, intervalo de 42,0 a 68,5%; S 36,0% ± 8,19, intervalo de 23,7 a 44,8%; C 14,0% ± 6,59, intervalo de 6,08 a 27,4%). A maior variabilidade foi observada no transecto A, possivelmente associado à hidrodinâmica costeira, onde os pontos A3 e A12 se destacaram entre as maiores concentrações de lignina, respectivamente, 1,218 e 1,020 mg/100mgCorg (Figura 2). Ao longo dos transectos A, E e I foi observado que, dentre os grupos fenólicos da lignina, ocorreu a predominância do Vanilil seguido por Siringil e Cinamil, semelhante aos detectados em estudos anteriores.

A relação entre razão (C:N)a e Índice de Degradação Ácido/Aldeído dos fenóis de vanilil (Ac/Al)V indicou que o material orgânico chega no transecto E em uma condição já degradada, os pontos amostrados com (Ac/Al)V acima de 0,5, possivelmente pela contribuição e proximidade da foz do Paraíba do Sul (Figura 3). Este comportamento de qualidade de MO transportado foi semelhante aos indicados em estudos anteriores (NAGAO *et al.*, 2009; SCHMIDT *et al.*, 2010). Entretanto, os transectos A e I apesar de serem extremos sul e norte da Bacia de Campos, respectivamente, apresentaram comportamentos semelhantes entre si, no que diz respeito a evolução e incorporação de MO proveniente de mistura de fontes ao longo do seu transporte pela região costeira.

4. Considerações Finais

O estudo evidenciou a variabilidade na distribuição da matéria orgânica ao longo dos transectos A, E e I amostrados na Bacia de Campos, possivelmente associado ao aporte diferenciado que a hidrodinâmica do rio Paraíba do Sul, combinada com a zona costeira, confere a região. Desta forma, torna-se necessária à continuidade destes estudos para

melhores inferências sobre os processos biogeoquímicos associados à dinâmica e qualidade da matéria orgânica transportada ao longo da interface continente-oceano.

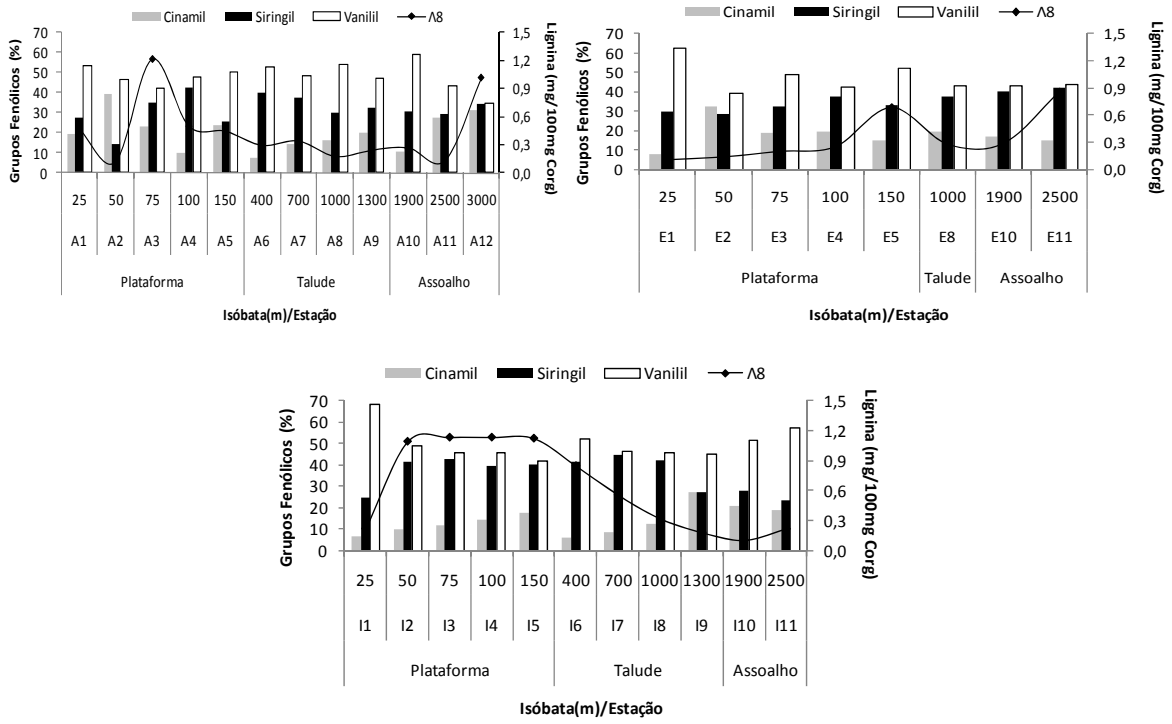


Figura 2: Distribuição relativa dos grupos fenólicos da lignina (C,S,V) e concentração total de lignina normalizado pelo Corg (Λ8) ao longo dos transectos A, E e I da Bacia de Campos.

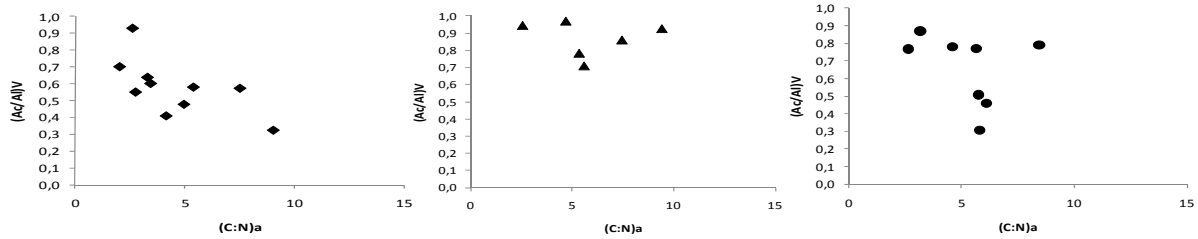


Figura 3: A razão (C:N)a em função do índice de degradação Ácido por Aldeído do fenóis do vanilil (Ac/Al)V, ao longo dos transectos A, representado em losângulo, E, representado em triângulo, e I, representado em círculo.

AGRADECIMENTOS

O Laboratório de Biogeoquímica da Matéria Orgânica do Departamento de Geoquímica da UFF e Laboratório de Ciências Ambientais da UENF agradecem a Petrobras pela possibilidade de coleta e análise do material. Além do suporte financeiro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de Materiais Continente-Oceano, CNPq.

5. Referências Bibliográficas

HEDGES, J. I. & ERTEL, J. R. *Caracterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products.* Analytical Chemistry, 54, 174-178, 1982.

NAGAO, S.; ARAMAKI, T.; SEKI, O.; UCHIDA, M.; SHIBATA, Y. *Carbon isotopes and lignin composition of POC in a small river in Bekanbeushi Moor, northern Japan.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 130, 1–4, 2009.

SCHMIDT, F.; HINRICHS, K.; ELVERT, M. *Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin.* Marine Chemistry, 118, 37–55, 2010.

TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A; ITAVAARA, M. *Biodegradation of lignin in a compost environment: a review.* Bioresource Technology, 72, 169-183, 2000.

Detection of Petroleum Inclusions – A New Method to Analyze Oil in Fluid Inclusions

Sandra JORGE[1,2], Carlos Eduardo Silva COELHO[2], Márcia ZUCCHETTI[2], Francisco Radler de AQUINO NETO[1]

1-Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – sandraj.gorceix@petrobras.com.br, radler@iq.ufrj.br; 2-PETROBRAS – cescoelho@petrobras.com.br, marciazucchetti@petrobras.com.br

Abstract
Currently a new tool to detect petroleum in fluid inclusions has been used in organic geochemistry. The focus of the investigation is fluid inclusions hosted in minerals, mainly quartz, in rock samples recovered from basin wells. In this paper we present a new practical screening method to identify petroleum in fluid inclusions within siliciclastic and carbonate minerals. The method is called **D**etection of **P**etroleum **I**nclusions (DPI) and allows analyzing the presence of oil volatiles in fluid inclusions extract by on-line crushing (Micro-Scaled Sealed Vessel Thermal Analysis System – MSSV) of cuttings samples. It is simple, relatively fast and presents a satisfactory reproducibility. For the successful analysis it is essential a careful control on the analytical procedures, including the cleaning of samples and blank runs. Results obtained on this investigation were compared with a petrographic method (**G**rains containing **O**il **I**nclusions – GOI).
Keywords: fluid inclusions, petroleum, mass spectrometry, quartz

Resumo
Uma nova ferramenta vem sendo cada vez mais utilizada em geoquímica orgânica. Trata-se da aplicação de inclusões fluidas hospedadas em minerais, principalmente quartzo, de amostras de rocha recuperadas de poços exploratórios. Neste trabalho apresentamos um método novo e prático para identificar a presença de petróleo em inclusões fluidas de minerais siliciclásticos e carbonáticos. O método é chamado de **D**etecção de **I**nclusões de **P**etróleo (DIP) e permite analisar a presença de compostos voláteis em inclusões fluidas através do esmagamento *online* dos grãos. Este método utiliza o sistema de injeção manual para amostras de calha *micro-scaled sealed vessel* (MSSV). O método é simples, relativamente rápido e apresenta uma boa reprodutibilidade. Para obter êxito nas análises torna-se essencial o controle cuidadoso dos procedimentos analíticos envolvidos, incluindo a limpeza das amostras e corridas de brancos no espectrômetro de massas. Os resultados obtidos foram comparados com o método petrográfico denominado **G**rains containing **O**il **I**nclusions (GOI).
Palavras-chave: inclusões fluidas, petróleo, espectrometria de massas, quartzo

1. Introduction

When a crystal grows in the presence of a fluid phase, some of the fluid may be trapped as imperfections in the growing crystal to form fluid inclusions (FI). Trapped fluids may be liquid, vapor, or supercritical fluid, and their composition fluid may include essentially pure water, brines of various salinities, gas, oil or a mixture of these phases.[1] Most of the inclusions preserve the chemical and physical properties at the time they were formed, so they record the composition, temperature and pressure of fluids in the subsurface.[2] For this reason, the oil FI are commonly used in geological exploration, and also because the presence of oil inclusions in reservoir sandstones provides a record of palaeo-oil migration.[3] For example, the analysis of oil in FI in dry wells offers the possibility of understanding a petroleum system without having access to the oil reservoir.[4,5]

One of the greatest problems in petroleum exploration is not to find oil saturated reservoir in a defined interval in a logged well. In some dry wells, neither the well logs nor the fluoroscopic analyses of the samples would give any indication of the presence of petroleum. Possibly, the well could have been drilled in a migration pathway with low oil saturation. For these cases, some methods involving screening of samples can be employed to identify the presence of oil in FI from samples recovered in basin wells and also can be used to assess reservoirs that are the most appropriate for detailed geochemical analysis of the inclusion oils.[3]

2. Materials and Methods

In this work we present a new method, called **D**etection of **P**etroleum **I**nclusions (DPI), to analyze low molecular weight organic species (C_1-C_{12}) from oils in FI. Small amounts of cleaned mineral concentrate (~60 mg) are hand crushed in the metal insert of a Quantum MSSV-2 (Micro-Scale Sealed Vessel) Thermal Analysis System (GC^2 Chromatography, Manchester) mounted on an Agilent 5890 gas chromatograph interfaced to an Agilent 5975 mass spectrometer.[6] The method involves a direct coupling of the injection unit to the mass spectrometer (i.e., quadrupole analyzer) *via* a deactivated fused silica column, making a direct connection from the system to the ion source of the mass analyzer. Oil and gases liberated during crushing are cryogenically trapped. After removal of cryogenic trap, the products liberated from the inclusions are flushed to the ionization chamber of the mass spectrometer, ionized by electron impact, and analyzed by full scan ($2 \leq m/z \leq 180$). A prerequisite for the successful analysis of the tiny amounts of oil trapped in FI is the complete removal of oil and any contaminants from the outside of the grains, avoiding the effects of drilling mud additives.

The distribution of oil inclusions can be determined using the **G**rains containing **O**il **I**nclusions (GOI) method.[7] It is a petrographic technique that records the numbers of quartz and feldspar grains containing oil FI, expressed as percentage of the total number of these grains in each thin section sample. The method relates this parameter to an empirical database of GOI values from known oil fields to determine the extent of oil saturation.[3]

3. Analytical Results

The DPI method was tested with sandstone cuttings recovered from a dry well-A, offshore Santos Basin, Southern Brazil. The samples were cleaned and concentrated in the fraction of interest, i.e., quartz grains. An aliquot of 60 mg of each cleaned sample was analyzed by the DPI method. At the end of processed run, mass spectra are generated in the range 10 to 180 Daltons. The Figure 1 shows the results of the sample A_4020m, confirming

the presence of petroleum in FI. The spectra acquired for other samples also presented oil in FI, but they will not be presented here.

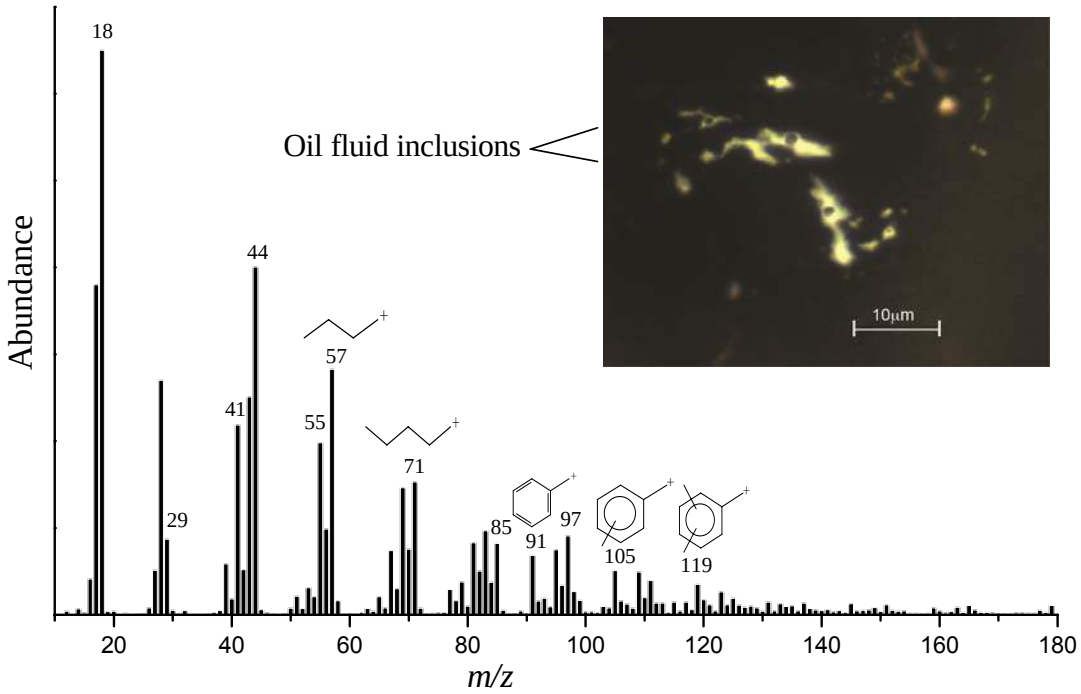


Figure 1 - Mass spectrum from the A_4020m sample by the DPI method. Photomicrograph under UV-Vis light excitation (365 nm) from the 4020m sample, highlighting the fluorescing liquid oil inclusions (rounded vapor bubbles within the inclusions do not fluoresce).

The sample contains the alkane fragments (*m*/*z* 57) as one of the most abundant in the mass spectrum, except for *m*/*z* 18 (H_2O) e *m/z* 44 (CO_2), followed by other fragments characteristic of alkanes (*e.g.*, *m*/*z* 43, 71 and 85). The alkylated cyclic alkane compounds are also present in the sample (represented by the ions *m*/*z* 41, 55, 69, 83 and 97), as well as the aromatics (*m*/*z* 77, 78 and 91). A linear paraffin pattern is suggested as *m/z* 57 is greater than *m/z* 71 and this is greater than *m/z* 85. The *m/z* 43, 57, 71 and 85 are indicative of alkyl ions generated from paraffin or any linear or branched alkanes. The *m/z* 77, 91, 105 and 119 are indicative of alkyl-benzene compounds, while naphthalenes and methyl-naphthalenes are identified by *m/z* 128 and 142, respectively. All these ions are indicative of saturated and aromatic hydrocarbons from oil FI in the quartz grains.

In order to confirm the results of the DPI method, the same cuttings samples were analyzed by the GOI method (Table 1). Both results display high hydrocarbon content in the fluid inclusions. For example, the high GOI value of the sample 4020m (24%) indicates the presence of oil saturated reservoir. This result is consistent with the high abundance of the alkane fragments (*m/z* 57) showed by the DPI method observed in Figure 1. Thus, the GOI method measures corroborate the results obtained from the DPI method.

Table 1 - Samples analyzed by the GOI and DPI methods.

Sample (Deph)	GOI (%)	Total grains	DPI Method (*m/z* 57) *
A_3246m	11	126	$4{,}65x10^4$
A_4011m	16	207	$2{,}56x10^5$
A_4020m	24	135	$2{,}73x10^5$
A_4047m	13	247	$1{,}29x10^5$
A_4071m	10	232	$4{,}90x10^4$
A_4083m	14	184	$6{,}33x10^4$

(*)The ion quantification was done by integration of the height peak in the mass chromatogram.

4. Conclusions

The procedure proposed in this work has been developed to analyze the abundance of volatiles in oil FI at low concentrations, present in the mineral grains from cuttings, core and sidewall siliciclastic and carbonate samples. Among the main advantages related to the DPI method stand out the robustness of the system, the practical use and the relatively rapid analysis. This method differs from that used by other researchers for analyzing the presence of volatile fluid inclusions. According to the control parameters proposed by the DPI method, it was possible to confirm the presence of oil FI in the studied sample. It is important to mention that the method is based on detection of ion *m*/*z* 57 (paraffin), *m*/*z* 15 (mostly methane) and *m*/*z* 97 (alkylated cyclic alkanes) to diagnose the presence of oil, because they are more abundant in oil FI. Aromatic fragmentations corroborate the presence of oil. The method is basically designed to aid petroleum exploration to obtain information about the presence of palaeo-oil zones or migration pathways in dry wells, which are not supplied by conventional methods. The DPI method can be employed to screen petroleum compounds that are indicative of oil and/or gas/condensate in any interval of the well. Therefore, providing important information and the possibility of a more robust and conclusive interpretation for exploration purposes.

Referências

1. Burruss, R. C.; Petroleum Fluid Inclusions, an Introduction. *In*: Fluid Inclusions, Analysis and Interpretation (I. Samson, A. Anderson and D. Marshall, eds). MAC Short Course, 2003.
2. Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M.; *The Biomarker Guide*, 2nd Ed., Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
3. George, S. C.; Volk, H.; Ahmed, M.; *J. Petrol. Sci. Eng.* **2007**, *57*, 119.
4. Parnell, J.; Middleton, D.; Honghan, C.; Hall, D. L.; *Mar. Pet. Geol*. **2001**, *18*, 535.
5. Volk, H.; George, S. C.; Middleton, H.; Schofield, S.; *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 29.
6. Jorge, S.; Coelho, C.E.S.; de Aquino Neto, F.R.; J. Braz. Chem. Soc. **2011**, *22*, 437.
7. Eadington, P. J.; Lisk, M.; Krieger, F. W.; Identifying oil well sites, **1996**, United States Patent, N°.5,543,616.

Caracterização Geoquímica de Óleos da América Latina

Olga L. Villarreal Barragán[1], J.A. Triguis[2]

1- Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Universidade Federal da Bahia, UFBA, CEP 40170-290 – Salvador (BA), Brasil - villadina0730@hotmail.com; 2- Núcleo de Estudos Ambientais, instituto de Geociências da UFBA, Universidade Federal da Bahia, UFBA, CEP 40170-290 – Salvador (BA) - jatriguis@uol.com.br

RESUMO
Serão analisadas amostras representativas de óleos da Bacia do Recôncavo e de regiões do Nordeste de Brasil. Os óleos serão submetidas a análises geoquímicas diferentes de Cromatografia Líquida, Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas (CG-EM) com o intuito de se obter informações sobre a matéria orgânica que originou a sua maturidade, sua rocha fonte possível e os processos que podem ter sofrido como alteração e biodegradação, além da concentração de determinados componentes das frações da amostra (hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos aromáticos).

Palavras-chave: Óleo, Sudamérica, Biomarcadores, Qualidade Matéria orgânica, Evolução Térmica, Paleoambiente deposicional

ABSTRACT
Representative oil samples will be collected from Reconcavo Basin, in the Bahia State and Brazilian Northeast Region. They will be analyzed using different geochemical procedures: Liquid Chromatography, Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography coupled to mass spectrometry (GC-EM). Be made correlations between chemical parameters of oils, especially with biomarkers, by means of geochemical characterization, as an evaluation tool of the thermal evolution, origin and biodegradation degree

Keywords: Oil, South America, Biomarkers, Organic Matter Quality, Thermal Maturity, Depositional Paleoenvironment.

1. INTRODUÇÃO

As ferramentas da geoquímica são medidas técnicas, modelos conceituais e numéricos construídos diretamente da extrapolação de dados dos experimentos laboratoriais. Esta ciência está basicamente relacionada à evolução geológica de substâncias orgânicas componentes das rochas sedimentares: a formação do querogênio (matéria orgânica sedimentar fossilizada), seguida de sua decomposição em petróleo, migração dos fluidos, e transformações dos óleos e gases nos reservatórios (HUC, 2003)

O petróleo é o resultado de uma série de transformações biológicas, físicas e químicas, sofrida pela matéria orgânica, e conhecidas como: diagênese, catagênese e metagênese (TRIGUIS, 2009) Figura 1.

A geoquímica do óleo é um componente fundamental de qualquer estudo regional de exploração e produção. A composição de um óleo resulta de muitos fatores, como a natureza da matéria orgânica original, a história térmica, migração, evolução e alteração do

petróleo, entre outros. Geralmente, a matéria orgânica e a história geológica particular do ambiente deposicional, tendem a formar óleos diferentes, enquanto a migração ou os processos de alteração do óleo tendem de certo modo a uniformizar a composição dos óleos.

A composição global petróleo pode ser definida por as três maiores classes de compostos presentes em betumes que som os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos e as resinas e asfaltenos (WAPLES, 1981).

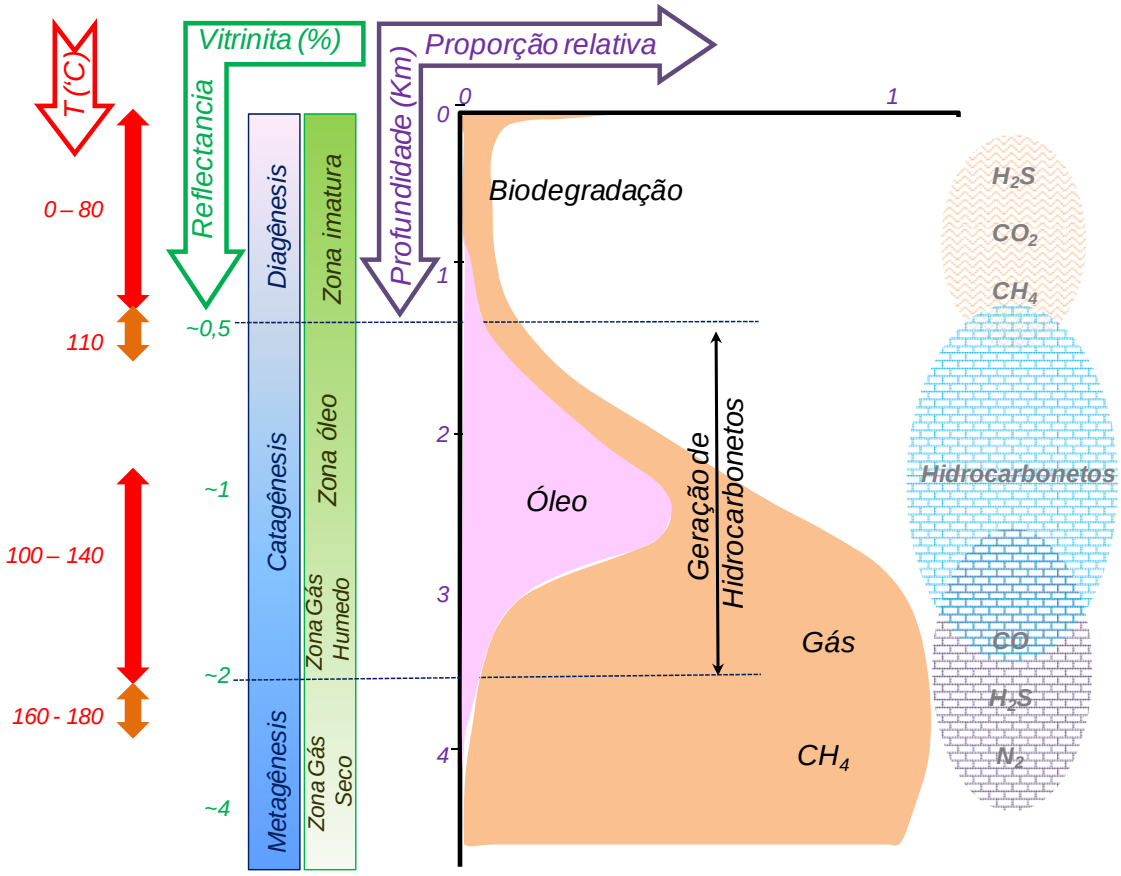


Figura 1. Os diferentes processos de transformação da matéria orgânica em petróleo (modificado de Tissot e Welte, 1984).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

È descrita de maneira resumida as técnicas analíticas empregadas para a obtenção dos dados geoquímicos e sua aplicação neste trabalho. Na primeira parte do trabalho foi feito somente análise por cromatografia líquida (coluna aberta) e pesagem no LEPETRO/NEA/UFBA, depois de ser otimizado o método.

Outras análises foram feitas no laboratório de Geoquímica no Instituto Colombiano del Petroleo (ICP/ECOPETROL/COLOMBIA) a fim de comparar os resultados e ter mais segurança ao fazer as interpretações dos dados. A utilização das técnicas geoquímicas permite correlacionar os óleos entre si e com rochas geradoras identificadas, correlações essas que podem levar a conclusões a respeito dos tipos de hidrocarbonetos presentes em uma província produtora, e seus graus de evolução térmica (MELLO, 1988) Figura 2.

As determinações analíticas serão obtidas através de metodologias adequadas desenvolvidas de forma pioneira nos Estados da Bahia, no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), do Instituto de Geociências da UFBA, participante da Rede RECUPETRO (Convênios FINEP e Petrobras). Na aquisição de dados geoquímicos serão realizadas as seguintes determinações:

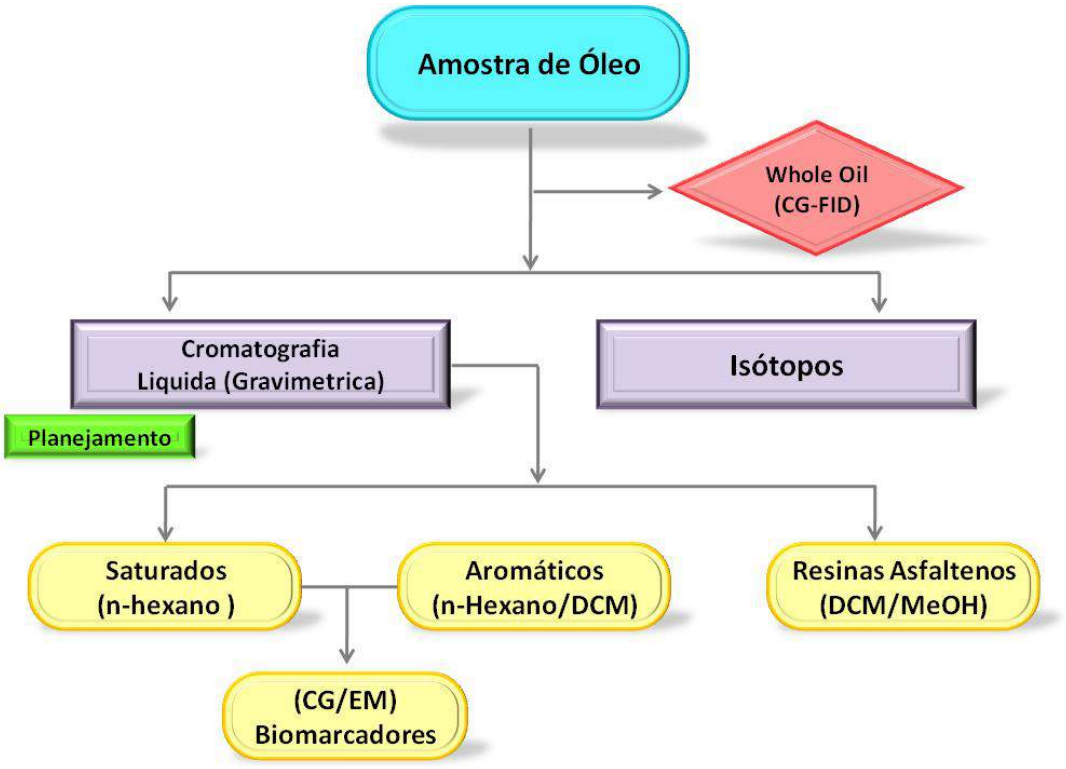


Figura 2. Metodologia analítica

3. RESULTADOS ESPERADOS

Entender claramente cada um dos sistemas petrolíferos das bacias sedimentares estudadas (Bahia e Região Nordeste do Brasil) sua gênese, maturação e evolução térmica dos principais biomarcadores presentes nos óleos estudados em cada uma delas.

Desenvolver banco de dados relevante, relacionado com a geofísica, geologia, geoquímica, engenharia das amostras disponíveis. Esses dados são indispensáveis para se proceder a qualquer interpretação das regiões petrolíferas estudadas, uma vez que a ligação dos dados anteriores e novos resultados analíticos auxiliam na caracterização química e na modelagem geológico-geoquímica dessas regiões.

4. CONCLUSÕES

- ✓ O uso da Geoquímica de Petróleo tem sido ampliado nos últimos anos na exploração com a execução de trabalhos na área de avaliação, desenvolvimento e produção de reservatórios de petróleo.
- ✓ As variações composicionais de petróleo podem ser observadas mediante um perfil cromatográfico individual através das abundâncias dos compostos que estão distribuídos entre as parafinas normais.
- ✓ A Geoquímica é uma técnica efetiva que pode ser usada como uma ferramenta na descrição, avaliação e desenvolvimento de reservatórios, assim como na exploração regional e também auxiliando a produção por um custo relativamente baixo.
- ✓ A Geoquímica é uma técnica efetiva que pode ser usada como uma ferramenta na descrição, avaliação e desenvolvimento de reservatórios, assim como na exploração regional e também auxiliando a produção por um custo relativamente baixo.

5. REFERÊNCIAS

HUC, A.Y. **Petroleum Geochemistry at the Dawn of the 21st Century, Oil and Gas Science and Technology**, v. 58, n. 2, pp. 233-241. 2003.

MELLO, M.R. **Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins**. Ph.D. thesis, Bristol University, 240 p, 1988.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2a. ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984.

TRIGUIS, J.A. **Apostila da disciplina Geoquimica del Petroleo.** 2009.

WAPLES, D.W. **Organic Geochemistry for Explorations Geologists**. Burgess Publishing Company, USA. 1981.

NOVAS INTERFERÊNCIAS DE ADITIVOS DE FLUIDO DE PERFURAÇÃO NAS INTERPRETAÇÕES GEOQUÍMICAS DE ÓLEO E ROCHA.

Ramsés CAPILLA[1]

1- PETROBRAS/CENPES/PDEXP/Geoquímica, Av. Hum, Quadra 7, Cidade Universitária, Rio de Janeiro (RJ), 21949-900, Brasil. capilla@petrobras.com.br

RESUMO
A indústria petrolífera vem desenvolvendo fluidos de perfuração que atendam as necessidades de perfuração de poços offshore em profundidades cada vez maiores. Estes fluidos permitem a estabilidade do poço e maior velocidade de perfuração. Contudo, estes mesmos fluidos que auxiliam em uma perfuração rápida e relativamente estável, também trazem conseqüências no que diz respeito aos resultados analíticos. As respostas analíticas vêm sempre marcadas por contaminantes, que afetam as mais variadas áreas do conhecimento vinculadas às interpretações geológicas. Verificou-se neste trabalho que os aditivos aplicados aos fluidos de perfuração, principalmente a parafina n-C_{14}, afetam sobremaneira as avaliações geoquímicas, dificultando as interpretações referentes as correlações óleo/rocha e óleo/óleo.

Palavras-chave: Fluido de perfuração, petróleos, contaminação, CG-EM, n-parafinas.

ABSTRACT
The oil industry has been developing drilling fluids that meet the needs of offshore operation in increasing depths. These fluids allow wellbore stability and increased drilling speed. However, these same fluids that assist in a quick and relatively stable drilling also have consequences with regard to analytical results. The analytical responses are always marked by contaminants that affect various areas of knowledge linked to the geological interpretations. This work demonstrate that the additives applied to drilling fluids, mainly paraffin n-C_{14}, significantly affect the geochemical assessments, making interpretations regarding the correlations oil / rock / oil / oil.

Keywords: Drilling fluids, petroleum, contamination, GG-MS, n-paraffinS.

1. INTRODUÇÃO

Visando maior performace no seguimento exploratório em áreas de fronteira do conhecimento e em águas ultraprofundas, a indústria petrolífera vem cada vez mais desenvolvendo fluidos de perfuração que atendam as necessidades técnicas de perfuração de poços em litologias específicas e em águas profundas. Estes fluidos permitem a estabilidade física do poço e uma maior velocidade nas tarefas de perfuração. Contudo, estes mesmos fluidos que auxiliam em uma perfuração rápida e relativamente estável, também trazem conseqüências no que diz respeito às análises das amostras oriundas dos poços. As respostas analíticas vêm sempre marcadas por contaminantes, que afetam as mais variadas áreas das geociências, tais como: análises geoquímicas, paleontológicas, petrofisica, perfis elétricos, e até mesmo no armazenamento das amostras de rochas. Recentemente percebeu-se que suas formulações vêm se modificando rapidamente e as alterações causadas devido a suas interferências nos resultados analíticos tem-se

intensificado, de modo a inviabilizar várias análises e conseqüentemente suas interpretações. Alguns compostos encontrados nos fluidos de perfuração possuem constituintes com afinidades químicas bastante parecidas às encontradas nos petróleos, principalmente quando se trata de olefinas e parafinas (Barnard *et al*., 2001). O trabalho em questão destaca o estudo que vem sendo desenvolvido no contexto das contaminações por fluido de perfuração em amostras de rocha e petróleo.

2. OBJETIVOS

Avaliar a interferência dos fluidos de perfuração na assinatura geoquímica de óleos e extratos, utilizando Cromatografia Gasosa e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG e CG-EM).

3. MÉTODOS

Foram escolhidas amostras de óleo e extrato que tiveram suas características geoquímicas previamente conhecidas através das técnicas de CG e CG-EM. Seus parâmetros geoquímicos foram comparados com os dos fluidos de perfuração. A mesma metodologia foi aplicada aos aditivos do fluido de perfuração. Uma vez escolhida às características geoquímicas do óleo e químicas do fluido, foram feitas misturas (contaminação) que posteriormente também foram analisadas através das mesmas técnicas de CG e CG-EM. Para quantificação dos compostos foi utilizado o método de quantificação por padronização interna. Ao óleo e constituintes do fluido de perfuração foram adicionados *n*-tetracosano perdeuterado (Cambridge Isotope Lab., Inc. Andover, MA, U.S.A). Baseado nesta metodologia, é possível se estabelecer os principais constituintes dos fluidos e sua interferência nas amostras por ele contaminadas.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta abordagem, a avaliação da interferência dos contaminantes limitou-se ao uso das técnicas de CG e CG-EM. Esta análise objetivou a observação dos compostos referentes ao aditivo de fluido “Parafina *n*-C_{14}. A quantificação dos *n*-alcanos no intervalo de *n*-C_{13} a *n*-$C_{20,}$ nas amostras de óleo mostrou que este aditivo contribui com 98% da amostra original. Esta predominância das parafinas do aditivo sobre as parafinas normais do óleo registra a sobreposição entre as parafinas do contaminante sobre a do óleo (Figura 1). Estas características afetam diretamente os valores percentuais das relações de saturados,

aromáticos e resinas+asfaltenos, além disso, o valor do grau API também é afetado, elevando-o. Com a mesma abordagem foi identificado através de CG-EM a presença de biomarcadores (Fig. 2), com concentrações mais elevadas nos fluidos fabricados a partir do ano de 2007 (Fig. 3).

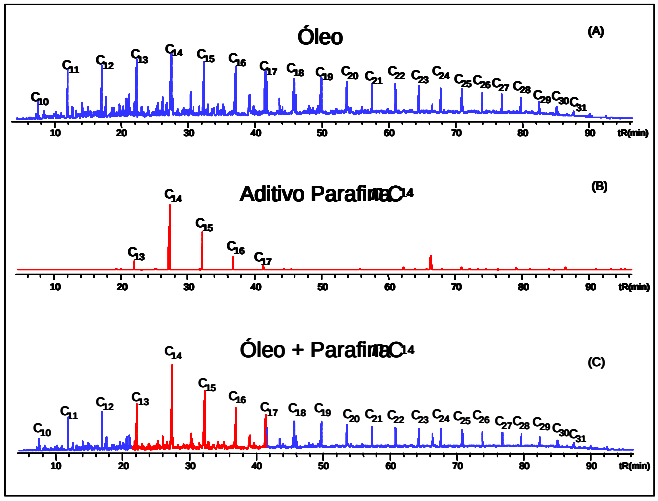


Figura 1: Cromatograma Gasoso de Íons Totais. (a) amostra de óleo. (b) Aditivo "Parafina *n*-C_{14}" e (c) cromatograma indicando a sobreposição do aditivo sobre o óleo.

Com o andamento das análises, pode-se perceber que os aditivos que compõem os fluidos, vêm sendo modificados ao longo dos anos, ora com aumento nas concentrações, ora com diferenças em suas composições. Tais fatos acarretam em novos componentes a interferirem com as amostras e a dificultarem as interpretações. A figura 2 mostra os mesmos componentes representados por biomarcadores da amostra de fluido, presentes em uma amostra de indício de óleo obtido de uma rocha contaminada.

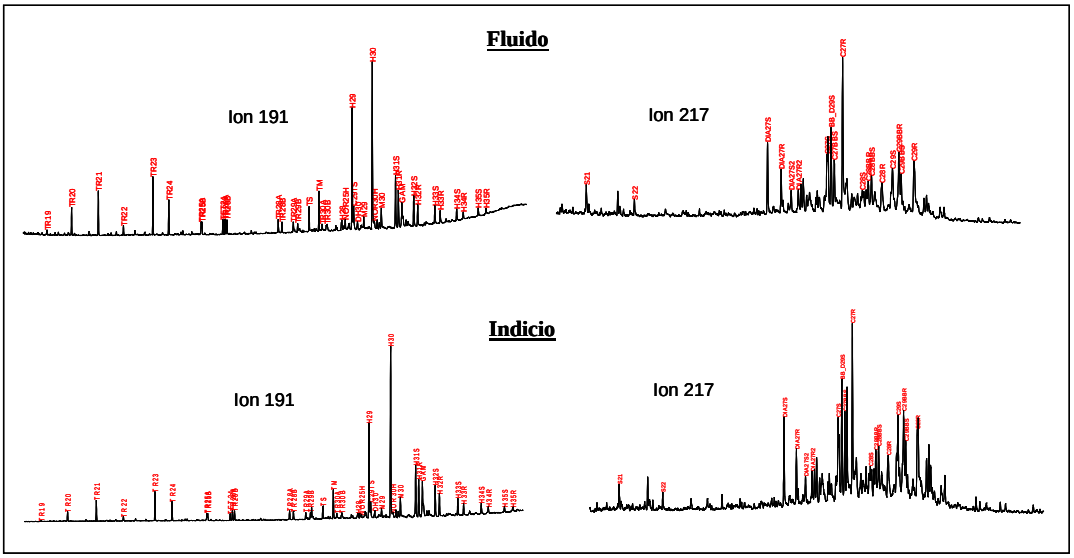


Figura 2 – Fragmentogramas íon/massa representado biomarcadores comuns ao fluido de perfuração presente em uma amostra de indício de óleo.

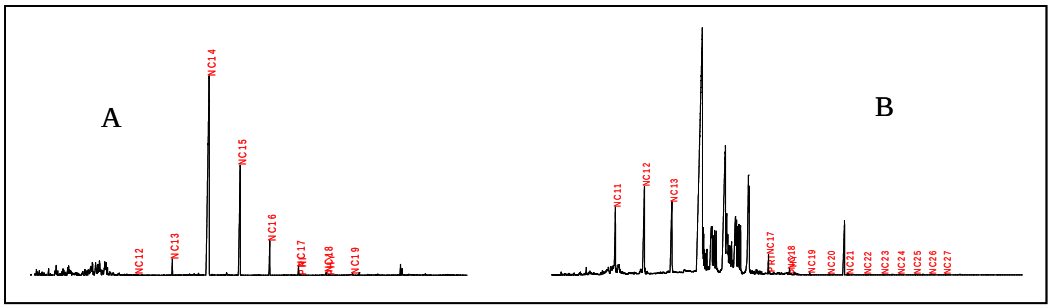


Figura 3. (A) Parafina usada até o ano de 2007. (B) Parafina usada após o ano de 2007. Notar alta abundância de parafinas normais de peso molecular alto.

5. CONCLUSÕES

A presente investigação mostrou que os constituintes dos fluidos sintéticos de perfuração afetam sobremaneira os resultados das análises geoquímicas, que por vezes inviabilizam as caracterizações e interpretações, afetando a confiabilidade das análises.

A quantidade do aditivo "Parafina *n*-C_{14}", eleva-se em mais de 80% em contaminação quando comparado com as parafinas normais dos óleos.

Após o ano de 2007 os componentes deste aditivo passaram a vir com biomarcadores que se assemelham aos dos óleos e indícios de hidrocarbonetos naturais.

REFERÊNCIAS

Barnard, P., Cutler, I., Van Graas, G., Mills, N., 2001. The effect of drilling fluid composition on the quality of geochemical data. Abstract. In: 20th International Meeting on Organic Geochemistry, v. 1, France, 521-522.

AGRADECIMENTOS

A PETROBRAS pela autorização para publicar este trabalho.

IMPACTO DE ADITIVOS DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO, ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DE BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS SATURADOS E AROMÁTICOS

Rodrigo CABRAL; Ramsés CAPILLA; Cleverson OLIVEIRA; Gilberto PEREIRA; Thiago DELFINO; Amanda SOARES.

Petrobras – rodrigocabral@petrobras.com.br; capilla@petrobras.com.br; cleveroli@petrobras.com.br; gilbertopsilva@petrobras.com.br; tdelfino@petrobras.com.br; amandasoares@petrobras.com.br;

RESUMO

A evolução da formulação dos fluidos de perfuração permitiu que a indústria do petróleo ultrapassasse muitas das limitações encontradas na exploração em águas profundas e ultra profundas. No entanto, determinados fluidos de base sintética empregam aditivos que geram grandes contaminações sobre as amostras de rocha coletadas para a realização de análises geoquímicas. Este trabalho avaliou a interferência de dois aditivos sobre as etapas de extração, isolamento e identificação dos biomarcadores saturados e aromáticos, configurando a descaracterização das amostras de rocha nas interpretações geoquímicas pertinentes.
Palavras-Chave: Petróleo, fluido de perfuração, biomarcadores, CG-EM.

ABSTRACT

Developments in drilling fluids formulation has allowed the oil industry to exceed many of the limitations faced in deep and ultra deep water exploration. However, certain synthetic based fluids applications employ additives which generate large contamination on rock samples collected for performing geochemical analysis. This study evaluated the performance of two additives on the steps of extraction, isolation and identification of saturated and aromatic biomarkers, configuring the mischaracterization of the rock samples in pertinent geochemical interpretations.
Keywords: Petroleum, drilling fluid, biomarkers

1. INTRODUÇÃO

A evolução da formulação dos fluidos de perfuração permitiu, sobretudo, o desenvolvimento de novas funcionalidades, destacando-se: o controle das pressões de sub-superfície, a ampliação do tempo de paradas de circulação, a maior estabilização das paredes do poço e transmissão de potência hidráulica, resfriamento e lubrificação da broca. Essas características foram fundamentais para que a indústria do petróleo ultrapassasse muitas das limitações encontradas na exploração de petróleo em águas profundas e ultra profundas. (Guimarães *et al.*, 2007)

Atualmente, os fluidos de perfuração de base óleo, aparecem descumprindo uma das principais características exigidas ao seu emprego. Admite-se que um fluido satisfatório atue de forma a propiciar a coleta de informações geológicas do poço através das análises dos cascalhos, testemunhos e perfis (Thomas, 2004). Entre essas se encontram as análises geoquímicas, através das quais se percebeu que a aplicação de fluidos de base óleo promove a contaminação das amostras de rocha coletadas, comprometendo assim os resultados analíticos gerados.

Os principais interferentes advindos dos fluidos de base óleo detectados pela equipe de análises geoquímicas do Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES) eram parafinas leves, predominantemente n-C_{14} (Cerqueira, 2003), que perduraram até o ano de 2007. Novas amostras de rocha contaminadas foram analisadas, mostrando um poder de contaminação mais abrangente das atuais formulações empregadas. Esses fluidos têm apresentado uma grande carga de biomarcadores saturados e aromáticos importantes, convencionalmente utilizados como base nas interpretações geoquímicas de óleos e rochas.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é demonstrar os impactos provocados por contaminantes advindos de aditivos de fluido de perfuração sobre a extração, isolamento e identificação de compostos biomarcadores utilizados nas análises geoquímicas de óleo e rocha.

3. MÉTODOS

Para a condução das análises foi selecionada uma amostra de rocha rica em biomarcadores saturados e aromáticos, tratando-se de folhelho de afloramento da Bacia do Paraná. A amostra foi pulverizada e subdividida em quatro alíquotas, sendo duas reservadas, respectivamente, para aplicação de aditivo de fluido de perfuração rico em n-C14 (Aditivo A), de maior pureza, utilizado nas perfurações realizadas até o ano de 2007, e aditivo contendo biomarcadores saturados e aromáticos (Aditivo B), atualmente empregado na perfuração. Todas as alíquotas foram submetidas ao processo de extração acelerada com solventes (ASE), utilizando-se o solvente diclorometano. Os resíduos de rocha extraída provenientes das alíquotas onde não houve aplicação de fluido sofreram, separadamente, aplicação dos aditivos discriminados acima e foram resubmetidos a extração com diclorometano em ASE. Todos os extratos obtidos foram reservados e evaporados em sistema de evaporação de solventes (*Turbo Vap*®), sendo as massas obtidas tomadas para injeção em sistema cromatográfico de média pressão (MPLC) para isolamento das porções parafínicas, aromáticas e polares (NSO), sendo as duas primeiras posteriormente submetidas às análises de biomarcadores em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

4. RESULTADOS E DISCUSSÔES

O balanço de massa efetuado após a extração em ASE mostrou uma recuperação de 84% do aditivo A e 175 % do aditivo B aplicados, o que contribui para a hipótese afirmativa de que o aditivo B interfere no mecanismo convencional de extração,

solubilizando outros compostos que não são solubilizados quando utilizado apenas o solvente de extração diclorometano.

O isolamento das frações saturadas, aromáticas e NSO em MPLC (tabela 01) mostrou a completa alteração do percentual obtido de cada fração nos extratos da rocha onde foram aplicados os aditivos A e B quando comparados ao extrato da rocha original. Além disso, pode-se notar que o aditivo B, confirmando a hipótese exposta acima, foi capaz de incrementar significativamente as frações aromáticas e NSO em relação ao aditivo A.

Tabela 01: Teor médio de saturados, aromáticos e NSO nas alíquotas analisadas.

Amostra	% Saturados	% Aromáticos	% NSO
Amostra Original	23,0	20,7	56,3
Amostra Original + Fluido A	95,8	0,8	3,4
Amostra Original Extraída + Fluido A	99,5	0,2	0,3
Amostra Original + Fluido B	86,9	3,9	9,1
Amostra Original Extraída + Fluido B	90,7	2,7	6,6

Os íons m/z 85 e 243 foram utilizados, respectivamente, para traçar um perfil aproximado das parafinas leves e pesadas (Figura 1). Foram verificados altos níveis de contaminação da amostra original pelo aditivo B quando contrastado com o aditivo A.

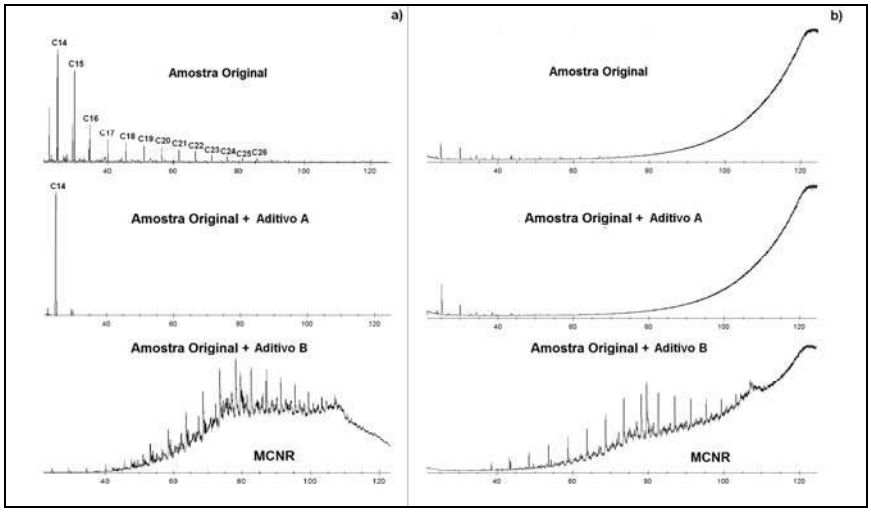


Figura 01. Cromatograma gasoso de íons. (a) m/z 85. (b) m/z 253.

As análises de biomarcadores saturados e aromáticos (Figura 02) confirmaram a maior interferência do aditivo B frente ao A quando adicionados na amostra original. Qualitativamente, observou-se que aditivo B contaminou a amostra com terpanos e, com maior intensidade, esteranos. A contaminação com biomarcadores aromáticos apresentou-se menos intensa, alcançando principalmente a classe dos monoaromáticos. Já o aditivo A, em termos de biomarcadores, não apresentou mudanças perceptíveis na amostra original.

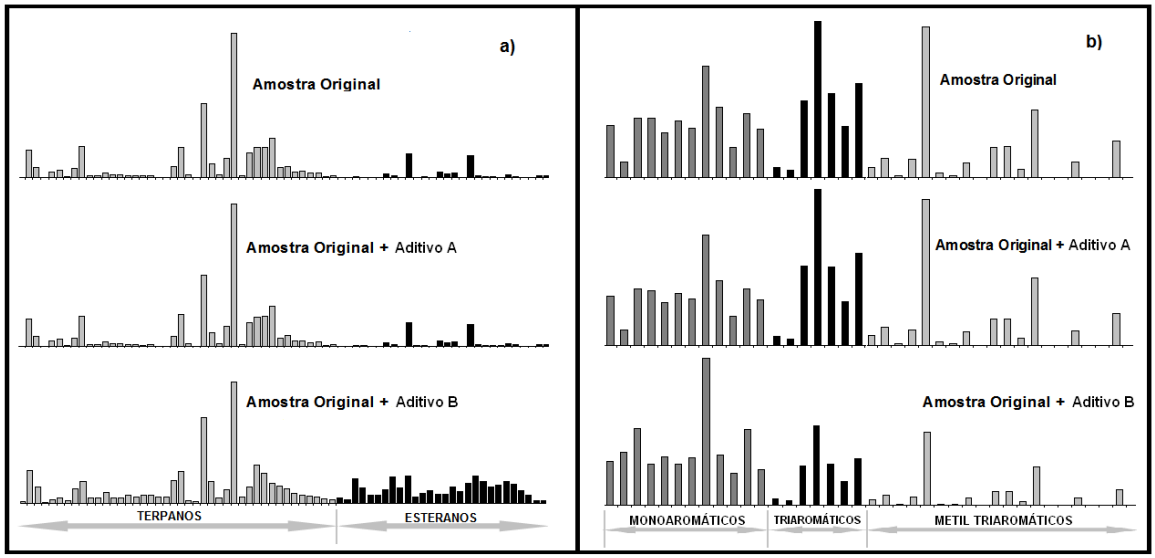


Figura 02: Histogramas Altura x Biomarcadores analisados nas frações saturadas e aromáticas por CG-EM. (a) Biomarcadores saturados. (b) Biomarcadores aromáticos.

5. CONCLUSÕES

A avaliação dos aditivos de fluido de perfuração apontou o grande impacto negativo destes sobre os processos de extração, isolamento e identificação dos biomarcadores utilizados nas interpretações geoquímicas pertinentes. Ambos os aditivos adicionados demonstraram seu poder de modificação das relações percentuais entre as frações saturadas, aromáticas e NSO da amostra original, descaracterizando-a, portanto.

Com relação à interferência destes aditivos sobre os biomarcadores da amostra de rocha, o aditivo A atuou com baixíssimo grau de interferência. O aditivo B, entretanto, apresentou-se como aquele com maior potencial de contaminação de amostras de rochas, adicionando a essas elevadas cargas de contaminantes: biomarcadores saturados e aromáticos.

REFERÊNCIAS

Cerqueira, J. R. 2003. Contamination of Geochemical samples by drilling fluid compounds and there effects on geochemical analysis. Abstract. *In: 21th International Meeting on Organic Geochemistry*, PI/093, pp. 361-362.

Guimarães, I. B.; Rossi, L. F. S. 2007. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. *4º PDPETRO*, Campinas, 2.2.0041-1, pp. 1-7.

Thomas, J. E. (organizador). 2004. “Perfuração”. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2.ed., Rio de Janeiro, Interciência: PETROBRAS.

Micro-Raman Spectrometry applied to macerals in coals used as feedstock in Brazilian power plants

Matthew T. BROWN[1], Ruth HINRICHS[2], Wolfgang KALKREUTH[2]

1- PPGGeo-UFRGS, brownbrazil@hotmail.com, 2- Instituto de Geociências UFRGS, ruth.hinrichs@ufrgs.br, wolfgang.kalkreuth@ufrgs.br

Abstract
The Raman spectrum of coal resembles the graphite Raman spectrum, with G and D-bands. The objective of this work was the characterization of the macerals that compose the feed coals utilized in Brazilian thermal electric power plants using Raman spectrometry. The variation of G and D-peak positions and band widths was obtained and related to maceral type. The position of the G-peak in relation to the D-peak gave the best differentiation of vitrinite and inertinite macerals. Also the G-peak is systematically wider in vitrinites than inertinites. Liptinites do not present clear Raman features, but a high fluorescent background instead.

Keywords: coal macerals, micro-Raman spectroscopy

Resumo
O espectro Raman do carvão é semelhante ao do grafite, com bandas G e D. O objetivo deste trabalho foi de caracterizar os macerais que compõe os carvões utilizados nas usinas termoelétricas de São Jerônimo, Candiota e Charqueadas (RS) através da Espectroscopia Raman. A variação da posição das bandas G e D foi obtida e correlacionada com o tipo de maceral. A posição da banda G em relação à posição da banda D permitiu a melhor diferenciação entre vitrinita e inertinita. Foi observado também que a banda G é sistematicamente mais larga nas vitrinitas do que nas inertinitas. Liptinitas não apresentam picos Raman claramente distinguíveis, mas sim um forte fluorescência de fundo.

Palavras-chave: Macerais do carvão, espectrometria micro-Raman

1. Introduction

The Raman spectrum of coal is similar to that of graphite, with two main peaks called the G-peak and the D-peak. The G-peak is located around 1580 cm^{-1} and is related to the mode of the ideal graphitic lattice, while the D-peak is located around 1350 cm^{-1} and is created by vibrations at the edges of the finite graphite crystal planes [1]. However, coal is a heterogeneous substance, composed of different groups of particles called macerals and of minerals, as identified by incident light microscopy. There are three main maceral groups; vitrinite, liptinite and inertinite, which represent differences in precursor materials. The maceral composition of a coal is an important factor in the evaluation of technological properties due to the different chemical characteristics of the individual macerals. Coal rank is related to the degree of thermal alteration that the organic matter has undergone.

Raman spectrometry is a method that can be used to gain information on the structural order of carbonaceous material, and has been used to characterize coal macerals [2]. In the present study, Raman spectrometry was used to analyze individual macerals from feed coal samples collected from Brazilian electrical power plants.

2. Samples and methods

The samples utilized in these analyses were feed coals from the thermal power plants at São Jerônimo and Charqueadas, located in Rio Grande do Sul, that use coals from the Leão-Butiá area. Coal pellets were prepared by embedding in resin and then polished for organic petrological analyses [3]. Macerals representing the three main maceral groups were chosen for analysis: colotelenite (vitrinite), fusinite and macrinite (Inertinite) and sporinite and resinite (Liptinite).

The micro-Raman spectrometer used for this analysis was laboratory-assembled and is described elsewhere [4]. Individual macerals were identified under dry objectives, and then measurements were taken in air at 30% power of the 30mW He-Ne laser (wavelength of 632.8nm), focused with a 50x objective to obtain a spot of 2 microns in diameter.

The spectra were calibrated using a diamond standard (peak at 1332 cm^{-1}) and analyzed using a Lorentzian curve fit (Micro Origin 6.0). After the Raman spectra were recorded, individual macerals were photographed using a Leica DM 6000M microscope.

3. Results

Results showed that the Raman spectra obtained from the individual maceral groups were different, as is shown in Figure 1. Several measurements were taken on each maceral. Even though the laser beam interfered with the sample surface, eventually burning visible holes, the spectra showed important differences. The spectra from the vitrinite and inertinite grains showed the typical G and D-peaks, with similar Raman shifts. Liptinite grains presented a high fluorescent background and no significant peaks.

The differences of the spectra are that the D-peaks of vitrinites have systematically higher wave numbers (Figure 2) than the D-peaks of inertinites. Also the G-peaks of the vitrinites are wider than the G-peaks of the inertinites (Figure 2).

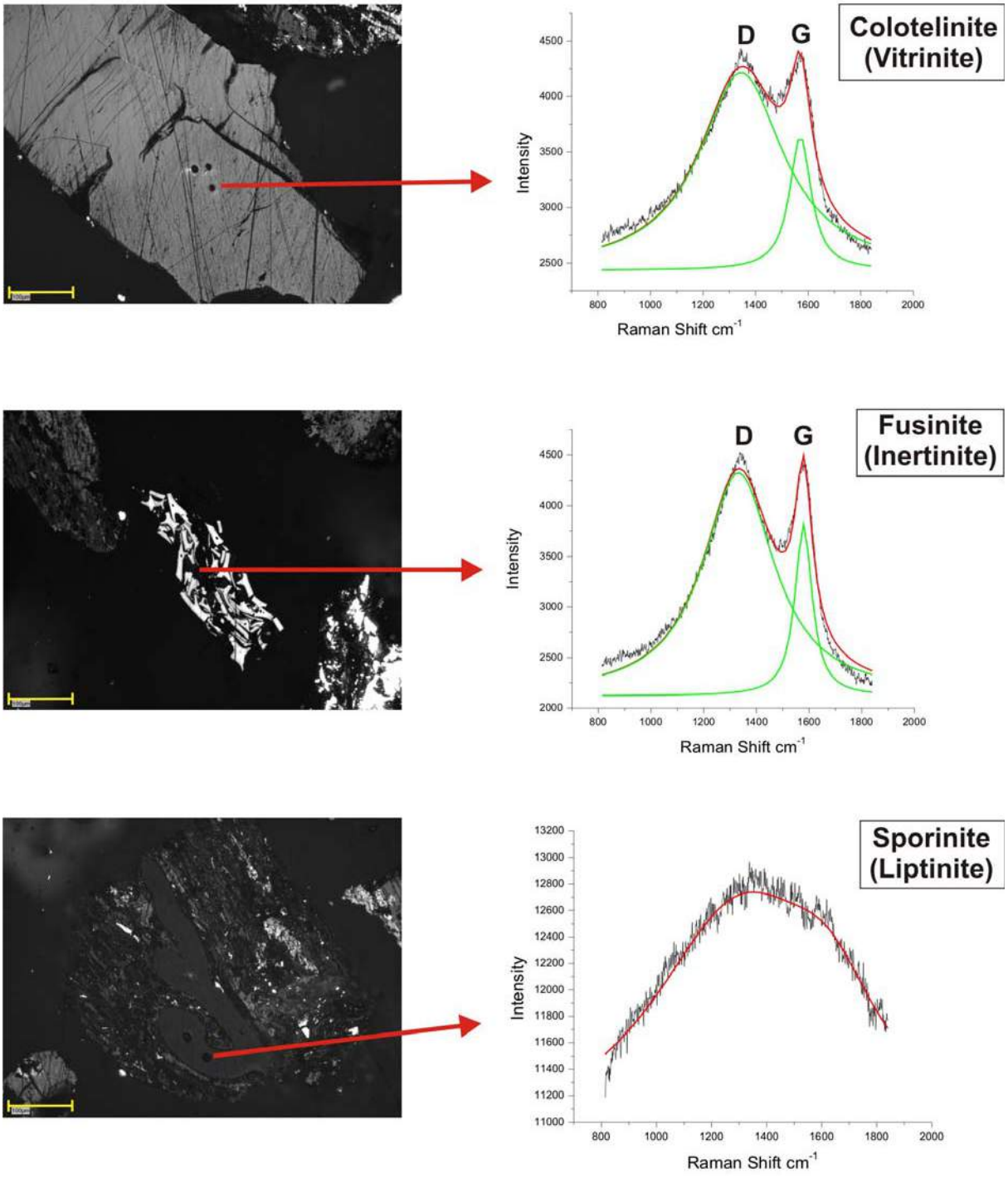


Figure 1: Micrographs taken with incident white light (scale bar 100 μm) of different coal macerals (left) and their corresponding Raman spectra (right). The G and D-peaks are clearly visible in the spectra of vitrinite and inertinite, while liptinite shows only a high fluorescent background (note intensity scales).

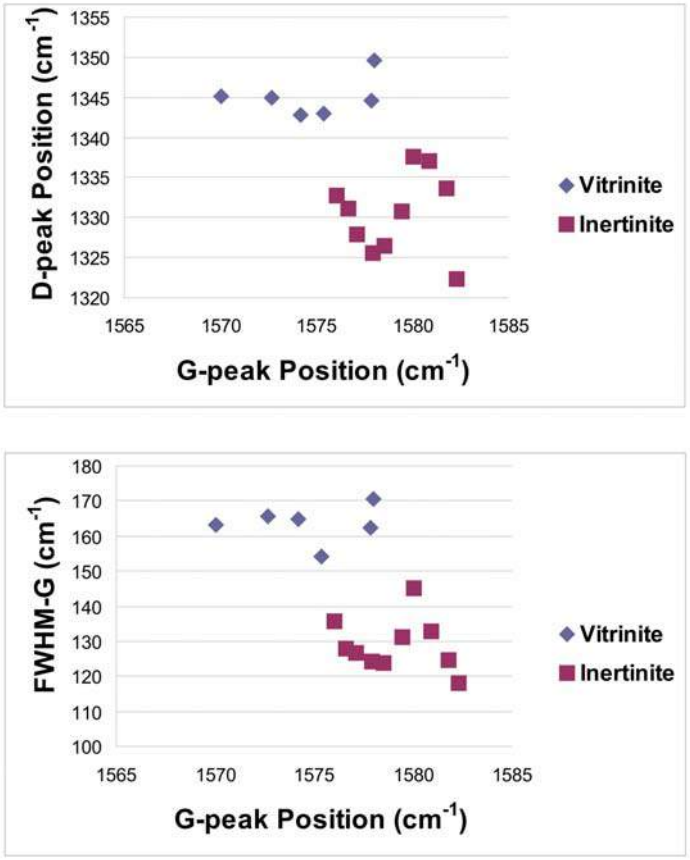


Figura 2: A. Chart showing the grouping of vitrinite and inertinite macerals in G-peak location versus D-peak location plots. B. Same grouping tendency in G-peak width versus G-peak position plots.

4. Conclusions

The Raman spectra of vitrinite and inertinite macerals have similar G-peak locations, but the D-peak of vitrinite has higher wave numbers than inertinite. The width of the G-peak in vitrinite is larger than inertinite. Liptinite macerals were characterized by much higher background due to fluorescence.

Acknowledgements

The authors thank CPNPq for a research grant (CNPq, 130005/2009-6), and Finep and FAPERGS for laboratory support.

References

[1] Brunetto, R., Borg, J., Dartois, E., Rietmeijer, F.J.M., Grossemy, F., Sandt, C., Le Sergeant d´Hendecourt, L., Rotundi, A., Dumas, P., Djouadi, Z., Jamme, F., (in press). Mid-Ir, Far-IR, Ramn Micro-Spectroscopy, and FESEM-EDX study of IDP L2021C5: Clues to its Orgin.
[2] Guedes, A., Valentim, B., Prieto, A.C., Rodrigues, S., Noronha, F., 2010. Micro-Raman Spectroscopy of Collotelinite, Fusinite and Macrinite. International Journal of Coal Geology 83, 415-422.
[3] ISO-7404/5, 1984. Methods for the Petrological Analysis of Bituminous Coal and Anthracite, Part 5: Method of determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. 11p. (First Edition).
[4] Vasconcellos, M.A.Z., Hinrichs, R., Javorsky, C.S., Giuriatti, G., Borges da Costa, J.A.T., 2007. Micro-Raman Characterization of Plasma Nitrided Ti6A14V-ELI. Surface & Coatings Technology 202, 275-279.

Comparação de espectros micro-Raman de vitrinitas de diferentes níveis de rank

Matthew T. BROWN[1], Ruth HINRICHS[2], Wolfgang KALKREUTH[2]

1- Programa de Pós-Graduação em Geociências, PPGGeo-UFRGS, brownbrazil@hotmail.com; 2- Instituto de Geociências UFRGS, ruth.hinrichs@ufrgs.br, wolfgang.kalkreuth@ufrgs.br

Resumo
O rank de carvões pode ser determinado com precisão medindo a refletância da vitrinita opticamente. Neste trabalho a espectroscopia micro-Raman de vitrinitas é comparada à refletância destes macerais, provenientes de carvões utilizados em usinas termoelétricas brasileiras. Os resultados mostram que é possível estimar o *rank* destes carvões por uma via alternativa.

Palavras-chave: rank do carvão, refletância da vitrinita, Espectroscopia micro-Raman

Abstract
Coal rank can optically be determined accurately by measurement of vitrinite reflectance. In this work micro-Raman spectrometry is correlated to vitrinite reflectance of Brazilian feed coals, and it is shown that Raman peak parameters present an alternative way to estimate coal rank in the range of these samples.

Keywords: coal rank, vitrinite reflectance, micro-Raman spectroscopy

1. Introdução

O rank do carvão é uma propriedade essencial para a avaliação da viabilidade econômica em aplicações industriais p.ex.; em usinas termoelétricas. É relacionado ao grau de carbonificação que a matéria orgânica original foi submetida. Os carvões são classificados em linhito, carvão subbetuminoso, carvão betuminoso alto volátil, carvão betuminoso médio volátil, carvão betuminoso baixo volátil, semi-antracita, antracita e meta-antracita. O rank é diagnosticado através da refletância da vitrinita (%R_{random}) obtida por microscopia óptica de luz refletida. A refletância vitrinita é utilizada porque ela cresce sistemáticamente desde o estágio da turfa (aproximadamente 0,2%R_{random}) até a antracita (>3%R_{random}). A classficação dos carvões o o percentual de refletância da vitrinita correspondente estão mostrado na Fig. 1.

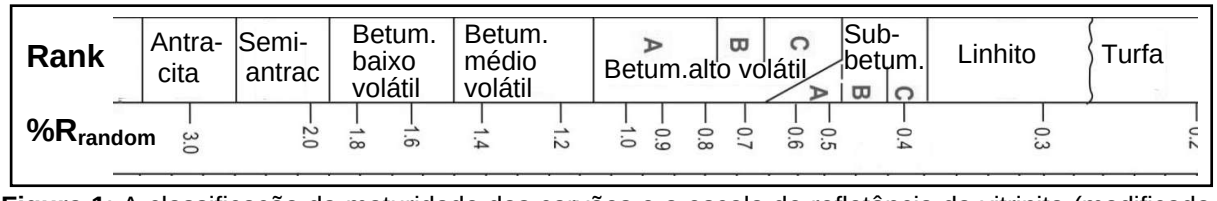


Figura 1: A classificação da maturidade dos carvões e a escala de refletância da vitrinita (modificado de [1])

Neste trabalho a refletânica média de grãos de vitrinita de carvões provenientes de minas do Sul do Brasil foi determinada com microscopia óptica (com imersão da objetiva em óleo) e comparada com os espectros micro-Raman obtidos nos mesmos grãos.

2. Material e métodos

Foram utilizados carvões provenientes de várias minas diferentes do campo de carvão do Sul de Santa Catarina. As amostras foram moídas, embutidas em resina e polidas para exame microscópico. A refletância média de grãos específicos de vitrinita foi determinada em um equipamento da marca Leica DM 6000M usando como calibrantes uma granada YAG (%R_r 0,895) e um absorvente negro (%R_r 0). Dos mesmos grãos de vitrinita foram obtidos espectros micro-Raman, utilizando um laser com comprimento de onda de 632,8 nm. O espectrômetro utilizado foi montado no laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS e dispõe de um microscópio Axiotech (Zeiss) com objetiva apocromática 50x, um filtro supernotch (Kaiser), um espectrômetro óptico com grade holgráfica de 600g/mm (Acton research) e uma câmera CCD ultra-sensível (Princeton), refrigerada com nitrogênio líquido. O equipamento foi calibrado utilizando a linha do diamante em 1332 cm^{-1}. Os espectros de vitrinita foram obtidos com potência reduzida, para minimizar os efeitos de alteração, que a grande densidade de energia do micro-feixe de laser focalizado (diâmetro de 2 μm) pode induzir na superfície da amostra.

O espectro Raman do carvão tem como características mais proeminentes duas bandas, localizadas em deslocamentos Raman semelhantes às do grafite, onde a banda “G” corresponde a vibrações simétricas E_{2g} dos anéis de carbono dentro do plano de grafeno e a banda “D” ocorre apenas em grafites com granulometria pequena, em que são permitidas vibrações com simetria espacial A_{1g} nas bordas do planos. Conforme Sadezky et al. [2] amostras de carvão pouco cristalino podem ser ajustadas com um número maior de picos parciais, como a banda D2, centrada em 1610 cm^{-1} relacionada ao plano desordenado de grafite (simetria E_{2g}), a banda D3 centrada em 1500 cm^{-1} relacionada com carbono amorfo e a banda D4 atribuída a impurezas iônicas em 1200 cm^{-1} (simetria A_{1g}). Porém o próprio autor [2] admite a pouca robustez dese ajuste e a maior parte dos autores utilizam apenas as bandas principais [3-5].

As regiões de interesse dos espectros obtidos (800-1800 cm^{-1}) foram analisadas com um software gráfico e ajustadas com background linear de1ª ordem e 2 curvas lorentzianas em posições ajustáveis próximas aos picos G e D do grafite. Os parâmetros de ajuste das curvas foram correlacionados com a refletância média da vitrinita.

3. Resultados e discussão

As refletâncias da vitrinita medidas nos carvões disponíveis para este estudo permitiram classficar os mesmos como carvões betuminosos, desde carvões com alto teor de voláteis até carvões com baixo teor de voláteis (0,55>%R_{random}<1,65).

O espectro Raman de uma vitrinita de rank baixo (0,56 $\%R_{random}$) está mostrado na figura 2. As bandas "D" e "G" indicadas, correspondem às do grafite. O ajuste de espectros com um número elevado de parâmetros livres causa a divergência dos ajustes em muitos casos. Constatou-se que o ajuste matemático com duas curvas Lorentzianas (Figura 2A) era mais robusto e encontrava as centróides (xc1 e xc2) das curvas G e D com pouca diferença do ajuste completo com curvas 5 curvas Gaussianas (Figura 2B).

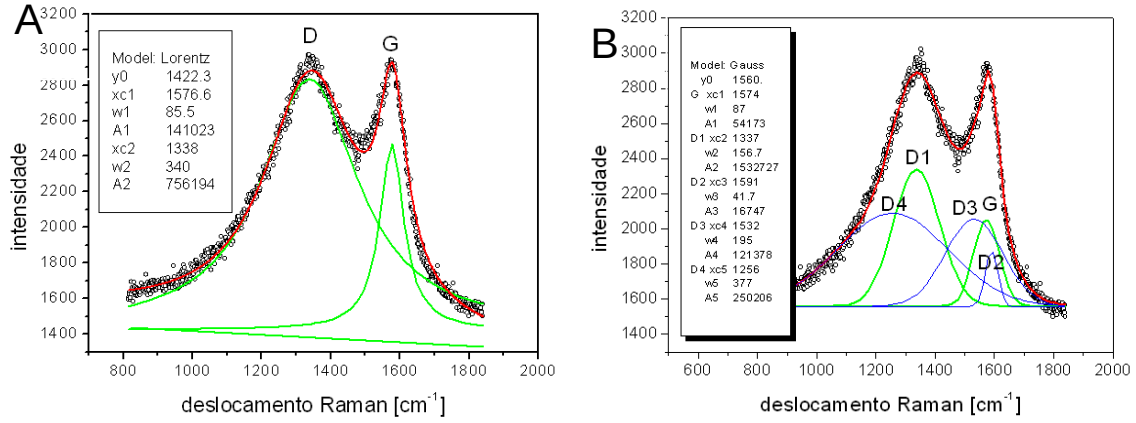


Figura 2: A) espectro Raman de uma vitrinita ajustado (em vermelho) com background linear de primeira ordem e dois picos Lorentzianos (em verde). B) O mesmo espectro Raman ajustado com 5 picos Gaussianos (D1 e G em verde equvalentes ao espectro anterior), D2, D3 e D4 (em azul).

A figura 3 mostra correlações dos parâmetros de ajuste com a refletância da vitrinita. Pode ser observado que ambas as bandas se tornam mais estreitas, na medida que o rank da amostra cresce e a refletância da vitrinita se torna mais alta.

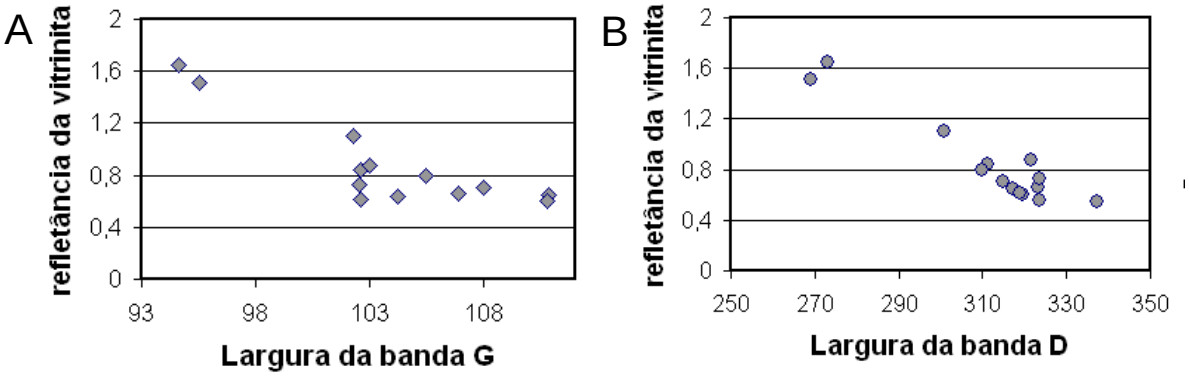


Figura 3: A) A correlação da largura do pico da banda G em correlação com a refletância da vitrinita; B) A correlação da alrgura da banda D com a refletância da vitrinita

4. Conclusões

Os resultados apresentados mostram que é possível classificar carvões pelos espectros micro-Raman obtidos na vitrinita, tendo em vista que, pelo menos no *range*

analisado (alto volátil até baixo volátil), a largura das bandas D e G correlaciona bem com a refletância da vitrinita.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do CNPq, FINEP and FAPERGS.

Bibliografia

[1] Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., (1998). Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart. 704 pp
[2] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl; Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information; Carbon 43 (2005) 1731–1742
[3] Eric Quirico, Jean-No¨el Rouzaud, Lydie Bonal, Gilles Montagnac; Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: Progress and problems; Spectrochimica Acta Part A 61 (2005) 2368–2377
[4] Guobao Li, Zhonghu Lu, Biying Huang, Zhaoxiang Wang, Hong Huang, Rongjian Xue, Liquan Chen; Raman scattering investigation of carbons obtained by heat treatment of a polyfurfuryl alcohol; Solid State Ionics 89 (1996) 327-331
[5] A. Guedes, B. Valentim , A.C. Prieto, S. Rodrigues, F. Noronha; Micro-Raman spectroscopy of collotelinite, fusinite and macrinite; International Journal of Coal Geology 83 (2010) 415–422

Caracterização paleoambiental da Fm. Codó (Bacia do Parnaíba) através de estudos palinofaciológicos e indicadores geoquímicos (biomarcadores)

AZEVEDO, S.M.L., SANTOS, L.G.C., MENDONÇA FILHO, J.G., MENDONÇA, J.O., SILVA, T.F.

Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO), Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 274, Ilha do Fundão, CCMN, Sl. J1-20, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil - sergio@lafo.geologia.ufrj.br, taisfreitas@lafo.geologia.ufrj.br, guilhermecostaj@gmail.com, joalice@lafo.geologia.ufrj.br, graciano@igeo.ufrj.br

RESUMO
Foram analisadas rochas geradoras do Cretáceo da Formação Codó (Bacia do Parnaíba, Brasil) a fim de caracterizar as condições paleoambientais de deposição e o grau de evolução térmica da matéria orgânica. As características da composição da matéria orgânica e maturação foram identificadas pelas correlações entre os parâmetros ópticos e geoquímicos. Os resultados obtidos demonstram um sistema deposicional lacustre com incursão marinha.
Palavras-chave: Palinofácies, Biomarcadores, Ambiente Deposicional, Maturação.

ABSTRACT
Cretaceous source rocks samples from the Codó Formation (Parnaíba Basin, Brazil) were investigated in order to characterize paleoenvironmental conditions of deposition and thermal evolution of the organic matter. The main features of organic matter composition and maturity were identified through the geochemical and optical parameters. These results suggest a lacustrine depositional system influenced by marine inputs.
Keywords: palynofacies, biomarkers, depositional environment, maturity.

1. INTRODUÇÃO

A Formação Codó de idade Cretácea (Aptiano/Albiano) é considerada uma seção potencialmente geradora de petróleo da Bacia do Parnaíba, pois apresenta elevados valores de carbono orgânico total (2 a 27,32%), e potencial (10 a 90Kg HC/T.rocha), (Rodrigues 1995). Este trabalho teve como objetivo a correlação dos poços UN-24-PI e UN-32-PI através dos estudos palinofaciológico e de biomarcadores para interpretação paleoambiental e maturação térmica através de razões moleculares. As análises consistem na caracterização dos tipos de matéria orgânica particulada e a integração dos estudos de palinofácies e análise de biomarcadores.

2. GEOLOGIA REGIONAL

A Bacia do Parnaíba é uma extensa bacia intracratônica, com uma área de aproximadamente 600.000 Km², localizada na região nordeste do Brasil, abrangendo os

Estados do Maranhão, Piauí, pequenas faixas do leste do Pará, oeste do Ceará, norte de Tocantins e Goiás.

A Formação Codó, de idade cretácea, apresenta espessura máxima da ordem de 230 metros em subsuperfície, constituída por folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenito, que são os principais litotipos, são frequentes também, níveis de sílex e estromatólitos. Os jazimentos de gipsita são recobertos abruptamente por folhelhos de cor bege a cinza/preto esverdeado revelando uma ampla inundação (transgressão) do mar/lago Codó. Rosseti *et al.* (2001) declaram que a Formação Codó, Neo-aptiano-Eo-albiano, foram depositadas em ambientes marinho raso, lacustre e flúvio-deltáico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo palinofaciológico e de biomarcadores foram utilizadas 42 amostras coletadas de 2 testemunhos de sondagem (UN-24 e UN-32) com profundidade variando de 72,35 a 179,0m, localizados a nordeste da Bacia do Parnaíba. A preparação do material para análise de palinofácies foi realizada utilizando-se os procedimentos palinológicos padrões não oxidativos descritos por Tyson (1995) e Mendonça Filho *et at.* (2010). Foram confeccionadas lâminas organopalinológicas com o objetivo de identificar e quantificar os componentes particulados dos principais grupos da matéria orgânica (Fitoclasto, Palinomorfo e Matéria Orgânica Amorfa). Para a análise de biomarcadores foi realizada a extração da matéria orgânica com diclorometano; separação dos hidrocarbonetos saturados do extrato total por cromatografia líquida; separação e identificação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas por monitoramento seletivo dos íon *m/z* 85, 191,217 e 218.

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas em um analisador SC-144DR, o qual faz a quantificação simultânea de Carbono e Enxofre através de um detector de infravermelho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na sucessão sedimentar estudada, observou-se a predominância do Grupo Fitoclasto e da Matéria Orgânica Amorfa (MOA), seguido do Grupo dos Palinomorfos. A MOA ocorre em níveis determinados e é composta por dois tipos. Uma delas consiste de uma matéria orgânica com elevada fluorescência, porém com algumas estruturas lamelares (esteiras microbianas), podendo ser derivadas de atividade bacteriana (bactéria autotrófica, figura 2E). O outro tipo de MOA é derivada de compostos terrestres, a qual pode ter sofrido retrabalhamento em condições redutoras (material terrestre retrabalhado por colônias de

bactéria heterotrófica, Figura 2D). Foram observados Fitoclasto opacos, bioestruturado e amorfizado, indicando uma influência continental com retrabalhamento por bactérias. O Grupo Palinomorfo é o de menor ocorrência em relação aos demais grupos encontrados, no qual pólens (Figura 2F) e esporos os mais comuns.

As análises de biomarcadores indicaram que a maioria das amostras apresenta uma predominância de *n*-alcanos de alta massa molecular (figura 3), valores menores do que 1 para razão pristano/fitano, predominância de C29 esteranos com configuração ααα 20R e baixa concentração de diasteranos rearranjados. Todas essas características são indicativas de contribuição de matéria orgânica terrestre no paleoambiente de deposição. Além disso, foram calculados parâmetros tais como Pr/*n*C17; Fi/*n*C18; Ts/Tm; 20S/(20S+20R) e αββ/(αββ+ααα) para C29 esteranos; e 22S/(22S+22R) para os terpano pentaciclico-H32 para avaliar o grau de evolução térmica das amostras (Petrs *et al.,* 1995).

O material analisado apresentou teores de COT variando de 0,42% a 16,80%, refletindo na quantidade de matéria orgânica depositada. Já os teores de Enxofre Total (ST) apresentaram valores de até 3,20%.

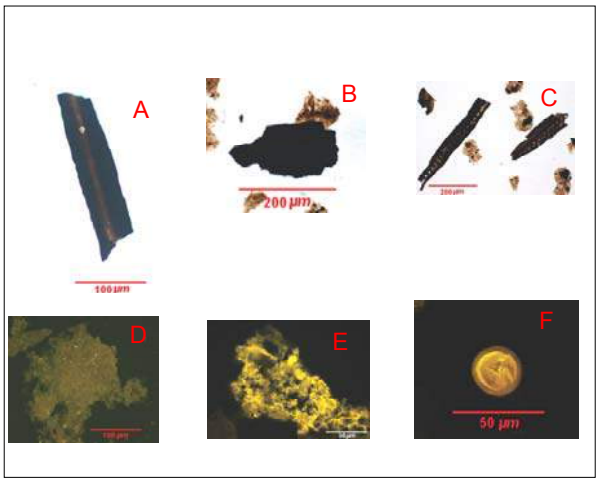


Figura 2: A- Fitoclasto Bandado; B- Fitoclasto perfurado; C- Fitoclasto Corroído; D- MOA; E- MOA Bacteriana; F- Grão de Pólen.

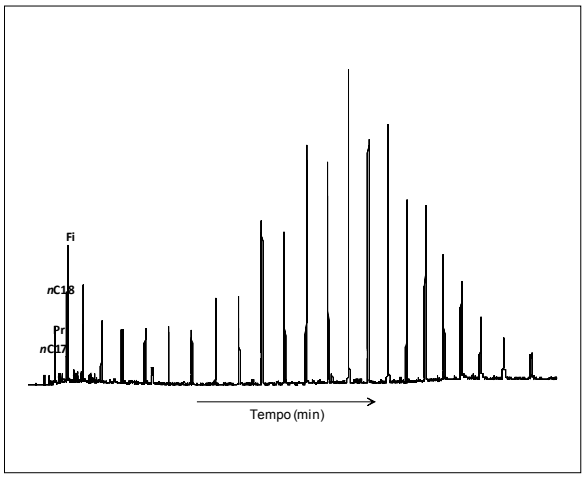


Figura 3. Cromatograma de massas do íon *m/z* 85 representando a distribuição de n-alcanos. Pr: pristano; Fi: fitano; *n*C17; *n*C18.

5. CONCLUSÃO

A análise organopalinofaciológica demonstrou uma variação quantitativa entre fitoclasto e MOA e qualitativa entre MOA e MOA bacteriana com altos valores de carbono

Portanto, a integração das análises palinofaciológicas e de biomarcadores indicam que os dois testemunhos estudados representam um paleoambiente lacustre com variação

proximal restrito a ambiente marinho, com variação desde um ambiente proximal restrito até um ambiente marinho com alternâncias entre óxico e disóxico-anóxico.

Pelos resultados obtidos foi observado que a maioria das amostras analisadas apresenta predominância de isoprenoides Pristano (Pr) e Fitano (Fi) sobre *n*C17 e *n*C18, respectivamente e predominância de esteranos e hopanos de configuração biológica, caraterísticas estas indicativas do baixo grau de evolução térmica.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq através do projeto Bolsa Pesquisador.

7. REFERÊNCIAS

MENDONÇA FILHO, J.G., CHAGAS, R.B.A., MENEZES, T.R., MENDONÇA, J.O., DA SILVA, F.S., SABADINI-SANTOS,E., 2010. Organic facies of the Oligocene lacustrine system in the Cenozoic Taubaté Basin, Southern Brazil, International Journal of Coal Geology 84, 166-178.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 2nd Edition, Vol.1 and 2, Cambridge University Press, 2005.

RODRIGUES, R.V., 1995. A geoquímica da orgânica na Bacia do Parnaíba. Teses de Doutorado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p.217.

ROSSETTI, D.F., GOÉS,A.M., TRUCKENBRODT, W. (EDS.) O Cretáceo na bacia de São Luís-Grajaú. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, p. 15-29. 2001. (Coleção Friedrich Katzer.).

TYSON, R.V., 1995. Sedimentary organic matter. Organic Facies and Palynofacies. Chapman & Hall, London. 615p.

Carotenóides aromáticos e derivados em Petróleos da Bacia Sergipe-Alagoas

Gustavo Rodrigues DE SOUSA JÚNIOR[1], Antônia Laíres da S. SANTOS[1], José A. D. LOPES[1], Sidney G. DE LIMA[1]

1- Universidade Federal do Piauí (UFPI) – grsousajunior@gmail.com; serialufpi@gmail.com, arilopes@ufpi.edu.br, sidney@ufpi.edu.br,

Resumo
Quatro amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas, Nordeste do Brasil, foram analisados por CG-EM e suas características geoquímicas foram sugeridas com base em parâmetros geoquímicos obtidos de biomarcadores clássicos e carotenóides aromáticos. Estudos moleculares sugerem que essas amostras apresentam níveis similares de maturação e biodegradação, entre 1 e 2 na escala de biodegradação de Peters e Moldowan. Carotenóides peridrodiaromáticos (estruturas I, II, III e IV), que tem sido relacionados a precursores arilisoprenóides, foram também detectados nos óleos em estudo. Sulfobactérias verdes são a principal fonte de carotenóides específicos (e.g. isorenieratano) em ambientes sedimentares e são indicadores moleculares de zona fótica euxínica.

Palavras-chave: Bacia Sergipe-Alagoas. Carotenóides Aromáticos, Isorenieratano.

Abstract
Four samples of oils from Sergipe-Alagoras Basin, northeastern Brazil, were analyzed by GC-MS, and their geochemical characteristics have been suggested based on geochemical parameters obtained from classical biomarkers and aromatic carotenoids. Molecular study these samples appear to have similar levels of maturity and biodegradation, ranging from 1 to 2 on the biodegradation scale of Peters and Moldowan. Perhydrodiaromatic carotenoids (structure I, II, III and IV) which are structurally related to the presumed precursors of the arylisoprenoids have also been identified in the oils in study. Green sulfur bacteria are the main source for specific aromatic carotenoids (e.g. isorenieratane) in sedimentary environments and are molecular indicators of photic zone euxinia.

Keywords: Sergipe-Alagoas Basin, Aromatics Carotenoids, Isorenieratane.

1. Introdução

Fósseis químicos com esqueleto carotenóide geralmente não sobrevivem ao processo diagenético completo. A diagênese promove a perda dos grupos funcionais, a abertura dos anéis e a quebra da cadeia, impossibilitando qualquer relação entre a estrutura presente no sedimento e o precursor biológico (Killops e Killops, 2005). No entanto, alguns carotenóides conseguem preservar sua estrutura sob a forma de hidrocarbonetos saturados (licopano e *β*-carotano) ou aromáticos (isorenieratano e clorobacteno) (Killops e Killops, 2005; Peters et al., 2005a, b). Sulfobactérias verdes são a principal fonte para carotenóides aromáticos em ambientes sedimentares e são indicadores moleculares de zona fótica euxínica no ambiente deposicional (Bechtel et al., 2007; Triadó-Margarit et al., 2010). Este trabalho tem por objetivo avaliar a presença dos carotenóides aromáticos e aplicá-los na caracterização de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas.

2. Metodologia

As características geológicas gerais da Bacia Sergipe-Alagoas são descritas por Rodrigues et al., (2000). Os óleos foram cromatografados em placa preparativa impregnada com $AgNO_3$ 5% e analisados por CG-EM de acordo com De Lima (2005).

3.1. Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

As análises foram feitas usando-se um cromatógrafo Shimadzu GC-17A/MS-QP5050A equipado com uma coluna cromatográfica J&W Scientific DB-5HT (30 m × 0,25 mm × 0,1 µm) tendo hélio (1,0 mL/min) como gás de arraste. A programação de temperatura: 70 °C (2 min) - 6 °C/min - 310 °C (10 min). A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, dos tempos de retenção e dos espectros de massas (47 a 600 Daltons, EI, 70 eV, modo SCAN) com dados da literatura.

3. Resultados e Discussão

Os óleos analisados neste trabalho pertencem à bacia Sergipe-Alagoas e foram intituladas A, B, C e D. Fez-se uma investigação a respeito da distribuição e abundância dos hidrocarbonetos saturados (HS) e aromáticos (HPA).

O RIC *m/z* 85 para os HS apresentou grande abundância de *n*-alcanos de baixo a alto peso molecular (C_{12} a C_{36}) (Figura 1) típico de óleos não-biodegradados.

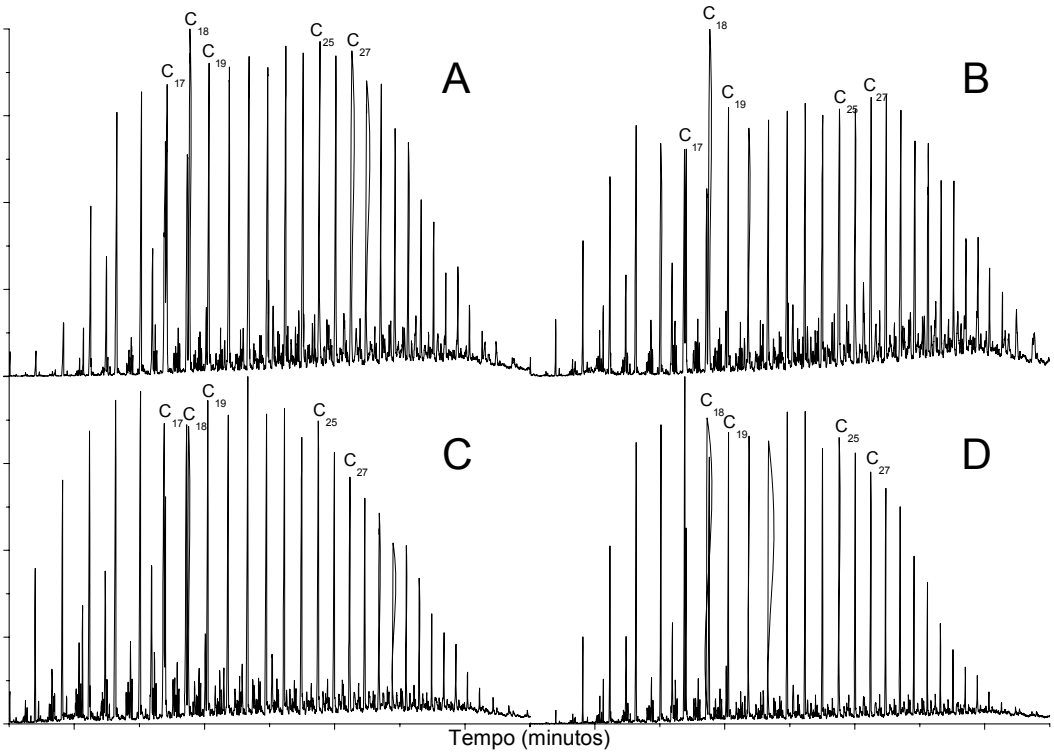


Figura 1 – RIC m/z 85 para identificação dos n-alcanos nos óleos estudos.

A razão P/F>1,0, calculado com base no *m/z* 183, sugere ambiente óxido (Tabela 1). O nível de maturação dos óleos foi avaliado com base nos parâmetros Ts/(Ts + Tm), C_{27} 20S/(20S + 20R) e C_{29} 20S/(20S + 20R). Esse parâmetros sugerem amostras de similar nível de maturidade, como sugerido pela razão Ts/(Ts + Tm) (Tabela 1). A presença, em alta abundância relativa de *β*-carotano e gamacerano (Figura 2), sugerem ambiente deposicional salino. O Índice de Gamacerano (IG) é também um indicador geoquímico para estratificação da coluna d'agua. As amostras B, C e D apresentam uma razão iG similar (0,44) enquanto que a amostra A apresenta um valor elevado sugerindo ambiente deposicional hipersalino (**Tabela 1**) (Peters et al., 2005b).

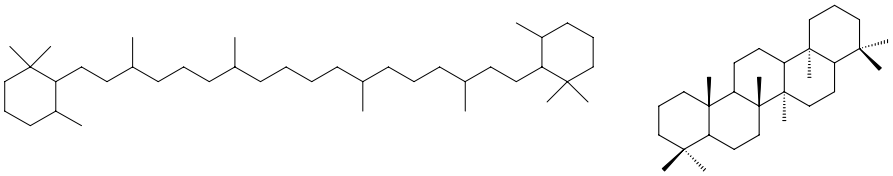


Figura 2 - β-Carotano (esquerda) e Gamacerano.

Tabela 1. Parâmetros (calculados com base nas alturas dos sinais) para as amostras de óleos estudadas.

Parâmetros	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
P/F	1,94	1,60	1,69	1,71
P/*n*-C_{17}	1,25	0,98	0,73	0,55
F/*n*-C_{18}	1,58	1,88	1,00	0,86
Índice de Gamacerano	0,90	0,40	0,50	0,42
β-Carotano	Presente	Presente	Presente	Presente
Ts/(Ts + Tm)	0,41	nc	0,36	0,41
C_{27} 20S/(20S + 20R)	0,23	0,22	0,29	0,28
C_{29} 20S/(20S + 20R)	0,24	0,21	0,31	0,29

Nesse trabalho também se avaliou a presença de carotenóides aromáticos e seus derivados. Essas estruturas preservam parte do sistema cíclico e parte da cadeia isoprenoidal (Killops e Killops, 2005). Arilisoprenóides (C_{13}-C_{31}) tem sido identificados em óleos e rochas em sistemas petrolíferos de diferentes períodos geológicos, incluindo Devoniano superior (Peters et al., 2005b).

Algumas estruturas possuem padrão de substituição 2,3,6-trimetil-2-alquil para o anel benzênico. Esses são derivados dos carotenóides aromáticos isorenierateno e clorobacteno o que caracterizam sulfobactérias verdes (*Chlorobiaceae*) (Clifford et al., 1998; Killops e Killops, 2005; Brocks e Schaeffer, 2008). Uma vez que esses organismos são, obrigatoriamente, anaeróbios e requerem luz e H_2S livre para realizar a fotossíntese, a presença de derivados de seus carotenóides em petróleos e rochas geradoras é indicativo de condições euxínicas na zona fótica durante a sedimentação (Summons et al., 2006; Bechtel et al., 2007).

4. Conclusão

Todos os óleos apresentam uma série homologa de *n*-alcanos de C_{11} a C_{36} sugerindo baixos níveis de biodegradação.

Os parâmetros Ts/(Ts + Tm), C_{27} e C_{29} 20S/(20S + 20R) sugerem baixos níveis de maturação térmica para os óleos.

Os valores do Índice de Gamacerano e a presença de *β*-carotano indicam estratificação da coluna d'água associada à salinidade para a amostra C, alta para a amostra A e baixa para as amostras B e D.

O carotenóide aromático isorenieratano é específico para sulfobactérias verdes fotossintetizantes (*Chlorobiaceae*) que requerem luz e H_2S livre para realizar a fotossíntese, indicando condições euxínicas na zona fótica.

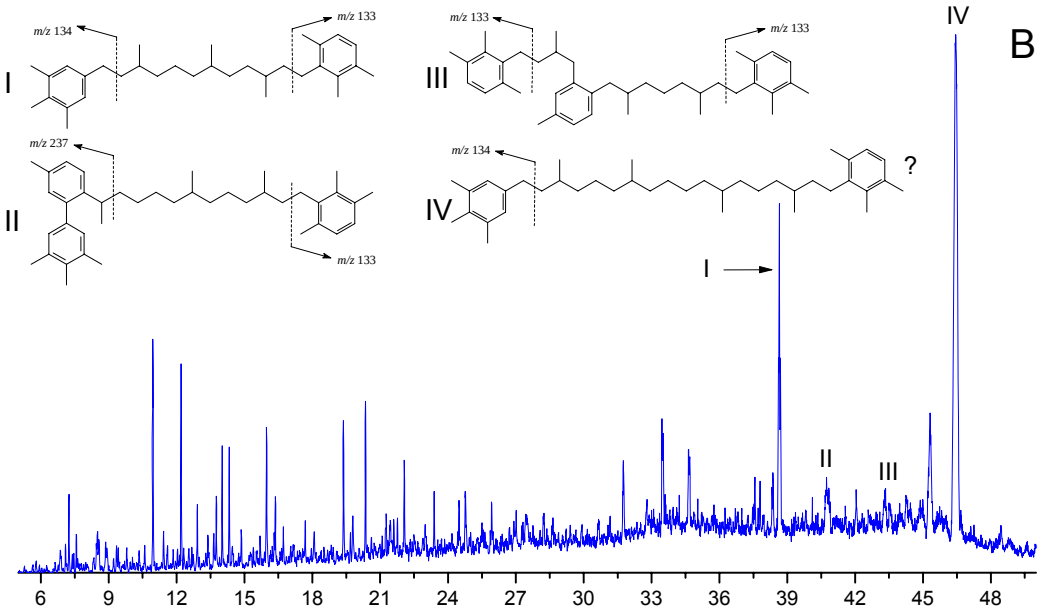


Figura 3 – RIC m/z 133 (modo SCAN) para a amostra B.

5. Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro e ao Lapetro-UFPI pelas análises cromatográficas.

6. Referências Bibliográficas

[1] Bechtel, A.; Gawlick, H.J.; Gratzer, R.; Tomaselli, M.; Püttmann, W. *Org. Geochem.* **2007**, 38, 92.
[2] Brocks, J.J.; Schaeffer, P. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 1396.
[3] Clifford, D.J.; Clayton, J.L.; Sinninghe Damsté, J.S. *Org. Geochem.* **1998**, 29, 1253.
[4] de Lima, S.G. Síntese e Identificação de Biomarcadores em Óleos da Bacia de Campos e Potiguar: Identificação de 3-Alquil-Esteranos. **2005**. 366 f. Tese (Doutorado)–Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
[5] Killops, S.; Killops, V. *Introductions to Organic Geochemistry*. 2nd. Blackwell Publishing,**2005**. 408.
[6] Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2nd. Cambridge:University Press,**2005a**.
[7] Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd. Cambridge:University Press,**2005b**. 1155.
[8] Rodrigues, D.C.; Koike, L.; Reis, F.d.A.M.; Alves, H.P.; Chang, H.K.; Trindade, L.A.; Marsaioli, A.J. *Org. Geochem.* **2000**, 31, 1209.
[9] Summons, R.E.; Love, G.D.; Hays, L.; Cao, C.; Jin, Y.; Shen, S.Z.; Grice, K.; Foster, C.B. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70, A625.
[10] Triadó-Margarit, X.; Vila, X.; Abella, C.A. *Antonie Leeuwenhoek Int. J. Gen. Mol. Microbiol.* **2010**, 97, 419.

Uso de Cromatografia Gasosa na Avaliação Petrofísica – Estudo de Reservatório Carbonático portador de Óleo.

Érica Kato P. FERRAZ[1], Antonio Carlos F. NASCIMENTO[2]

Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS). 1- erica.kato@petrobras.com.br; 2- acfn@petrobras.com.br

Resumo
Os dados de cromatografia gasosa adquiridos durante a perfuração de poços de petróleo consistem em uma importante fonte de informação para a avaliação de reservatórios complexos em tempo real. O uso das metodologias envolvendo razões de gases permite a identificação de fluídos, contatos e variações litológicas, além da capacidade de prever a aproximação do objetivo e fornecer uma assinatura característica do reservatório, passível de ser utilizada para correlação entre poços. Este estudo mostra a importância do uso dos dados de cromatografia gasosa desde os primeiros passos da avaliação, ainda durante a perfuração. O reservatório carbonático de idade albiana, estudado neste trabalho possui um sistema poroso complexo, modificado por diagênese e com molhabilidade parcial a óleo. Ainda assim, as metodologias aplicadas permitiram uma avaliação clara e coerente do reservatório. Dessa forma, os dados de cromatografia gasosa foram de extrema importância, fornecendo antecipadamente informações sobre a aproximação do reservatório e propriedades dos fluidos, além de uma assinatura característica que poderia ser utilizada na correlação entre poços.

Palavras-chave: razão de gases, cromatografia gasosa, reservatório complexo, petrofísica.

Abstract
An important source of real time information to evaluation of complex reservoirs is the gas chromatography data. The application of methods involving gas ratio allows interpretations about fluid types, fluid contacts and lithological variations, and can predict how close is the hydrocarbon reservoir and even provide a typical signature of the reservoir, which could be used for correlation between wells. This paper shows the importance of using gas chromatography data from the earliest stages of well drilling. The paper integrates LWD and Wireline log data with gas chromatography in order to evaluate a carbonatic reservoir, with a complex pore system, modified by diagenetic processes and partially oil wet. The use of gas chromatography data was valuable, bringing first-hand petrophysical rock and fluid properties information, plus a characteristic signature that could be used for correlation between wells.

Keywords: gas ratio, gas chromatography, petrophysical evaluation, carbonatic reservoir.

1. Introdução

O poço em estudo apresenta reservatório composto por carbonatos depositados em ambiente marinho de alta energia, com pouca ou nenhuma matriz, presença de bioclastos e intraclastos, granulometria variando de fina a grossa e sistema poroso bastante complexo.

Foram adquiridos perfis em tempo real e a cabo, e coletadas amostras de calha e gás. Os dados de cromatografia gasosa obtidos foram coletados por sistemas convencionais de detecção de gás do *mud logging*. Tais dados, por muitas vezes subutilizados, consistem em uma importantíssima fonte de informação durante a perfuração, acerca dos reservatórios e os fluidos neles contidos. O objetivo do trabalho é mostrar a importância da utilização desses dados, iniciando com as primeiras fases da perfuração do poço, resultando em uma avaliação antecipada e preditiva do reservatório objetivo.

2. Métodos

Para o tratamento dos dados de cromatografia gasosa foram aplicadas as metodologias do *Gas Ratio* (Haworth et al.,1985) e *Pixler* (Pixler, 1968).

Segundo Haworth et al., (1985), no método do *Gas Ratio* são construídas as curvas *Wetness* (Wh), *Balance* (Bh) e *Character* (Ch). A interpretação deve ser feita nas zonas reservatório, e é dada através da relação entre as três curvas, sendo que o aumento do *Wh* e diminuição do *Bh* sugerem a presença de fluido mais úmido e pesado e vice-versa. Para o *Ch,* valores superiores a 0,5 indicam que a interpretação obtida da relação *Wh*x*Bh* possui uma associação com óleo, e valores inferiores indicam que a interpretação de gás obtida da relação *Wh*x*Bh* está correta.

Segundo Pixler, o método proposto em 1968 utiliza as razões de metano (C1) para os demais componentes (C2 a C5). Em intervalos produtores de hidrocarbonetos, espera-se que C1/C2 < C1/C3 < C1/C4 < C1/C5. Quando esta relação não se verifica, a indicação é de intervalo não produtor ou zona de água. A curva de potencial de hidrocarboneto (Wsa) consiste em uma relação na qual é possível observar mais facilmente, se as razões de Pixler são crescentes ou não. Assim, em intervalos de rocha reservatório, valores negativos (Wsa < 0) indicam presença de hidrocarbonetos e valores positivos (Wsa > 0) são indicativos de zona de água.

3. Resultados

Na figura 1 é apresentado o conjunto de ferramentas disponíveis durante a perfuração do poço em estudo, na profundidade de X720 m. Enquanto os perfis LWD, amostras de calha e valores de gás total, devido às suas próprias características, não indicavam a aproximação do reservatório, as curvas obtidas pelo método do *Gas Ratio*, sugeriam a aproximação do mesmo. Assim, observada a tendência de cruzamento das curvas *Wh* e *Bh*, através do prolongamento das mesmas, o topo do reservatório foi previsto para a profundidade aproximada de X747 m.

Com a continuidade da perfuração, observou-se que, tanto o cruzamento das curvas de *Wh* e *Bh,* quanto os demais perfis, curva de gás total e amostras de calha indicaram a entrada do reservatório na profundidade prevista pelo método do *Gas Ratio* (Figura 2).

As curvas do método *Pixler* também corroboraram a interpretação da entrada do reservatório na profundidade prevista, observando-se a partir deste ponto as razões crescentes de C1/C2 a C1/C5 (Figura 2).

A análise da curva *Wsa* nas zonas porosas sugere o nível de água livre, na profundidade aproximada de X826 m (Figura 2). Foram feitas amostragens de fluido a X799,5 m (óleo) e a X827,5 m (água da formação) que indicam que o nível de água livre realmente se encontra próximo desse valor.

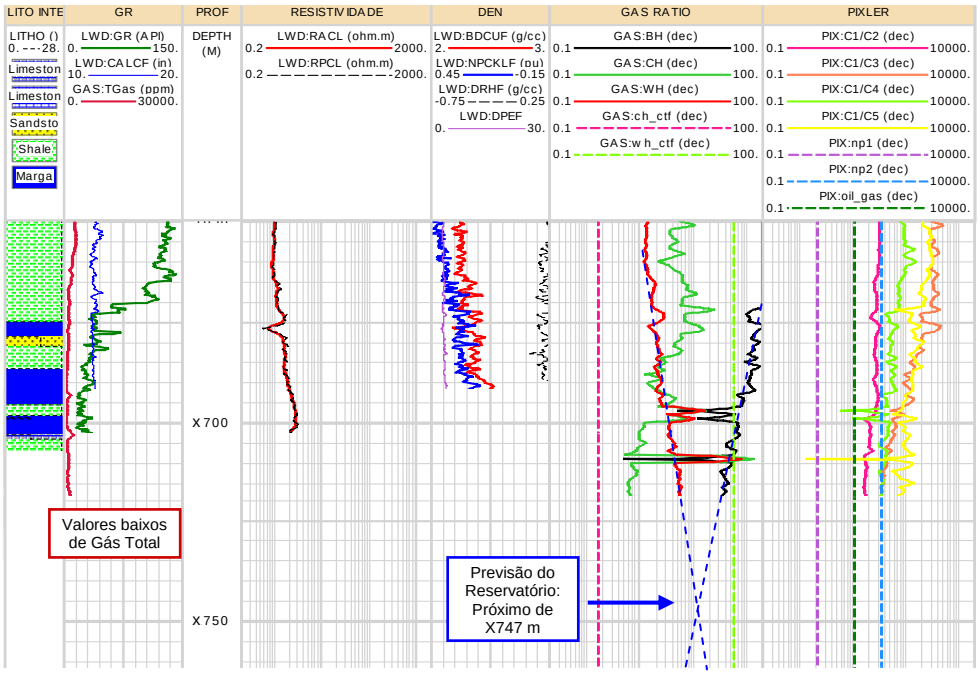


Figura 1: Escala: 1:1000 - Perfis LWD, dados de gás, curvas obtidas pelos métodos Pixler e de Razão e de Gases e interpretação litológica do poço durante a perfuração, na profundidade de X720 m.

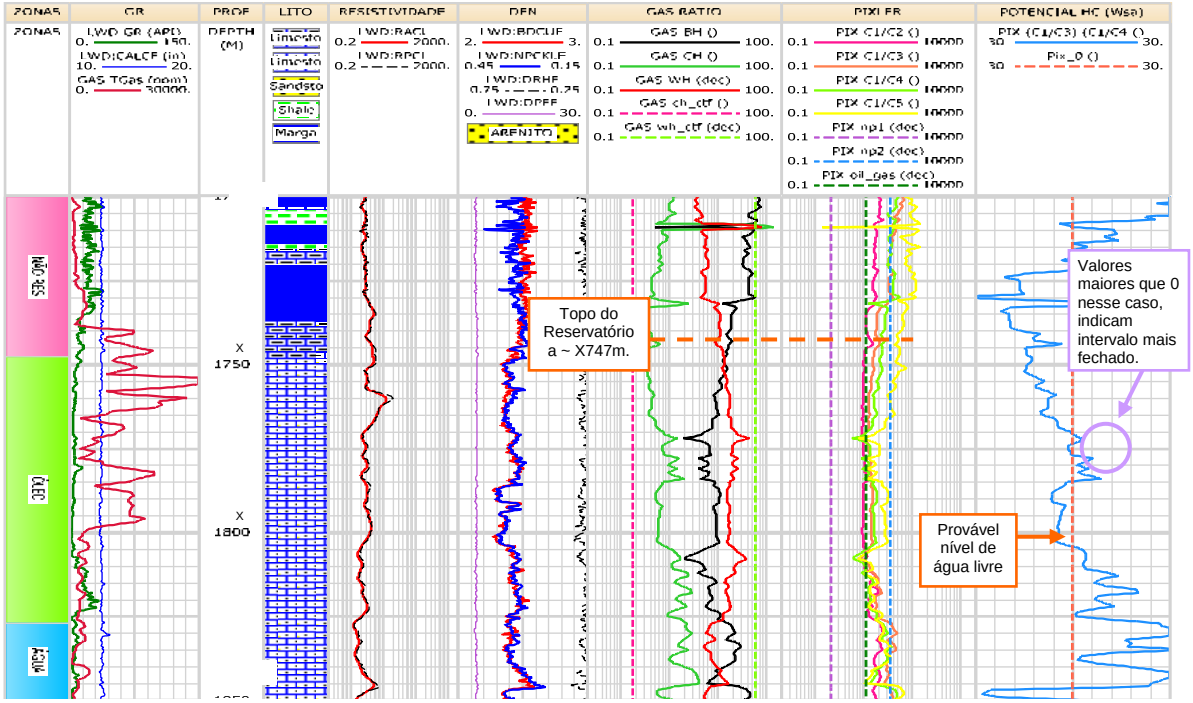


Figura 2: Escala: 1:1000 - Observa-se que o cruzamento das curvas de *Wh* e *Bh,* a razão crescente das curvas de *Pixler,* os perfis LWD e a curva de gás total indicam a entrada no reservatório na profundidade prevista, a aproximadamente X747 m. A curva de Potencial de Hidrocarboneto sugere nível de água livre a aproximadamente X826 m.

Outra interpretação que pode ser obtida a partir dos dados de cromatografia gasosa, diz respeito à biodegradação do óleo. Uma vez que as parafinas ramificadas são mais resistentes a este processo, sendo os n-alcanos preferencialmente consumidos pelas bactérias, valores de razão entre iC5 e nC5 (ou iC4 e nC4) maiores que 1, sugerem óleo biodegradado, conforme foi observado no poço em questão. As análises geoquímicas das amostras coletadas no poço confirmam a alta biodegradação do óleo, verificados além da forte alteração das proporções entre os componentes mais leves e mais pesados, apenas 12° API, frente às amostras de óleo de 22° API, coletadas nos poços de correlação (óleo não biodegradado).

4. Conclusões e Recomendações

A avaliação integrada mostrou um reservatório carbonático, portador de óleo pesado fortemente biodegradado, com provável nível de água livre a aproximadamente X847 m. Ressalta-se a importância dos métodos envolvendo razões de gases, pois consistem em informações de extrema importância, rápidas (disponibilizadas durante a perfuração), de baixo custo e que independem do tipo e complexidade da rocha.

Os dados de cromatografia gasosa do poço, quando analisados pelos métodos de Pixler e *Gas Ratio* conferem uma assinatura característica para o reservatório que pode ser utilizada para correlação na perfuração de futuros poços na área. Mesmo com todas as limitações do método, o comportamento das razões *Wh* e *Bh* permitiu antecipar a presença do reservatório em até 40 m. Sugere-se então que o método seja utilizado para auxiliar na tomada de decisões expeditas e previsão de paradas estratégicas, como por exemplo corte de testemunho ou alteração de parâmetros de perfuração, permitindo a otimização das operações.

Referências Bibliográficas

Haworth, J.H.; Sellens, M.; Whittaker. 1985. Interpretation of hydrocarbon shows using light (C1-C5) hydorcarbon gases from *Mud Log* data. AAPG Bulletin, v. 69, n. 8, 1305-1310.

Pixler, B. O. 1968. Formation Evaluation by Analysis of Hydrocarbon Ratios. 43rd Annual Fall Meeting – SPE 2254.

Geoquímica de Gases Naturais: História de Casos em Bacias Brasileiras

Eugenio Vaz dos SANTOS NETO[1], José Roberto CERQUEIRA[1], Alain PRINZHOFER[2]

1– Centro de Pesquisas e Desenvolvimento "Leopoldo A. Miguez de Mello", PETROBRAS/CENPES – eugenioneto@petrobras.com.br, jcerqueira@petrobras.com.br, 2– Geoquímica do Instituto Francês do Petróleo – Alain.PRINZHOFER@ifpenergiesnouvelles.fr

Resumo
Foram estudadas 17 amostras representativas de gases de duas bacias submersas do sudeste brasileiro. Os resultados de $\delta^{13}C$ dos hidrocarbonetos gasosos (C_1-C_4) mostraram que a fração C_{2+} é composta por gases termogênicos originados de craqueamento primário e apresentam níveis relativamente baixos de evolução térmica. O CH_4 apresenta um enriquecimento relativo em ^{13}C sugerindo que poderia ter recebido contribuições de gás senil e/ou de algum CH_4 originado de processos de polimerização do tipo Fischer-Tropsch. No entanto, os perfis isotópicos de carbono e de hidrogênio da fração C_1-C_4 sugerem que a primeira possibilidade é a mais plausível. Os valores de $\delta^{13}C$ do CO_2 e os de razões isotópicas de gases nobres indicaram que o CO_2 é de origem mantélica. Os resultados desta investigação corroboram a possibilidade de ter ocorrido uma influência significativa de fluidos extra-bacinais nos sistemas petrolíferos das bacias estudadas.

Palavras-chave: Geoquímica de gases, bacias submersas brasileiras, gases nobres, hidrocarbonetos gasosos.

Abstract
Seventeen representative gas samples collected in two southeastern Brazilian basins were used in this study. Results of $\delta^{13}C$ of the C_1-C_4 hydrocarbons have shown that C_{2+} fraction is composed by thermogenic gases derived from primary cracking, under relatively low levels of thermal evolution. Comparatively to the C_{2+} fraction CH_4 is anomalously enriched in ^{13}C suggesting contributions of dry gas, and/or inputs of CH_4 originated from polymerization via Fischer-Tropsch type processes. However, carbon and hydrogen isotopic profiles of C_1-C_4 fraction suggest that the first hypothesis is the most likely. Values of $\delta^{13}C$ for CO_2 and of the noble gas isotopic ratios indicated that the CO_2 is mantle-derived. Results of this investigation strengthen the possibility of a significant influence of extra-basin fluids on the petroleum systems of the studied basins.

Keywords: Gas geochemistry, offshore Brazilian basins, noble gases, gas hydrocarbons.

1- Introdução

Nas últimas décadas a exploração petrolífera no Brasil foi fortemente direcionada para as bacias da margem continental do sudeste. Os prospectos exploratórios têm sido localizados em níveis cada vez mais profundos, sob camadas muito espessas de sal e em ambientes geológicos muito complexos, com forte estiramento crustal.

A descoberta de hidrocarbonetos gasosos com composição química e isotópica incomum, associados a gases nobres e dióxido de carbono originados do manto, confirma a complexidade dos prospectos. Os dados geoquímicos obtidos mostram que as bacias sedimentares não podem mais ser consideradas geologicamente "isoladas" da influência de fluidos profundos, mas sim sujeitas à ação de processos que podem ter sido originados na crosta inferior, manto ou até mesmo em zonas metamórficas (Prinzhofer *et al*., 2004, 2007).

O presente estudo objetiva contribuir para o entendimento da origem e a evolução dos gases naturais em duas bacias sedimentares da margem continental sudeste do Brasil.

2 - Materiais e Métodos

Foram usadas 17 amostras de gás coletadas de poços produtores, ou de alíquotas de amostras para análises PVT. Todas as amostras são provenientes de reservatórios do pré-sal de duas bacias da margem continental sudeste do Brasil.

As amostras foram coletadas em cilindros de aço (Swagelok®) de 35 cm^3 sob pressão aproximada de 3,5 bar. Uma alíquota de cada amostra foi analisada nos laboratórios da Geoquímica do CENPES/Petrobras para quantificação dos hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos por cromatografia em fase gasosa com o uso de FID (*flame ionization detector*) e TCD (*thermal conductivity detector*), respectivamente. A composição isotópica de carbono ($\delta^{13}C$) foi medida através da técnica GC-TC-IRMS (*gas chromatography-thermal conversion-ion ratio monitoring system*) através do acoplamento de um cromatógrafo a gás (HP 8990) e um espectrômetro de massas específico, no caso Finnigan Mat 252. Os resultados de $\delta^{13}C$ estão expressos em partes por mil (‰), ajustados ao padrão internacional PDB. A notação delta representa $\delta = [(R_{am} - R_{pad})/R_{pad}] \times 10^3$, onde R_{am} e R_{pad} representam $^{13}C/^{12}C$ da amostra e do padrão, respectivamente. A precisão é melhor que 0,5‰ para $\delta^{13}C$ em medidas sucessivas de duplicatas ou triplicatas.

Uma alíquota de cada amostra foi enviada ao Instituto Francês do Petróleo-Novas Energias para quantificação dos gases nobres (He, Ar, Ne e Kr) e para a medição das respectivas razões isotópicas através do espectrômetro de massas GV5400. Este equipamento está conectado a uma linha de preparação para separar e purificar os gases nobres dos demais compostos gasosos. As análises foram feitas em dois estágios. Primeiramente foram analisados hélio e neônio, e após nova focalização do espectrômetro, argônio, criptônio e xenônio.

Os resultados geoquímicos foram interpretados de modo integrado com as informações geológicas disponíveis, visando maximizar o aprimoramento da origem e evolução dos fluidos nos sistemas petrolíferos.

3 - Discussão dos Resultados

A relação entre a diferença isotópica de carbono entre etano e propano *versus* a razão etano/propano indica que a fração C_{2+} de todas as amostras analisadas encontram-se dentro do padrão esperado para gases termogênicos originados do craqueamento primário, a partir do querogênio (Fig. 1).

A diferença entre os valores de $\delta^{13}C$ do metano e dos demais hidrocarbonetos gasosos é menor do que a esperada para uma seqüência de hidrocarbonetos termogênicos co-genéticos (Tabela I).

O aumento relativo da razão $^{13}C/^{12}C$ do CH_4 sugere misturas de quantidades significativas de gás seco ao gás termogênico (C_1-C_4), gerado anteriormente, e/ou gerado de CH_4 gerado *via* reações abióticas do tipo Fischer-Tropsch (Szatmari, 1989). No entanto, os perfis isotópicos de carbono e de hidrogênio dos hidrocarbonetos na fração C_1-C_4 sugerem que a primeira alternativa seria a mais provável. Esta última hipótese deverá ser testada mais exaustivamente, pois já foi detectada a presença de fluidos no manto nestas bacias (Santos Neto e Prinzhofer, 2009).

Tabela I. Valores Máximos e Mínimos de $\delta^{13}C$ na fração C_1-C_4 e de CO_2 das Amostras Investigadas

Bacia	$\delta^{13}C_1$ (‰)	$\delta^{13}C_2$ (‰)	$\delta^{13}C_3$ (‰)	$\delta^{13}iC_4$ (‰)	$\delta^{13}nC_4$ (‰)	$\delta^{13}C_{CO2}$ (‰)
A	-40,3/-37,3	-32,0/-28,8	-29,6/-26,8	-29,3/-27,3	-28,1/-25,7	-6,1/-1,7
B	-41,2/-35,1	-32,7/-29,4	-31,5/-28,2	-31,7/-28,5	-29,6/-25,1	-9,6/-4,7

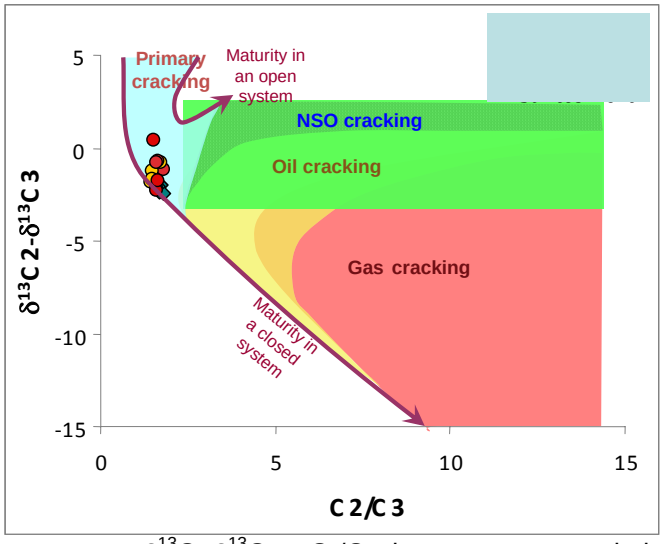


Figura 1 – Relacionamento entre $\delta^{13}C_2$-$\delta^{13}C_3$ e C_2/C_3 das amostras estudadas. Note a concentração dos pontos na área correspondente ao craqueamento primário (Lorant *et al*., 1998).

As acumulações petrolíferas onde foram coletadas as amostras de gás para este estudo apresentam porcentagens variadas de CO_2, mas que podem ser muito significativas. Desde porcentagens entre 3,3% e 4,2% na bacia "A", até 1,1% a 81,1% na bacia "B". Os valores de $\delta^{13}C$ do CO_2 mais pesados isotopicamente que -10‰ e as razões relativamente elevadas de $CO_2/^3He$ corroboram a origem do CO_2 a partir do manto (Tabela I e Fig. 2; Gilfillan *et al*., 2008).

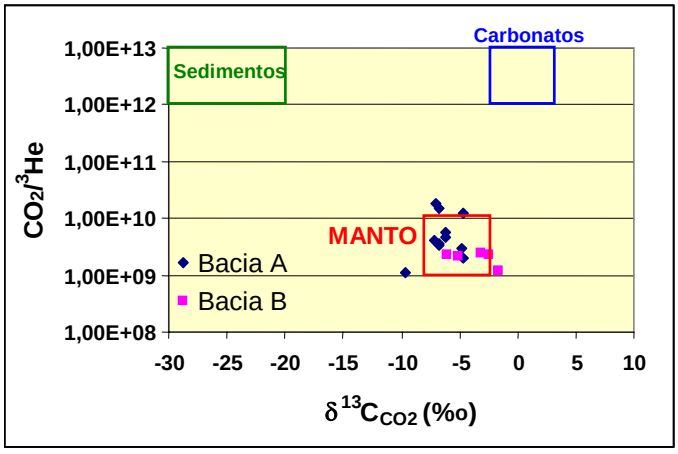


Figura 2 – Origem do CO_2 indicado pela relação entre $\delta^{13}C_2$-$\delta^{13}C_3$ e C_2/C_3. Note a concentração dos pontos na área correspondente à origem do manto (Ballantine *et al*., 2001).

4 - Conclusões

Os gases investigados apresentam hidrocarbonetos da fração C_{2+} com características geoquímicas típicas de origem termogênica, oriundas de craqueamento térmico primário (a partir do querogênio), com níveis relativamente baixos de evolução térmica.

O CH_4 apresenta um enriquecimento anômalo em ^{13}C que poderia ser explicado devido à mistura de gás seco ao gás termogênico (C_1-C_4) gerado anteriormente, e/ou aporte

de CH_4 formado através de processos de polimerização do tipo Fischer-Tropsch. Os perfis isotópicos de carbono e de hidrogênio da fração C_1-C_4 sugerem que o processo sugerido na primeira alternativa seria o mais plausível.

Os valores de $\delta^{13}C$ do CO_2, em torno de -7‰ e a sua associação com hélio relativamente enriquecido em ^3He indicam que o CO_2 é de origem mantélica. Estes resultados confirmam a importância dos fluidos extra-bacinais para os sistemas petrolíferos estudados, e reforçam a necessidade de estudá-los de modo mais sistemático.

Referências

Ballantine, C.J., Schoell, M., Coleman, D., Cain, B.A. (2001) 300-Myr-old magmatic CO_2 in natural gas resevoirs of the west Texas Permian Basin. Nature (409), p.327-331

Gilfillan, S.M.V., Ballentine, C.J., Holland, G., Blagburn, D., Lollar, B.S., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M. (2008) The noble gas geochemistry of natural CO2 gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta, (72), p.1174-1198.

Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F., Huc, A.Y. (1998) Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. Chemical Geology, (147) p. 249-264.

Prinzhofer, A., Battani, A., Santos Neto, E.V., Lima, M.O. (2004) Gas geochemistry of the Potiguar Basin: Oil/water interaction and mantle contamination. Memórias del 9º. Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Mérida, México, p.138.

Prinzhofer, A., Dreyfus, S., Donard, O., Santos Neto, E.V. (2007) Non-hydrocarbon compounds in oil and gas accumulations: Deep influx constrained by noble gases. Goldschmidt Conference Abstracts 2007, A811.

Santos Neto, E.V., Prinzhofer, A. (2009) Origem do gás hélio em bacias sedimentares brasileiras. XII Congresso Brasileiro de Geoquímica e VIII International Symposium on Environmental Geochemistry, 18-22/10/2009, Ouro Preto (MG), CD de resumos, ISBN 0102-9800.

Szatmari, P. (1989) Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics. AAPG Bull., (73), p. 989-998.

Agradecimentos

Agradecemos a PETROBRAS pela autorização para publicar e apresentar este trabalho, aos colegas CENPES/PDGEO/GEOQ e do IFPEN/Geoquímica pelas análises realizadas, aos colegas do CENPES/PDP/TRA pelas coletas especiais de amostras de gases, e ao geólogo Ramsés Capilla pela revisão crítica.

CARACTERIZAÇÃO DA MATÈRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO SUL.

Fernanda Savergnini[1]; Leandro V. Guerra[1], Mirian A. C. Crapez[2], Thiago P. Rangel[2], Carlos E. Rezende[3], Marcos, S. M. B. Salomão[3], Marcelo Corrêa Bernardes[1]

1- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense – nandabiomar@gmail.com; microguerra@yahoo.com.br, bernardes@geoq.uff.br; 2- Departamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense - mirian.crapez@gmail.com, thiprangel@yahoo.com.br; 3- Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense - salomao@uenf.br

RESUMO
A influência antrópica nos estuários vem alterando a qualidade ambiental, assim como a abundância/qualidade de carbono disponível para os organismos. Este estudo propõe avaliar a composição da matéria orgânica dos sedimentos no gradiente estuarino do rio Paraíba do Sul. Foram quantificados e identificados alguns esteróis e biopolímeros (CHO,PTN, LIP) para a caracterização da matéria orgânica e estado trófico. A análise dos esteróis indicou múltiplas fontes de matéria orgânica, sendo em sua maioria de origem natural, representados pelos esteróis estigmasterol, b-sitosterol, estigmastanol, campesterol e colesterol. Entretanto valores >0,5µg/g de coprostanol nas estações próximas a cidade de Atafona e em uma estação da foz demonstram contaminação por esgoto. A análise dos biopolímeros classificou grande parte dos locais próximos à foz como eutrofizados e próximo a Atafona como hipertróficos. Notou-se que muitos locais foram classificados como eutrofizados apesar da pouca influência de esgoto. Estudos mais detalhados sobre a composição da matéria orgânica e metabolismo bacteriano estão sendo realizados para melhor entendimento e conclusões.
Palavras-chave: esteróis, carboidrato, proteína, Paraíba do Sul, sedimento

ABSTRACT
The human influence on estuaries is altering environmental quality, and the abundance / quality of carbon available for organisms. This study proposes to assess the composition of organic matter estuarine sediments in the gradient of the river Paraíba do Sul. Some sterols and biopolymers (CHO, PTN, LIP) were quantified and identified for the characterization of organic matter and trophic state. The sterols analysis indicated multiple sources of organic matter, been mostly of natural origin, represented by sterols stigmasterol, b-sitosterol, stigmastanol, campesterol and cholesterol. However values > 0.5 µg / g of coprostanol at stations near the city Atafona of a station and the mouth show contamination by sewage. The analysis of biopolymers ranked most of locations near the mouth of estuary as eutrophic and hypertrophic the places near Atafona. It was noted that many sites were classified as eutrophic despite little influence of sewage. More detailed studies on the composition of organic matter and bacterial metabolism are being conducted to better understanding and conclusions.
Keywords: sterols, carbohydrates, protein, Paraiba do Sul, sediment

1- Introdução

A influência antrópica nos estuários vem causando grandes alterações nos balanços e na ciclagem natural de seus componentes, o que resulta no declínio das condições ambientais e alteração da abundância/qualidade de carbono disponível para os organismos. Para avaliar a qualidade da matéria orgânica estuarina, pesquisas têm utilizado moléculas traçadoras, como os esteróis, na identificação das fontes e mudanças em processos naturais. Os esteróis são específicos, relativamente resistentes a degradação microbiana e podem ser quantificados em baixas concentrações (Volkman, 1986). Além dos esteróis, os biopolímeros também podem ser utilizados como indicadores de qualidade ambiental, pois

permitem a caracterização de estado trófico do sedimento (Dell`Anno *et al*., 2002). Desta forma, este projeto propõe como objetivo geral avaliar o estado trófico e a qualidade da matéria orgânica no sedimento do estuário do rio Paraíba do Sul.

2- Materiais e Métodos

2.1 - Área de Estudo

A Bacia do rio Paraíba do Sul está situada na região Sudeste do Brasil, este rio possui grande importância para o estado do Rio de Janeiro, pois é a única fonte de abastecimento de água para mais de 12 milhões de pessoas. Entretanto, existe um número bem elevado e diversificado de indústrias situadas na região da bacia de drenagem, além de grande descarga de efluentes domésticos e resíduos sólidos oriundos das cidades de médio e grande portes localizadas às margens do rio (Gruben *et al*., 2006).

2.2 - Amostragem e metodologias

A amostragem foi realizada em Abril de 2010. Foram coletadas 17 amostras de sedimento superficial com busca fundo (Van Veen) ao longo do gradiente salino (Fig. 1).

Figura 1: Mapa dos pontos de amostragem.

Para a extração e fracionamento dos esteróis foi utilizada a metodologia adaptada de Wakeham e Canuel (1988). As moléculas de esteróis foram identificadas e quantificadas por cromatografia gasosa com detector FID e coluna capilar DB-5. A identificação foi realizada pela comparação com os padrões comerciais: coprostanol, colesterol, colestanol, colestanona, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol e estigmastanol. O 5α-colestano foi utilizado como padrão interno de quantificação.

A análise das proteínas totais seguiu a metodologia proposta por Hartree (1972) e os carboidratos totais foram analisados segundo Dubois *et al.,* (1956), ambas as análises utilizaram a técnica de espectrofotometria.

3- Resultados e Discussão

A variedade de esteróis encontrados no sedimento aponta para múltiplas fontes na composição da matéria orgânica. Em todas as amostras os esteróis indicam predomínio da origem natural da matéria orgânica, sendo formada principalmente por plantas terrestres e aquáticas (estigmasterol, b-sitosterol e estigmastanol) e por zooplâncton e animais (campesterol e colesterol) (Fig. 2) (Volkman, 1986). Entretanto, concentrações de corpostanol > 0,10 µg/g em diversas estações demonstra a influência antropogênica relacionada à presença de esgoto (Writer *et al.,* 1995). Nichols *et al.,* (1996) sugerem que valores > 0,5 µg/g indicam significativa poluição por esgoto, o que demonstra que as estações RPS 2, 3 e 13 podem ser consideradas contaminadas.

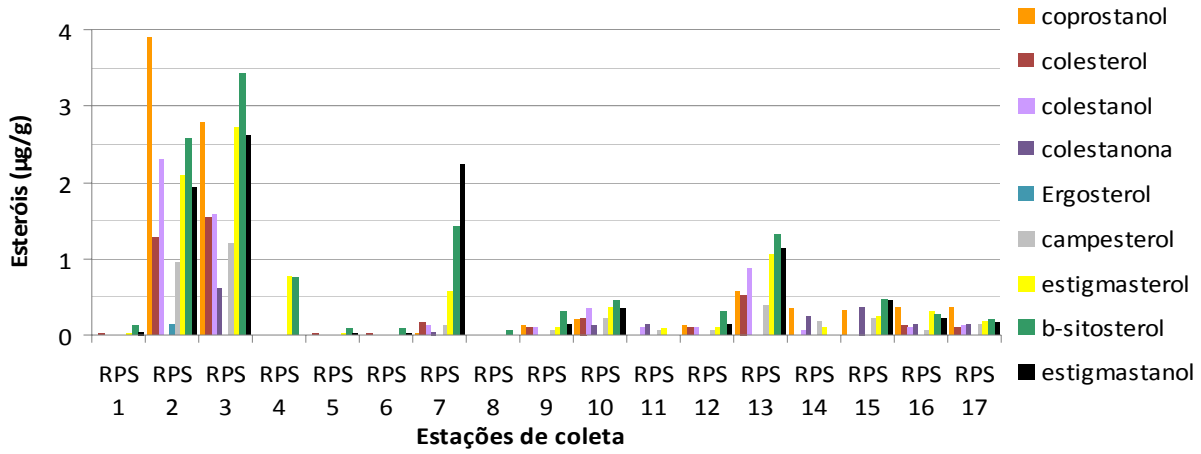


Figura 2: Concentrações de esteróis no sedimento estuarino do rio Paraíba do Sul.

De acordo com Dell`Anno *et al.,* (2002) as concentrações de proteínas > 4mg/g e carboidratos > 7mg/g indicam ambientes hipertróficos, assim como concentrações de proteínas entre 1,5 e 4mg/g e carboidratos entre 5 e 7mg/g indicam ambientes eutróficos. Baseados nesta classificação, nossos resultados (Fig. 3) sugerem que o estuário do rio Paraíba do Sul possui ambientes hipertróficos nas estações RPS 2, 3 e 7 e ambientes eutróficos nas estações ao longo da pluma de deposição RPS 11,12,13,14,15,16 e 17, sendo as demais estações classificadas como oligo-mesotróficas.

Apesar dos resultados apontarem locais com eutrofização elevada, nota-se que nem todas as estações classificadas como hipertróficas apresentam influência de esgoto, como por exemplo, a estação RPS 7 (manguezal), que apesar de hipertrófica não possuiu contaminação fecal. Por outro lado as estações RPS 2 e 3 que constituem respectivamente um cais e um banco de gramíneas muito próximas a cidade de Atafona são hipertróficas e apresentam contaminação fecal, demonstrando a influência do lançamento de esgoto urbano.

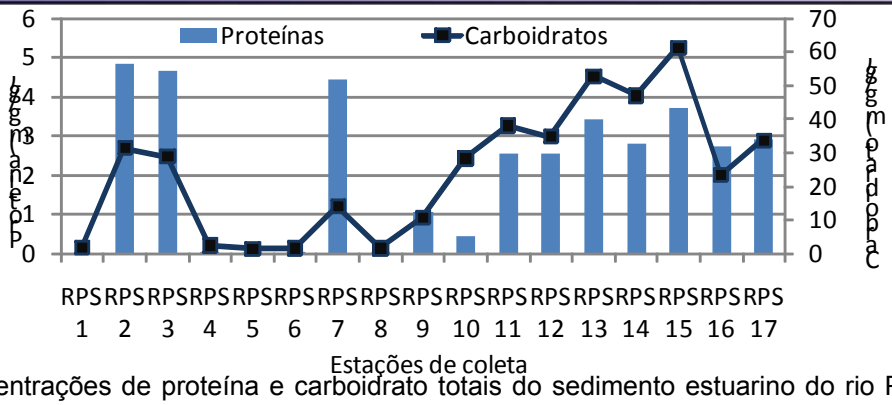


Figura 3: Concentrações de proteína e carboidrato totais do sedimento estuarino do rio Paraíba do Sul.

4- Conclusão

Grande parte da matéria orgânica presente no estuário do Paraíba do Sul é de origem biogênica. Apesar de estações com diferentes estados tróficos, nota-se que a maioria dos locais classificados como eutrofizados possui pouca influência de esgoto. Estudos mais detalhados estão sendo realizados, juntamente com a análise de outros parâmetros para melhor entendimento e conclusões.

5- Referências Bibliográficas

GRUBEN, A.; LOPES, P. D.; FORMIGA-JOHNSSON, R. M. Projeto Marca D´ Agua. Bacia13 – Bacia do Paraíba do Sul (São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais) Disponível em:http://www.marcadagua.org.br/bacia13.htm. Acesso em 03/10/06.

DELL'ANNO, A.; MEI, M.L.; PUSCEDDU, A.; DANOVARO, R.. Assessing the trophic state and eutrophication of coastal marine systems: a new approach based on the biochemical composition of sediment organic matter. Marine Pollution Bulletin, v.44, p.611–622, 2002.

DUBOIS, M., GILLES, K., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry, v.28, p.350–356, 1956.

HARTREE, E.F. Determination of proteins: a modification of the Lowry method that give a linear photometric response. Analytical Biochemistry, v.48, p.422–427, 1972.

VOLKMAN, J. K.. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Organic Geochemistry, v.9, n.2, p.83-99, 1986.

NICHOLS, P. D.; Leeming, R.; Rayner, M. S.; Latham, V.; Ashbolt, N.; Turner, A.; Journal of Chromatography, Australia, 643, p.189-195, 1993.

WAKEHAM, S. G.; CANUEL, E. A. Organic geochemistry of particulate matter in theeastern tropical north pacific ocean. Implications for particle dynamics. Journal ofMarine Research, v.46, n.1, p.183-213, 1988.

WRITER, J.H., LEENHEER, J., BARBER II, L.B., AMY, G.L. & CHAPRA, S.C. Sewage contamination in the Upper Mississipi River as measured by the faecal sterol, coprostanol. Water Research, 29, 1427–1436, 1995.

Agradecimentos: Ao CNPq INCT-TMCOcean: Transferência de Materiais na Interface Continente-Oceano". Proc. 573601/2008-9. Ao CNPQ – Universal Proc. 479527/2008-3. À CAPES pela bolsa de Doutorado.

Considerações Sobre os Processos de Geração, Saturação e Expulsão de Petróleo, Baseados em Experimentos de Hidropirólise. Caso de Estudo: Fm. Tremembé (Bacia de Taubaté).

Igor V.A.F. de SOUZA[1], Carla V. ARAÚJO[1], Luiz Felipe COUTINHO[1], Regina BINOTTO[1], Taíssa R. MENEZES[1], André Luiz D. SPIGOLON[1], Rosane A. FONTES[1]; Eugênio V. dos SANTOS NETO[1], Giovani M. CIOCCARI[2], Michael D. LEWAN[3], Noélia FRANCO[4], João G. MENDONÇA FILHO[4]

1– PETROBRAS/CENPES/PDEXP/GEOQ – igorviegas@petrobras.com.br, carla@petrobras.com.br, lufelipe@petrobras.com.br, binotto@petrobras.com.br, taissamenezes@petrobras.com.br, andrespigolon@petrobras.com.br, rafontes@petrobras.com.br, eugenioneto@petrobras.com.br; 2– Universidade Federal de Pelotas (UFPel) -gcioccari@hotmail.com; 3 – USGS/Denver - mlewan@usgs.gov; 4 – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - noelia@geologia.ufrj.br, graciano@geologia.ufrj.br.

Resumo
Experimentos de hidropirólise foram realizados em amostras da Fm. Tremembé com o objetivo de avaliar os processos de geração, saturação e expulsão de petróleo. Os produtos derivados das análises de hidropirólise foram quantificados para o balanço de massa (rocha residual, gás, óleo e betume). Foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total, pirólise *Rock-Eval* e ópticas para caracterização da amostra original e das amostras residuais. A maioria dos parâmetros geoquímicos tende a diminuir com o incremento da taxa de transformação da matéria orgânica, exceto os valores de hidrocarbonetos livres, reflexo do processo de geração de petróleo. Através da análise óptica da matéria orgânica foi possível observar o desaparecimento das algas *Botryococcus*, aumento da quantidade de betume, expulsão do óleo gerado, formação de fraturas e cavidades. Os resultados obtidos ajudaram a melhorar a compreensão dos processos de geração, saturação e expulsão de petróleo.

Palavras-chave: Hidropirólise, Querogênio Tipo I, Geração de Petróleo.

Abstract
Hydrous Pyrolysis experiments were conducted on a sample of Tremembé Formation in order to evaluate petroleum generation, saturation and expulsion processes. The generated products from hydrous pyrolysis experiments were measured to mass balance (residual rock, gas, oil and bitumen). The original rock and the residual rocks were characterized by Total Organic Carbon, Rock-Eval pyrolysis and optical analysis. The majority of geochemical parameters tends to decrease with the increment of transformation rate, except the free hydrocarbon values, which can be explained as a result of oil generation. The Botryococcus conversion, the bitumen increment, oil expulsion and fractures and hole formation were observed through the optical analysis. The results help to improve the knowledge of petroleum generation, saturation and expulsion processes.

Keywords: Hydrous Pyrolysis, Type-I kerogen, Petroleum Generation

1. Introdução

O experimento de hidropirólise é uma simulação do processo de geração de petróleo em meio fechado, onde a rocha fica submersa em água durante toda a análise. Diversos autores (Lewan, 1997; Lewan & Ruble, 2002; Lewan & Roy, 2011) relatam diferenças entre os resultados de hidropirólise e a pirólise anidra. Tal fato implica diretamente na cinética de geração, saturação e expulsão de petróleo e tipos e quantidades de produtos gerados. O

objetivo deste trabalho é avaliar os processos de geração, saturação e expulsão de petróleo, através de experimentos de hidropirólise de amostras de rochas da Fm. Tremembé (Querogênio Tipo I).

2. Materiais e Métodos

A amostra da Fm. Tremembé foi selecionada devido ao tipo de matéria orgânica (querogênio tipo I) e facilidade de acesso para realização da coleta. A Fm Tremembé, pertence ao intervalo Oligoceno da Bacia de Taubaté, localizada no estado de São Paulo, região sudeste do Brasil. Foram realizados 22 experimentos de hidropirólise em 10 temperaturas diferentes (280°C a 360°C) em tempos variados (18 h a 144 h). Os produtos recuperados foram pesados, com o intuito de avaliar o balanço de massa (rocha residual, gás, óleo e betume). A amostra original e as amostras residuais foram caracterizadas através das análises de Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock-Eval*, reflectância da vitrinita (Ro%), microespectro de fluorescência e avaliação visual da matéria orgânica e da fração mineral, por meio de microscopia em luz branca refletida, transmitida e fluorescência.

3. Resultados

Os resultados de palinofácies da amostra original mostraram um predomínio de matéria orgânica amorfa (MOA) e baixo conteúdo de palinomorfos e fitoclastos. Os palinomorfos são principalmente representados por algas de água doce do gênero *Botryococcus*.

A amostra original apresenta um Ro de 0,32%, indicando o baixo grau de evolução térmica. De maneira geral, os valores de Ro% das amostras hidropirolisadas tendem aumentar com o incremento da temperatura e duração dos experimentos, alcançando 0,74% no experimento mais severo. Entretanto, em virtude do tipo de matéria orgânica, o número de partículas de vitrinita para medição é escasso e, portanto, foi observado um elevado desvio padrão nesta análise. Os dados de microespectro de fluorescência das amostras hidropirolisadas obtidos em *Botryococcus* estão afetados pela presença do betume.

Em relação aos dados geoquímicos, observou-se uma redução dos valores de COT, potencial de geração (S2) e do índice de hidrogênio (IH) com o aumento da temperatura e da duração dos experimentos, reflexo do processo de geração de petróleo. A taxa de transformação (TT%), obtida a partir do S2, foi escolhida como parâmetro para avaliar o grau evolução térmica, devido a alta dispersão dos dados de Ro% e do microespectro de fluorescência. A TT% alcança o valor de 90,58% no experimento mais severo.

A correlação entre a TT% e o Ro% sugere que a matéria orgânica é extremamente lábil (Fig. 1), o que é corroborado pelos dados de cinética global em meio aberto. A

abundância relativa de algas *Botryococcus* diminui com o aumento da TT%, devido a sua conversão em petróleo (Fig. 2).

Foi observada a formação de betumes, diferenciados pela coloração de fluorescência, bem como o aumento da quantidade dos mesmos com o incremento da TT% (Fig. 2). Os betumes com fluorescência amarela, de provável composição química rica em *n*-alcanos e isoprenóides, foram gerados antes de betume com fluorescência castanha e são derivados do craqueamento das algas *Botryococccus*. O betume com fluorescência castanha apresenta uma provável composição química rica em compostos NSO, sendo gerado numa fase mais tardia.

A impregnação da rocha por betume foi observada através do aumento da fluorescência da matriz, alcançando o seu máximo a uma TT% de 41-45%, corroborado pelos valores de S1. A diminuição da impregnação por betume e consequentemente, expulsão do petróleo da matriz, é marcada por uma redução nos valores de S1, modificação da coloração da fluorescência e desenvolvimento de fraturas e cavidades na matriz, que reduz a capacidade de retenção de óleo e facilita o processo de expulsão.

4. Conclusões

Os resultados desta investigação ajudaram a melhorar a compreensão dos processos relacionados à geração, saturação, expulsão e tipos de fluidos gerados a partir de rochas geradoras lacustres.

Referências Bibliográficas

Lewan, M.D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 3691–3723.

Lewan, M.D.; Ruble, T.E. 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. Organic Geochemistry 33, 1457–1475

Lewan, M.D.; Roy, S. 2011. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. *Organic Geochemistry*, *Volume 42, Issue 1*, p. *31-41*

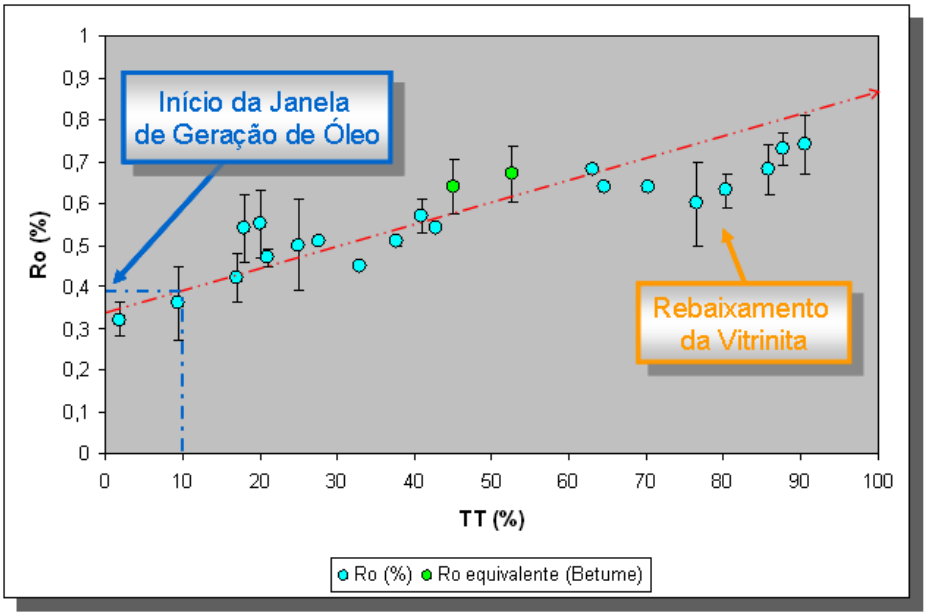


Fig. 1: Correlação dos valores de Ro% com a taxa de transformação da matéria orgânica.

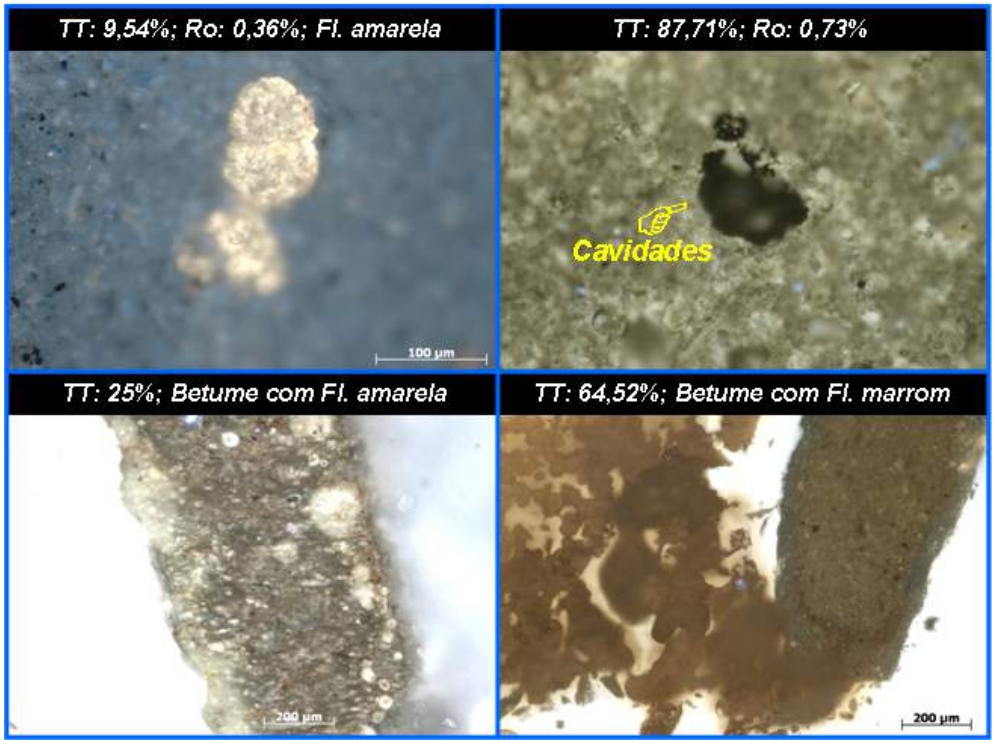


Fig. 2: Fotomicrografias de *plugs* de rocha total em fluorescência.

DATOS GEOQUÍMICOS PARA EL PALEOZOICO DE LA CUENCA NORTE, URUGUAY

Héctor DE SANTA ANA
Exploración y Producción, ANCAP, Paysandú s/n esq. Av. del Libertador, 11100 Montevideo, Uruguay hdesantaana@ancap.com.uy,

RESUMEN
La Cuenca Norte (norte de Uruguay) posee un relleno volcanosedimentario (Devónico a Cretácico Temprano) que podría alcanzar los 3.200 metros de espesor. La actividad exploratoria de hidrocarburos en las décadas de los cincuenta y ochenta, se basó en la adquisición de gravimetría, sísmica y la realización de perforaciones en altos estructurales. Nuevos resultados asociados a la Fm. Cordobés (Devónico) estimulan la realización de futuros esfuerzos exploratorios. Los recientes datos geoquímicos muestran que esta unidad presenta características que la convierten en una excelente roca generadora de hidrocarburos (*world class*). La posible preservación de esta unidad así como de la Fm. Mangrullo (Pérmico Temprano) en sectores más profundos de la cuenca abre un gran potencial para la existencia de hidrocarburos convencionales y no convencionales.
Palabras-clave: geoquímica orgánica, Devónico, Pérmico, Cuenca Norte, Uruguay

1. INTRODUCCIÓN

La Cuenca Norte, que representa la porción más austral de la Cuenca Paraná, cubre una superficie de unos 100.000 km^2 en el norte y centro de Uruguay (Fig. 1A), habiéndose reconocido relictos neopaleozoicos en la plataforma continental (Veroslavsky et al., 2003). Su relleno volcanosedimentario, de edad Devónico Temprano a Cretácico Tardío, alcanza casi 2.400 metros de espesor en perforaciones del NW del país, aunque en base a sondeos magnetotelúricos se estima un espesor de más de 3.200 m (Oleaga, 2002; Corbo, 2006). Éste puede ser dividido en cuatro tecto-secuencias (Fig. 1B): **Tectosecuencia Devónica**, que incluye de base a tope a las formaciones Cerrezuelo, Cordobés y La Paloma (Bossi, 1966; Veroslavsky et al., 2006); **Tectosecuencia Permocarbonífera**, que comprende de base a tope las formaciones San Gregorio, Cerro Pelado, Tres Islas, Frayle Muerto, Mangrullo, Paso Aguiar, Yaguarí y Buena Vista (Bossi, 1966; de Santa Ana et al., 2006a); **Tectosecuencia Juro-Eocretácica**, integrada de base a tope por las formaciones Gaspar, Itacumbú, Tacuarembó y Arapey (Bossi, 1966; de Santa Ana & Veroslavsky, 2004); **Tectosecuencia Neocretácica**, que comprende las formaciones Guichón, Mercedes y Asencio (Bossi, 1966).

En la Cuenca Paraná Milani & Zalán (1998) reconocen dos sistemas petroleros: Ponta Grossa-Itararé/Rio Bonito(!) e Irati-Rio Bonito/Pirambóia(!). En ambos casos, la madurez fue alcanzada o incrementada por efecto de intrusiones mesozoicas, que también proveyeron trampas y vías de migración. Para la Cuenca Norte, las rocas generadoras correlacionables son las lutitas marinas de la Fm. Cordobés (Devónico) y las lutitas pirobituminosas marinas de la Fm. Mangrullo (Pérmico Temprano). Secundariamente, se atribuye cierto potencial a las lutitas glacio-marinas de la Fm. Cerro Pelado y las lutitas marinas de la Fm. Frayle Muerto, también del Pérmico Temprano.

2. GEOLOGÍA

La **Fm. Cordobés** (Fig. 1C), que se desarrolla en subsuelo y superficie en el centro del país (desconociéndose su comportamiento hacia el norte), está integrada por lutitas grises oscuras a negras, pelitas arenosas y delgados niveles de areniscas. Se interpreta el ambiente como marino plataformal, con una batimetría de 50 m (Veroslavsky *et al*., 2006). La unidad es muy fosilífera, conteniendo una abundante pero relativamente poco diversa fauna marina de aguas frías de edad Emsiana.

La **Fm. Mangrullo (**Fig. 1D) se desarrolla en superficie y subsuelo al NE de Uruguay, no habiéndose encontrado en los pozos profundos del NW, pero desconociéndose su desarrollo en el sector central de la cuenca. Comprende dos ciclos depositacionales (de

Santa Ana & Gutiérrez, 2000), cada uno de los cuales está conformado por una capa de calizas dolomíticas y, por encima, una capa de lutitas pirobituminosas ("esquistos bituminosos"), depositados en ambiente marino restricto-*lagoon*.

3. GEOQUÍMICA

Recientes estudios geoquímicos realizados en muestras de afloramientos y perforaciones localizados cerca del borde sur de la cuenca, realizados por la empresa Schuepbach Energy LLC, aportaron importante información novedosa sobre el potencial generador de la **Fm. Cordobés**: valores de reflectancia de vitrinita (Ro%) de 0,62 en promedio, implicando el ingreso de la unidad a la ventana del petróleo; valores de COT de hasta 3,3% y de S2 de hasta 13,40 mg HC/g roca; materia orgánica predominantemente amorfa (>70%), con IH de hasta 600 mg HC/g COT (Fig. 2A); y altos valores en fluorescencia bajo luz ultravioleta, inclusive *streaming cut*. Asimismo, se ha constatado en una perforación que la Fm. Cordobés presenta un espesor máximo de 160 m, que casi duplica al que históricamente se menciona (92 m; Veroslavsky *et al*., 2006).

Estos alentadores resultados aumentan el potencial de la unidad desde el punto de vista tanto de los recursos convencionales como de los no convencionales (*shale oil* y, a mayores profundidades, *shale gas*). Es de destacar que los valores medios y máximos de COT e IH de la Fm. Cordobés, disponibles hasta el momento, tienden a ser mayores (Fig. 2A) a los reportados para unidades devónicas de la región, como la Fm. Los Monos de Bolivia (Moretti *et al*., 1994; Dunn *et al*., 1995) y la Fm. Ponta Grossa de Brasil (Milani & Zalán, 1998; Kern *et al*., 2005; Azevedo, 2007). Esta última generó el gas que se explota actualmente en el campo de Barra Bonita (Campos *et al*., 1998).

En base a estudios de superficie y subsuperficie, se postula que la Fm. Cordobés habría sido erosionada en los altos estructurales en el Carbonífero Tardío-Pérmico Temprano, producto de la discordancia Chánica o Eoherciniana, pero que sí se encontraría preservada en bajos estructurales dentro de corredores de dirección NW-SE que pueden interpretarse a partir de la gravimetría Bouguer. En esos sectores de mayor soterramiento, la unidad podría haber alcanzado la ventana del petróleo e incluso del gas, lo que tiene implicancias para la exploración de hidrocarburos tanto convencionales como no convencionales. Recientemente un estudio mundial sobre *shale gas* concluyó que existirían "approximately 83 Tcf of risked gas in-place in Uruguay, all from the Parana-Chaco Basin" y que "risked recoverable resources for the country are 21 Tcf" (ARI, 2011).

En cuanto a la **Fm. Mangrullo**, la capa más profunda de lutitas pirobituminosas es la que presenta mayores valores de COT y de poder calorífico, con un rendimiento de aceite en ensayo Fischer que supera el 6%. Los valores de COT alcanzan 13,5%, el Índice de Hidrógeno (IH) llega a 1.314 mg HC/G COT (Fig. 3), y el S2 alcanza 125,30 mg HC/g roca, con materia orgánica predominantemente amorfa (Tipo I), por lo que puede considerarse una excelente roca *oil-prone*. Se ha calculado que, para un corte de aceite de 2,5% y una cobertura de estéril menor a 50 m, existirían *in situ* 277 millones de barriles de aceite y 31 millones de toneladas de azufre (de Santa Ana & Gutiérrez, 2000).

El principal riesgo hasta el momento para la generación de hidrocarburos es que la Fm. Mangrullo se encuentran inmadura en el *onshore* (Ro% entre 0,45 y 0,49), excepto en casos de alteración térmica por intrusiones (es común la presencia de *sills* afectando las capas de lutitas pirobituminosas de dicha unidad). La Fm. Mangrullo es correlacionable con la Fm. Iratí de Brasil, presentando similares valores de COT e IH (Milani & Zalán, 1998; Azevedo, 2007). Esta unidad es responsable de la generación de decenas de *oil seeps*, así como el origen de las acumulaciones de *tar sands* de la Fm. Piramboia (Milani & Zalán, 1998; Araújo *et al*., 2000).

En el sector oeste de la cuenca, la Fm. Mangrullo (Fig. 1B) no está presente como consecuencia de la erosión vinculada a la orogenia Tardiherciniana y/o debido a controles depositacionales, pero se desconoce su comportamiento en subsuelo en el sector central, donde podría estar presente a mayores profundidades que en el sector este.

4. CONCLUSIONES

La Cuenca Norte está comenzando a ser reanalizada en función de nuevos estudios, requiriéndose la aplicación de nuevos modelos geológicos y exploratorios. En particular, tanto los nuevos datos geoquímicos para la Fm. Cordobés como su interesante potencia, indican un muy buen potencial de generación de hidrocarburos.

La presencia de las formaciones Cordobés y Mangrullo en bajos estructurales en la porción central de la Cuenca Norte, a confirmar a través de perforaciones, abre nuevas posibilidades para el hallazgo de acumulaciones convencionales y no convencionales de hidrocarburos en la cuenca.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Advanced Resources International, Inc. 2011. *World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States*. 353 pp. http://www.adv-res.com/pdf/ARI%20EIA%20Intl%20Gas%20Shale%20APR%202011.pdf.

Araújo L.M., Triguis J.A., Cerqueira J.R., Freitas L.C. da S., 2000. The atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. En: Mello, M.R. & Katz, B.J. (eds.), *Petroleum systems of South Atlantic margins*. AAPG Memoir 73:377-402.

Azevedo, C.G. 2007. Caracterizaçao geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formaçoes Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 212 pp.

Bossi, J. 1966. *Geología del Uruguay*. Colección Ciencias, nº 2. Departamento de Publicaciones, Universidad de la República, Montevideo, 419 pp.

Campos, L. de, Milani, E., Toledo, M., Queiroz, R., Catto, A. & Kelke, S. 1998. Barra Bonita: a primeira acumulaçao comercial de hidrocarboneto da Bacia do Paraná. *Rio Oil & Gas Conference (Rio de Janeiro)*, 7 pp.

Corbo, F. 2006. *Modelo geofísico del Acuífero Guaraní: zona comprendida entre Uruguay y Argentina.* Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México. 152 pp.

de Santa Ana, H., Goso, C. & Daners, G. 2006. Cuenca Norte: Estratigrafía del Carbonífero-Pérmico. En: Veroslavsky, G., Ubilla, M. y Martínez, S (eds.), *Cuencas Sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales - Paleozoico*. DIRAC-Facultad de Ciencias, Montevideo, pp. 209-256.

de Santa Ana, H. & Gutiérrez, L. 2000. Formación Mangrullo (Cuenca Norte, Uruguay): estratigrafía y recursos minerales asociados. *Revista de la Sociedad Uruguaya de Geología* 7:2-14.

de Santa Ana, H., Veroslavsky, G., Fulfaro, V. & Rossello, E. 2006. Cuenca Norte: Evolución tectónica y sedimentaria del Carbonífero-Pérmico. En: Veroslavsky, G., Ubilla, M. y Martínez, S (eds.), *Cuencas Sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales - Paleozoico*. DIRAC-Facultad de Ciencias, Montevideo, pp. 209-256.

Dunn J., Hartshorn, K. & Hartshorn, P. 1995. Structural styles and hydrocarbon potential of the Sub-Andean Thrust Belt of Southern Bolivia. En: Tankard, A.J., Suárez R., Welsink, H.J. (eds.), *Petroleum Basins of South America*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 62:523-543.

Kern, M., Pacheco, R., Engelke, V., Franco, N., Blanco, M. & Kalkreuth, W. 2005. Estudo e caracterização palinológica, petrológica e geoquímica orgânica das duas principas seqüências geradoras da Bacia do Paraná. III Congresso Brasileiro de P& D em Petróleo e Gas (Salvador), 6 pp.

Milani, E.J. & Zalán, P.V. 1998. An outline of the geology and petroleum Systems of the Paleozoic interior basins of South America. Episodes 22(3):199-205.

Moretti, I., Díaz Martínez, E., Montemurro, G., Aguilera, E. & Pérez, M. 1994. Las rocas madre de Bolivia y su potencial petrolífero. Subandino-Madre de Dios-Chaco. *Revista Técnica de YPFB* 15(3-4):293-317.

Oleaga, A. 2002. *Contribución a la hidrogeología del acuífero Guaraní en el sector Uruguay. Un enfoque integral*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México. 119 pp.

Veroslavsky, G., Daners, G. & de Santa Ana, H. 2003. Rocas sedimentarias pérmicas en la plataforma continental uruguaya: el *prerift* de la Cuenca de Punta del Este. *Geogaceta* 34:203-206.

Veroslavsky, G., Fulfaro, V. & de Santa Ana, H. 2006. El Devónico en Uruguay: estratigrafía, correlación geológica y recursos minerales. En: Veroslavsky, G., Ubilla, M. y Martínez, S (eds.), Cuencas Sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales - Paleozoico. DIRAC-Facultad de Ciencias, Montevideo, pp. 107- 132.

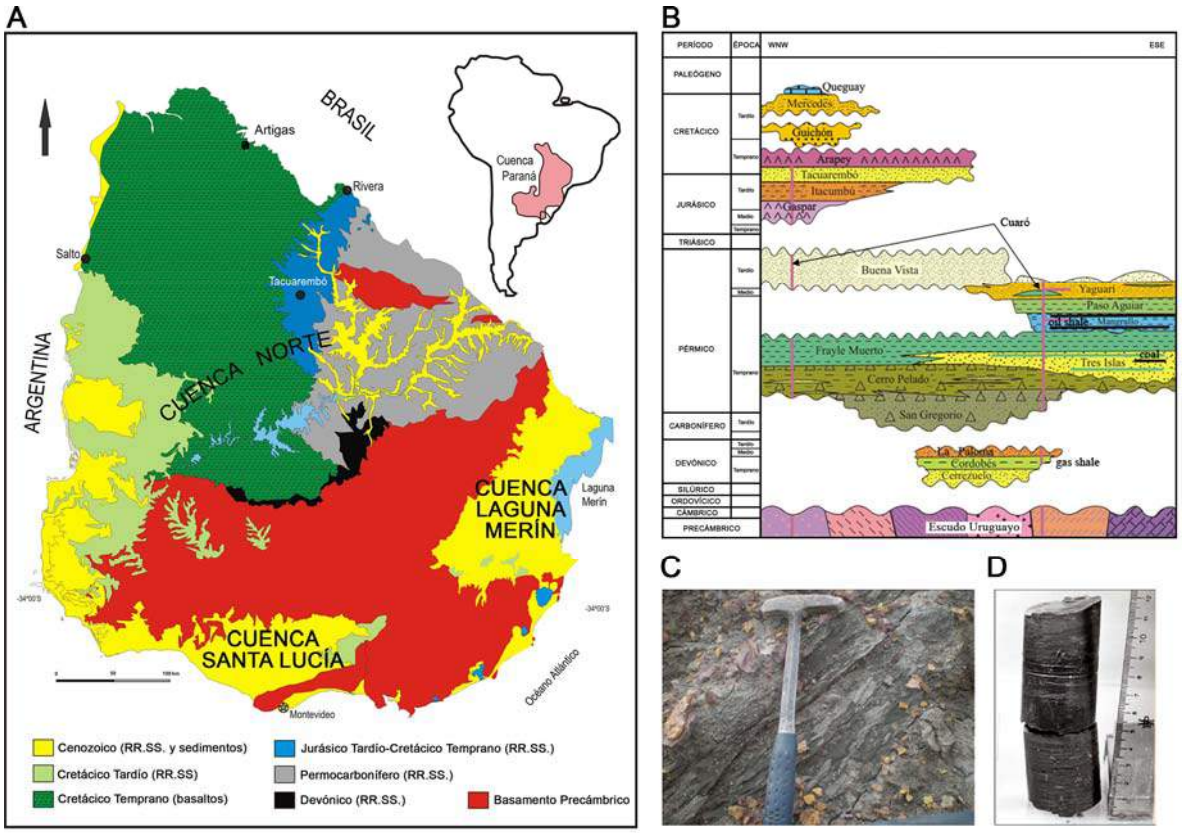


Figura 1. A, cuencas sedimentarias *onshore* de Uruguay. B, columna litoestratigráfica de la Cuenca Norte. C, afloramiento de la Fm. Cordobés. D, testigo de la Fm. Mangrullo.

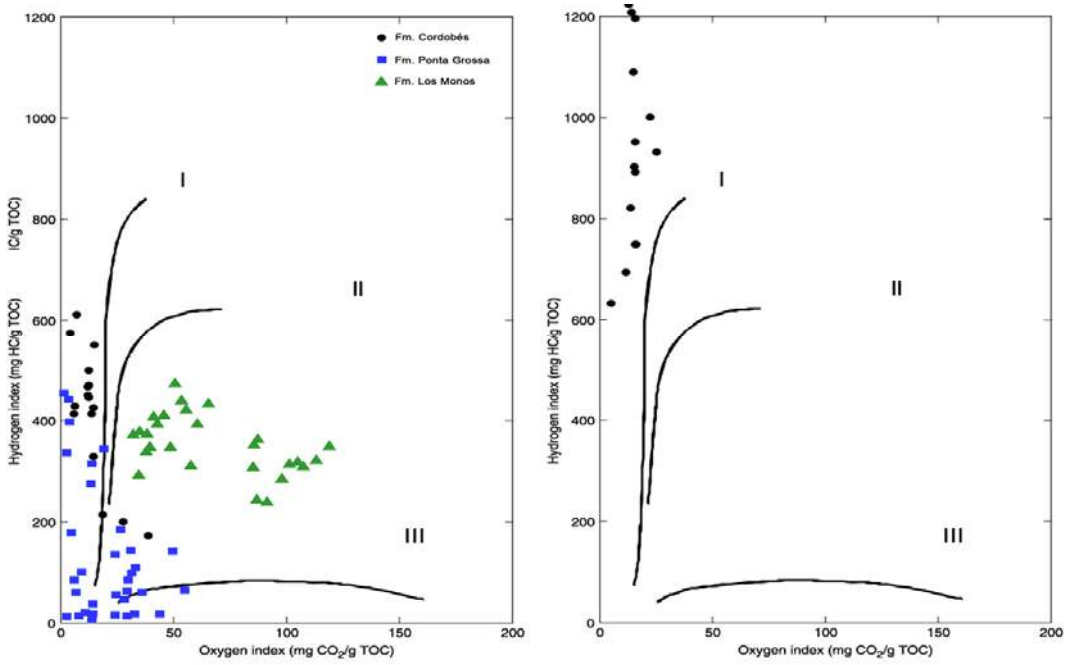


Figura 2. Diagramas de Van Krevelen. A, Devónico (formaciones Cordobés, Ponta Grossa y Los Monos). B, Pérmico (Fm. Iratí). Datos tomados de Schuepbach Energy LLC, Dunn *et al*. (1995), Kern *et al*. (2004).

Fragmentos cerâmicos fertilizam solos TPA

Marcondes Lima da COSTA[1], Suyanne Flavia S. RODRIGUES[2] e Glayce Jholy Souza da SILVA[3]

1- Universidade Federal do Pará (UFPA) - mlc@ufpa.br; 2- Universidade Federal do Pará (UFPA) - suyanneflavia@hotmail.com; 3- Universidade Federal do Pará (UFPA) – glaycej@yahoo.com.br.

Resumo
Os fragmentos cerâmicos arqueológicos são do ponto de vista textural e da composição químico-mineral semelhantes a rochas sedimentares e/ou metamórficas. Ao serem expostos a intempéries que levaram a formação dos solos TPA, seus minerais se decompõem gradualmente e liberam seus componentes químicos, em que muitos são importantes nutrientes (Si, Ca, Mg, K e P), e micronutrientes (Mn, Zn, Ni e Cu) que serão temporariamente fixados e intercambiáveis (CTC) pelos minerais de argila neoformados, pela matéria orgânica húmica, pelo carvão e cinzas contidos nestes solos, e desta forma contribuem efetivamente para a fertilidade TPA.
Palavras-chave: Fertilidade, Terra Preta Arqueológica, fragmentos cerâmicos (FC).

Abstract
The archaeological ceramic fragments are from the standpoint of the textural and mineral chemical composition similar to sedimentary and / or metamorphic rocks. When exposed to tropical chemical weathering during the process of Dark Earth soils (TPA) formation, its minerals gradually decompose and release their chemical components, which are many important nutrients (Si, Ca, Mg, K and P), and micronutrients (Mn, Zn, Ni and Cu) to be temporarily fixed and interchangeable by the newly formed clay minerals, humic organic matter, coal and ash contained in these soils, and thus contribute effectively to the fertility of TPA.
Keywords: Fertility, Amazon Dark Earth, ceramic fragments (FC).

1. Introdução

Os solos tipo Terra Preta Arqueológica, mais conhecidos como TPA, são encontrados em áreas de < 1 a 100 ha em quase toda Amazônia nos limites do Brasil e nos países vizinhos. Como o próprio nome diz são solos negros, ricos em MO e fragmentos de utensílios cerâmicos (FC) e mais raramente líticos lascados e/ou polidos. Além de sua importância arqueológica, as TPA são conhecidas pela sua elevada fertilidade de alta residência, em contraste com a pobreza natural dos solos amazônicos, e por este motivo são empregadas na agricultura familiar, de subsistência ou de pequena escala.

A fertilidade dos solos TPA tem motivado muitos debates e pesquisas multidisciplinares no País e no Exterior, com tendência a encontrar uma contribuição humana intencional relacionada a manejo sustentável dos solos e da vida vegetal e animal. Pauta-se sobre sua MO (húmus), *black carbon*, carvão e micro fauna, que tem importância como fixadores e trocadores de nutrientes e micronutrientes, mas não como fonte continuada destes. No máximo estes componentes fariam a reciclagem dos nutrientes, se a massa vegetal cultivada não for subtraída (agricultura), ou se não forem lixiviados por *run off*. Como a MO não explica a origem dos nutrientes principalmente quando estes são exauridos com a subtração pelos cultivos, é necessário encontrar uma fonte persistente, que esteja no perfil de solo e que seja capaz de liberá-los a taxa compatível com a de subtração pelas plantas.

Os FC são componentes onipresentes das TPA e sua textura e composição químico-mineral é equivalente a rochas, como sedimentares e metamórficas. Estes FC, portanto fragmentos de rochas, não são estáveis ao perfil de solo, são intemperizados, da mesma forma que são as rochas e formam os solos. Assim como, as rochas são a principal fonte dos componentes destes solos, os FC seriam, por exemplo, das TPA, pois se encontram no horizonte AB e A, horizontes de intensa decomposição, atividade orgânica e fornecimento de nutrientes. O presente trabalho discute a importância dos FC para formação e fertilização das TPA.

2. Materiais e Métodos

O presente trabalho se apoiou no estudo de perfis de solos TPA e do conteúdo em FC dos sítios Jabuti (Bragança-PA), Barcarena (grande Belém-PA), Raimundo (Caxiuanã-PA), Quebrada Tacana (Letícia, Colômbia), bem como em observações de campo próximo às Corredeiras Santo Antônio-RO, Iranduba-AM, Rio Preta da Eva-AM, Oriximiná-PA e Quatipuru-PA. Nos primeiros, análises petrográficas e mineralógicas foram realizadas com auxilio de lâminas delgadas e microscópio ótico de luz transmitida, MEV/SED e DRX, no Instituto de Geociências da UFPA (IG-UFPa). As análises químicas totais por ICP-MS foram realizadas na ACME Ltd. As análises de fertilidades foram conduzidas no IG-UFPA, MPEG e UFV, segundo os procedimentos clássicos de análise de fertilidade de solos. Os ensaios de dessorção foram conduzidos no IG-UFPa. Consistiram em gotejar solução com concentrações distintas sobre os FC por 24 h sob pH constante. Após o tempo de contato foram reavaliadas as concentrações por absorção atômica e colorimetria.

3. Resultados e Discussões

Os FC se situam nos horizontes A até AB. Normalmente estão em posição sub-horizontal, dispersos ou ligeiramente empilhados. Tem em sua maioria entre 3 e 10 cm de maior comprimento e se encontram parcialmente alterados por microraízes que vão gradualmente os transformando em material marrom cinza terroso a argiloso e incoeso. Os FC também adquirem bordas amarelas a avermelhadas, pela neoformação de oxihidróxidos de Fe (OHFe), de forma similar aos pequenos boulders de rochas típicos de perfis de alteração saprolítica.

Os FC são basicamente constituídos por grãos de quartzo imersos numa matriz muito fina dominada por material amorfo, equivalente a metacaulinita (Figura 1). Minerais acessórios também distribuídos na matriz diferenciam os FC entre si quanto às diferentes procedências. Palhetas de muscovita são abundantes no sítio Jabuti, onde os granitos, fontes destes minerais, afloram com frequência; clorita está presente nos FC de Tacana;

albita e microclínio encontram-se na maioria dos sítios, com destaque para os de Oriximiná. Aí os granitos (fontes potenciais destes minerais) afloram a três quilômetros de distância. Cristobalita é mais frequente em Tacana; é o mineral dos temperos como cariapé e/ou cauixi, formado durante a calcinação; estes também são encontrados nos demais FC; cinzas e carvão também se destacam em Tacana; conchas se sobressaem em Jabuti e em parte Raimundo (estão próximos a sambaquis). Essas distinções mineralógicas e nos temperos refletem a diferenças químico-mineralógicas das matérias primas disponíveis nos arredores dos sítios, além da tecnologia de cada cultura; certamente. OHFe (hematita e maghemita, goethita é restrita a zonas de alteração intempérica) ocorrem como manchas e/ou agregados criptocristalinos dispersos na matriz; já a caulinita é produto de alteração intempérica, situada em microcavidades, condutos e película externa dos FC.

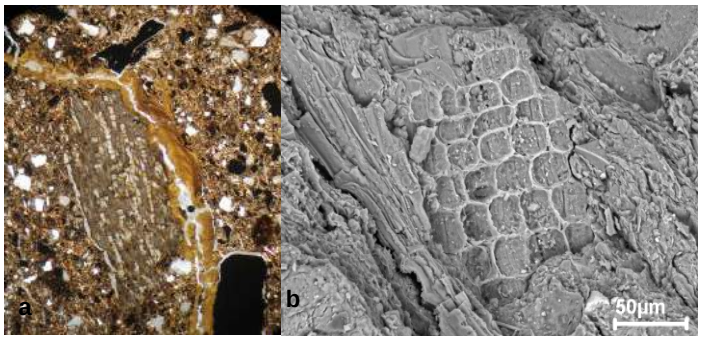


Figura 1– (a) Fotomicrografia óptica (nicóis //) exemplificando o aspecto textural dos FC: matriz de metacaulinita com cariapé contornado por cristobalita; além de carvão e grãos de quartzo (Quebrada Tacana, Colombia). (b) Fotomicrografia eletrônica de varredura detalhando os vasos de celulose do cariapé (Oriximiná-PA).

Nos FC foram identificados também fosfatos de Al, em geral amorfos, e também cristalinos como variscita-estrengita e crandallita-goyazita, raramente apatita (ossos), exceto em Barcarena. Os fosfatos variam normalmente de 1,5 a 6 % em peso, atingindo até 30 %, são criptocristalinos, distribuídos na matriz e no contato matriz-temperos, formados durante o uso das vasilhas para cozimento de alimentos (Costa et al.,2004; Rodrigues, 2010).

A composição química, antecipada pela mineralogia, é dominada por SiO_2 e Al_2O_3, que constituem o quartzo e a metacaulinita, cujos valores variam, mas dentro dos limites de materiais dominados por caulinita e quartzo, portanto a matéria prima fundamental dos FC. Por sua vez os FC se distinguem quimicamente entre si através dos elementos em concentrações menores, como Fe_2O_3, K_2O-Na_2O, CaO-SrO-P_2O_5, MgO e TiO_2, os quais respectivamente representam as variações de OHFe, muscovita/illita/feldspatos, crandallita-goyazita/variscita, clorita e anatásio. Estas características químicas ao lado das mineralógicas demonstram claramente as diferenças na matéria-prima básica, temperos e a contaminação durante o uso por cozimento (por exemplo, fósforo) e quiçá pelo intemperismo que se sucedeu.

A composição mineralógica ao envolver minerais instáveis ao intemperismo como os (K,Na,Ca)-feldspatos, clorita, illita, fosfatos e metacaulinita amorfa e criptogranular, portadores de Si, K, Na, Ca, Mg e P, e traços de Mn, Ni, Cu, Zn entre outros (conforme a

fonte), que são nutrientes e micronutrientes da vida vegetal, são quimicamente liberados. Serão parcialmente fixados e trocados com argilominerais neoformados (illitas, esmectitas e principalmente caulinitas) durante o intemperismo, com formação do perfil TPA. A MO acumula-se, como mostra os seus altos teores neste solo e é transformada em humus.

Os fragmentos de carvão e de *black carbon* são estáveis e/ou se formaram durante a requeima do lixo e a reocupação. Carvão, húmus e *black carbon*, ao lado dos minerais de argila, contribuem para fixação parcial e troca catiônica e aniônica daqueles nutrientes liberados dos FC. Esta potencial capacidade de liberação dos FC (dessorção) foi comprovada nos ensaios, e foi mais efetiva para P e Ca, ocorrendo lentamente; essas curvas de dessorção são melhores descritas pelo modelo de Freundlich. A exceção se deu apenas com os FC de Barcarena, pois estes são desprovidos de fosfatos. A boa fertilidade de todos os FC também foi comprovada por análises químicas específicas, exceto para aqueles de Barcarena em que esta propriedade foi menor.

4. Conclusões

Os FC por suas características mineralógicas, químicas e texturais são comparáveis a fragmentos de rochas e contribuem de forma fundamental para a formação dos perfis de solos TPA. Sua posição relativa nos perfis comparável a boulders do saprolito, base do perfil de solo mostra que os FC estão em desequilíbrio com os horizontes da TPA, pois estão nos horizontes A e AB. Estão nitidamente sob ação do intemperismo tropical, e ao se decomporem tem potencial mineralógico e químico para liberarem nutrientes e micronutrientes importantes para a agricultura, como Si, K, Mg, Ca, P, Mn, Zn, Ni, Cu, entre outros. Esta potencialidade geológica e pedológica dos fragmentos foi demonstrada pelas análises de fertilidade e por experimentos dessorção química, que foi muito efetiva para P e Ca. A neoformação de argilominerais, a humidificação da MO e a presença residual de carvão e *black carbon* favorecem a troca e fixação catiônica e aniônica. A persistência dos FC e sua alteração gradual no perfil explicam a residência da fertilidade da TPA durante seu uso na agricultura.

5. Referências Bibliográficas

Costa, M.L., Kern, D.C., Pinto, A.H.E., Souza, J.R.T. 2004. The ceramic artifacts in archaeological black earth from Lower Amazon Region, Brazil: Mineralogy. *Acta Amazonica 34*(2): 165-178.

Rodrigues S.F.S. 2010. Mineralogia, química e fertilidade potencial de fragmentos cerâmicos de Terra Preta Arqueológica do Sítio Jabuti (Bragança, Pará). Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 130p.

The Belterra Clay at Juruti Bauxite Deposit: A Topsoil Cover in Amazon Region

Marcondes Lima da COSTA[(1)], Gilberto da Silva CRUZ[(2)], Henrique Farias Diniz de ALMEIDA[(3)], Cleise Cordeiro da CRUZ[(4)] and Thomas SCHELLER[(5)]

1-Universidade Federal do Pará (UFPA) - mlc@ufpa.br; 2-Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG-UFPA) - sadotrebli@yahoo.com.br; 3-Autônomo - hdfa@ufpa.br; 4-Autônoma - cleiseec@yahoo.com.br; 5-Universidade Federal do Pará – scheller@ufpa.br.

RESUMO
A maioria dos depósitos de bauxitas da Amazônia são cobertos por material silto-argiloso denominado de Argila de Belterra (ABT). Na mina de bauxita de Juruti a BTC é espessa e apresenta forte afinidade mineralógica e química com as bauxitas e camadas inferiores do perfil laterítico, indicando que seja produto do intemperismo tropical posterior dessas com deposição proximal.

Palavras-Chave: Argila de Belterra, Amazônia, Bauxita

ABSTRACT
In general the bauxite deposits in the Amazon region are covered by silt-clayey material which is called Belterra Clay (BTC). At the Juruti bauxite mine it is very thick, structureless, yellow color and show a strong mineralogical and chemical affinity to underlying bauxites and mottled clay horizon. The BTC may be a tropical weathering of these horizons locally transported to short distance.

Keywords: Belterra Clay, Amazônia, Bauxite

1. INTRODUCTION

In 1966 Sombroek (Sombroek, 1966) described a thick yellow clay soil cover in the neighbor of Santarém-Belterra as a new geological unit, what he call Belterra Clay (BTC). Since then several papers, mostly attempted to bauxite formations, which are widespread and abundant almost all over the Lower Amazon, recognized the BTC as a typical cover of bauxite deposits occupying the top of km-large plateaus. Afterward the BTC was identified also in the bauxite province of Eastern and Western Amazon. Because its big thickness and apparent monotonous succession lacking any sedimentary structure, including the domain of kaolinite, the origin of this clay unit becomes unclear. Many hypotheses for its formation have been proposed, but the BTC remains an unsolved geological problem in the Amazon region asking the attention of soil scientists and geologists in Brazil and elsewhere.

Although the BTC is considered restrict to the bauxite domains, similar material has been identified at several areas in the Amazon beyond the Brazilian frontier. It can be comparable to topsoil found in some countries of Central Africa, mostly yellow ones.

At the new bauxite mine in Juruti County in the Lower Amazon region the BTC may reach up to 17 m thick and it is well exposed in the mining front, an exceptional attempt for new investigation. This paper describes this occurrence and discusses the relationship between the BTC cover and the underlying bauxite (BX).

2. MATERIAL AND METHODS

The field works consist of geological profile description and sampling, which considered mainly the color and grain size changing along the profile. Eleven samples were submitted to grain size analyses by laser diffraction, mineral identification by XRD and micro morphology by optical and scanning electron microscope, whole and full chemical analyses by ICP-MS and amorphous and crystalline iron oxy-hydroxide (OHFe) by chemical treatment. All the procedures have been developed at Universidade Federal do Pará, except the ICP-MS chemical analyses, carried out at ACME Labs in Canada.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

BTC is an ubiquitous geological cover in Juruti bauxite deposits similarly to most bauxite deposits in the Amazon. In the current mining front its thickness reaches up to 16m thick. A smooth contact line (surface) can be seen between BTC and the underlying nodular bauxite (NdBx), whose nodules decreased in size and abundance towards this line. In turn, the NdBx goes through a Fe-Al crust (goethite, hematite and gibbsite) or even to a level of nodules and fragments derived thereof, which overlap a compact and/or columnar bauxite horizon, and these in turn to mottled clays, so the apparent basis. The BTC is mesoscopically homogeneous, of clay to silt clayey consistency, predominantly yellow color, with pinkish tone on the base and yellow ocher to the top. Its particle size varies from 4 to 15 μm, decreases from bottom to top (15-4 μm) and increases in the last 3m (50-10 μm). Millimetric fragments of massive and porcelain like material formed of gibbsite and kaolinite are scattered and rare. The BTC's dominant mineral is kaolinite, whose low crystalline order, indicated by the low discrimination of the triplet (19 through 22 2Θ: prism peaks reflections: 020, -110; and -1-11/-111) (Sachan & Penumadu, 2007), remains practically unchanged all along the package. Quartz is found only at low content unlike the most yellow Amazonian Oxisols. The SiO_2/Al_2O_3 (1.03 to 1.07) is lower than that of kaolinite (1.178) that besides the presence of quartz, suggests another mineral of Al, since gibbsite is rare phase in package. Analyses by XRD indicate goethite (OHFe) of low crystalline order and therefore Al-rich (d_{110} = 4.12 Å). The XRD pattern of goethite cannot be well correlated to any ICDD (The International Centre for Diffraction Data) file, but it is described in the yellow Oxisols and other bauxite covers (Horbe and Costa, 2005). Its pattern fits well to Al-rich (27% Al) synthetic goethites (Ford et al., 1997). The contents of Fe_2O_3 in the order of 8%, almost constant throughout the package, gently rising to the top, indicate that in fact goethite is an abundant mineral. Its low resolution by XRD in the BTC is an indication of the low crystalline order. The low content of amorphous OHFe was confirmed by AOC and DCB. Al-goethite,

which is naturally yellow ocher, is certainly responsible for the ocher dominant tone of BTC and its particle size must obviously fall in the range 4-15 μm, the gain size range of package as a whole. The other accessory is anatase, in the order of 2.8% in the same way that the zircon, which however is in very low concentrations, 0.11% (according to the chemical analysis assuming all Zr as zircon). The concentrations of major minerals practically do not vary throughout the BTC package. And this obviously reflects the homogeneous chemical composition (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 and TiO_2). Only values of Fe_2O_3 and TiO_2show slight rise to the top of a package likely residual accumulation.

Therefore the above data show that the BTC package is textural, mineralogical and chemical fairly homogeneous. The XRD and FTIR spectra also confirm this homogeneity. Moreover, surprisingly, observed variations in the content of various trace elements. The contents of Sr, Ba, V, Y, Pb, Rb, Hg and REE increase from base to top of the package, alongside the values of Fe_2O_3 and TiO_2. Positive correlations of high significance were observed between iron and V-Pb-Hg. It is unlikely that these elements of large ionic radii, except V, are in the structure of OHFeAl (Al-Goethite) or anatase. However, anatase and zircon can be carriers of Ba, Sr, Y, Pb and REE. But positive correlations Fe-V and Fe-Hg are common in materials rich on OHFe of low crystalline order and can be absorbed into its structure, supported by laboratory experiments (Cornell and Schwertmann, 2003). The almost constant ratio of Zr/Hf and Nb/Ta, 36 and 14.8 respectively, with nearly linear dispersion of Zr and Hf and Nb and Ta, and assuming that Nb and Ta are in the structure of zircon, suggest that most zircons have a common source and consequently the same origin. This reinforces the homogeneity of the BTC Juruti.

The field data and the presence of bauxite fragments inside of BTC and the occurrence of BTC close to bauxite, generally with the nodular bauxite as transition zone, show a strong relationship between BTC and bauxites. The abundance of kaolinite of low crystalline order and Al-rich goethite and the fine grain size beside the lack of structures and the thicker layer or horizon allow expecting an environment of deep tropical weathering parallel to accumulation on the slight to deep eroded bauxite landscape. The low order of both minerals kaolinite and Al-goethite indicates that they have been formed after partial decomposition of underlying bauxites. Mineralogically there isn´t no difference between both material, just on the proportion of each mineral phase and this aspect imprint strong chemical changes, where the BTC against bauxite display strong enrichment of SiO_2, from 7.4 to 36.0 wt. % but slightly for TiO_2 from 1.9 to 2.8 wt. %; to compensate a parallel strong decreasing of Fe_2O_3 from 23 to 8 wt.% and slight decreasing of Al_2O_3, from 45 to 34 wt.%. While SiO_2 and Fe_2O_3 can be well chemical transported, Al_2O_3 and TiO_2 are not; it means Si has been introduced and Fe exported, but Ti remained, a probable residual accumulation. A strong

impregnation of bauxite by OHFe may be a clear indication of remobilization and neoprecipitation of these minerals. Sometimes this is detached by formation of a massive thin layer of massive OHFe (Fe-goethite) cementing residual quartz grains strong chemical corroded. V, Mo, As, Sb, Se, Bi and Pb, also *strong removed* in BTC e behave similary to iron; on the other side Sr, Co and Rb have been so much enriched as SiO_2; and Ba, Sc, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, Sn, W, Hg and REE may be enriched so much as Si and Ti, a factor 1.4 to 4.0, from residual accumulation to chemical introduction. These distinct geochemical signatures can be well related to most processes of yellow latosol formation and accumulation.

4. CONCLUSIONS

The BTC from point of view of field occurrence, mineral grain size, mineralogy and chemical composition shows a close relationship to the underlying horizons and may be a product of a deep tropical weathering of them (bauxite, iron crust and mottled clay) locally transported to short distance and can compared to a typical topsoil widespread through the tropical landscape.

5. REFERENCES

Cornell, R.M. and Schwertmann, U. 2003. Iron oxides: structures, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim, VCH. 573p.

Ford, R.G., Bertsch, P.M. and Seaman, J.C. 1997. Goethite morphologies investigated via x-ray diffraction of oriented samples. Clays and Clay Minerals 45 (5): 769 - 772.

HORBE, A.M.C. and COSTA, M.L. 2005. Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia. Geoderma 126: 225–239.

Sachan, A. and Penumadu, D. 2007. Identification of Microfabric of Kaolinite Clay Mineral Using X-ray Diffraction Technique . Geotech. Geol. Eng. 25:603 – 616.

Sombroek, W.G. 1966. Amazon soils. A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region. Wageningen, Centre for Agri. 292 p. (Publ.Document).

MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS REGOLITOS DE UMA PAISAGEM DE TRANSIÇÃO SAVANA-FLORESTA EM RORAIMA

Maria Ecilene Nunes da Silva MENESES[1], Marcondes Lima da COSTA[2]

1- Departamento de Geografia, Universidade Federal do Tocantins (UFT)- mariaecilene@uft.edu.br; 2- Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA) – mlc@ufpa.br

Resumo
O presente estudo foi realizado em uma área de transição savana-floresta do norte do estado de Roraima tendo como objetivo principal a caracterização mineralógica e química dos regolitos a fim de entender a dinâmica da paisagem. Amostras de solos e sedimentos foram coletadas ao longo de quatro topossequências e analisadas quanto às suas características granulométricas (via peneiramento), mineralógicas (DRX) e químicas (ICP-MS). Os resultados revelam uma paisagem dominada por solos arenosos a sílticos constituídos de quartzo e caulinita e acessoriamente muscovita, goethita, sillimanita e albita. Os teores muito elevados de SiO_2 confirmam o caráter essencialmente quartzoso destes regolitos. A sua composição mineralógica e química indica proveniência de rochas metamórficas e de lateritos da região que diante das atuais condições climáticas quentes e úmidas, tem sido submetido a novo intenso intemperismo químico e lixiviação.
Palavras-chave: Mineralogia, geoquímica, regolitos, transição savana-floresta, Roraima-RR

Abstract
The present study was carried out in a savanna-forest transition area of the north of Roraima state and the main objective was to characterize the mineralogical and geochemical properties of the regoliths cover and evaluate the evolution of the landscape. Thus, four topossequences were selected to sampling of soils and sediments. These samples were analyzed as for their grain size, mineralogical (by XRD) and chemical (ICP-MS) characteristics. The results reveal a landscape dominated by sandy to silty materials constituted of quartz and kaolinite, besides muscovite, goethite, sillimanite and albite as acessory. The high values of SiO_2 confirm the quartz richness of these regoliths. The mineralogical and chemical compositions of these materials indicate provenience of metamorphic rocks and of laterites of the area that due to the dominant warm and humid climatic conditions has been afterward suffering intense chemical weathering and leaching.
Keywords: Mineralogy, geochemistry, regoliths, savanna-forest transition area, Roraima-RR

1. Introdução

A porção norte do estado de Roraima é constituída por savanas e florestas caracterizando verdadeiros ecótonos. Além da vegetação também desperta a atenção a variedade de feições pedogeomórficas tais como extensos campos arenosos, planície lacustre, linhas de pedras e coberturas lateríticas coexistindo ao longo da paisagem, aqui denominados genericamente de regolitos. A complexidade dessa paisagem já motivou a realização de vários estudos na região (Absy 1979; Schaefer & Dalrymple 1996; Simões Filho 2000), que através de dados palinológicos, químicos e sedimentológicos tentam reconstituir paleoambientes e suas respectivas condições climáticas. O objetivo do presente trabalho é caracterizar a cobertura regolítica ao longo dessa paisagem através de seus atributos granulométricos, mineralógicos e químicos e assim entender a sua dinâmica frente às atuais condições climáticas.

2. Aspectos fisiográficos regionais

A área de estudo está localizada na porção norte do estado de Roraima em uma área de transição entre savana e floresta tropical amazônica (Fig. 1).

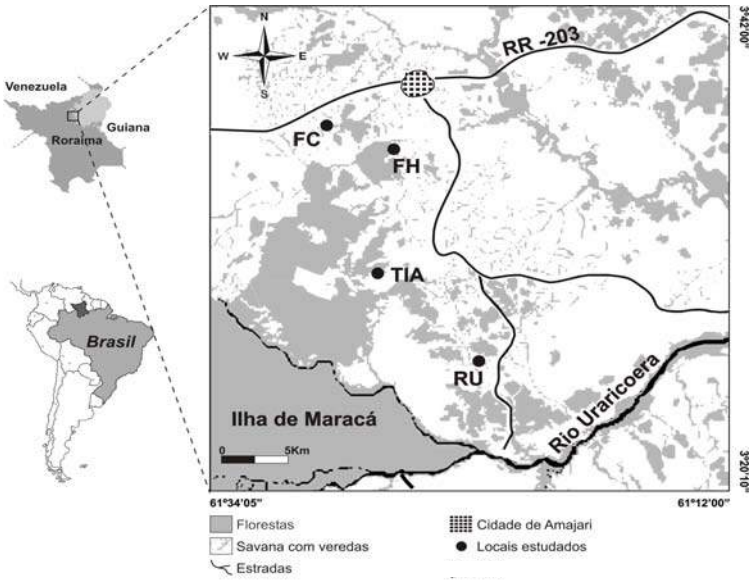


Figura 1 - Localização geográfica da área de estudo e dos locais de amostragem das topossequências: FC – Fazenda Cigana; FH – Fazenda Humaitá; TIA – junto a Terra Indígena Aningal e RU – Rio Uraricoera.

As savanas são geralmente graminosas (áreas mais baixas e planas) ou arbóreas, onde o estrato graminóide é intercalado freqüentemente por arbustos ou árvores de *Curatella americana* e *Byrsonima crassifólia.* Extensas veredas de buritis (*Mauritia flexuosa)* recortam freqüentemente as savanas e ocupam as áreas deprimidas do terreno. As florestas, por sua vez, ocorrem em manchas e corredores em meio à savana. O relevo varia de plano a suavemente ondulado e por vezes colinoso escalonado em anfiteatros côncavos-convexos esculpidos sobre a unidade geológica denominada Grupo Cauarane (Montalvão & Pitthan,1974) cuja composição é dada por intercalações de quartzitos, itabiritos, anfibolitos, quartzo-mica xistos e anfibólio xistos.

3. Materiais e métodos

As amostras foram coletadas por meio de tradagem ao longo das quatro topossequências (FC, FH, TIA e RU) (ver Fig. 1) e submetidas às análises granulométricas, mineralógicas e químicas. As análises granulométricas foram realizadas via peneiramento em meio úmido para separação das frações areia, silte e argila. Na fração areia, avaliou-se o grau de arredondamento e esfericidade dos grãos. As análises mineralógicas foram realizadas por Difração de Raios-X (DRX) em amostra total e na fração argila para identificação dos argilominerais. A composição química total dos sedimentos para

identificação dos elementos maiores foi realizada por ICP-MS no ACMELABS – Acme Analítica Laboratórios Ltda.

4. Resultados e discussão

4.1. Aspectos texturais

Os regolitos (solos, sedimentos e saprólitos) encontrados ao longo das topossequências são predominantemente arenosos com pouca variação para texturas areno-sílticas. A morfologia dos grãos de areia dos solos é dominada pelos angulosos (cerca de 70 %) e subangulosos (20%), o que sugere proximidade com a área fonte. Cerca de 90 % dos grãos apresenta baixa esfericidade, predominando formas achatadas e alongadas reforçando a idéia de pouco transporte.

4.2. Mineralogia

Os regolitos estudados são compostos essencialmente por quartzo e caulinita. Muscovita, silimanita, microclínio e albita encontram-se como acessórios (Fig. 2); esses dois últimos indicam elevada imaturidade de parte desses regolitos e/ou área fonte proximal. Já a presença de silimanita denota uma forte evidência da contribuição de rochas metamórficas, que constituem o embasamento dos regolitos. Hematita e goethita estão presentes apenas nas zonas saprolíticas mosqueadas de todas as topossequências. Na fração < 2 μm, a caulinita foi o único mineral de argila identificado, o que por outro lado mostra elevado índice de alteração intempérica.

4.3. Composição química

Os regolitos são constituídos principalmente por SiO_2 (46,14 a 98,56%), e Al_2O_3 (0,75 a 27,59%), em parte Fe_2O_3 (0,07 a 14 %), K_2O (0,03 a 1,67%) e TiO_2 (0,04 a 1,1%). Os teores de MnO, MgO, CaO, Na_2O, e P_2O_5 encontram-se abaixo de 0,04, 0,27 0,03 e 0,16 %, respectivamente. Os altos valores de SiO_2 refletem a natureza quartzosa destes regolitos. Os valores mais altos de Al_2O_3 e Fe_2O_3 estão no saprólito mosqueado, respectivamente representando caulinita + muscovita e hematita + goethita. Os valores de K_2O (0,03 a 1,67 %) mais elevados nos sedimentos estão associados à muscovita e mesmo ao microclínio.

Quando normalizados aos sedimentos PAAS e mesmo aos valores crustais constata-se que são em geral materiais empobrecidos em Mn, Mg, Ca, Na e K, com maior destaque para Ca, seguido por Mg e Na, portanto, muito lixiviados, retratando as condições de intensa alteração intempérica, que tem reinado na região.

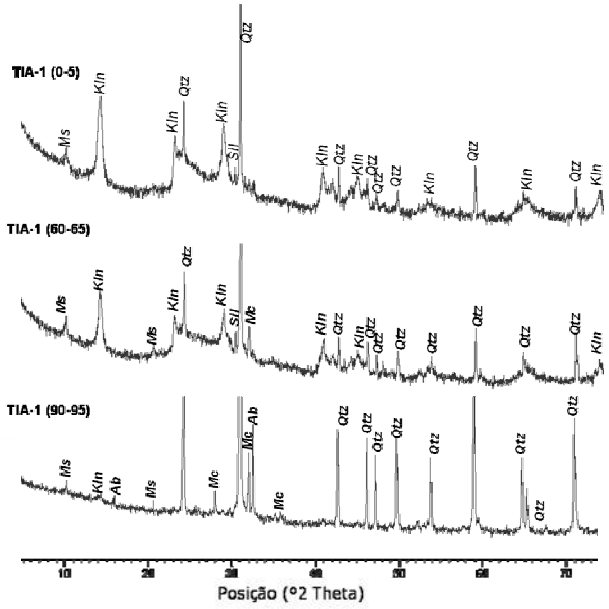


Figura 2 - Difratogramas de raios-x (*CoKα*) mostrando as fases mineralógicas identificadas nos regolitos: quartzo (Qtz), caulinita (Kln), muscovita (Ms) microclínio (Mc), albita (Ab) e sillimanita (Sil).

5. Conclusões

Os dados granulométricos, mineralógicos e geoquímicos demonstram que os solos, sedimentos e saprólitos encontrados ao longo das quatro topossequências estudadas guardam forte afinidade entre si, sugerindo que os mesmos derivaram das mesmas fontes, a saber, crostas lateríticas e metamorfitos, portanto muito heterogênas. Estes regolitos, areno-quartzosos, portanto ricos em SiO_2 e extremamente pobres em álcalis são produtos de intensa alteração intempérica, promovida pelas condições climáticas quentes e úmidas que perduram na região atualmente. Por outro lado, a ocorrência de minerais instáveis como a albita e microclínio indica a participação de regolitos com diferentes graus de truncamento, do topo ao saprólito ou mesmo rocha-sã proximal, e relativa atividade erosional.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de doutorado concedida à primeira autora e de produtividade de pesquisa ao segundo.

Referências

Absy M. L. 1979. A Palynological Study of Holocene Sediments in the Amazon Basin. Ph.D. thesis, University of Amsterdam, The Netherlands. 112 p.

Montalvão R. M. G. & Pitthan J. H. L. 1974. Grupo Cauarane. In: Projeto RADAMBRASIL, Relatório interno 21-G, Belém, 7 pp.

Schaefer C. E. R. & Dalrymple J. 1996. Pedogenesis and relict properties of soils with columnar structure from Roraima, north Amazonia. *Geoderma*, **71**: 1-17.

Simões Filho F.F.L. 2000. Sedimentação lacustre e implicações paleoambientais na região de contato floresta-savana de Roraima durante o Holoceno. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 213 p.

Relações geoquímicas entre a composição da fase dissolvida e a mineralogia da fase em suspensão em uma bacia de drenagem montanhosa de clima tropical – Teresópolis, RJ

Carla S. SILVEIRA[1], Luiza A. V. QUEIROZ[2], William Z. DE MELLO[3], Méri D. VIEIRA[4]

1 - Universidade Federal Fluminense (UFF) - carla@geoq.uff.br; 2 - UFF - luizavq@gmail.com; 3 – UFF - zamboni@geoq.uff.br; 4 - UFF - gqimeri@vm.uff.br

Resumo
A bacia de drenagem do rio Paquequer drena 3 litotipos principais: monzogranito, granito gnaissificado e migmatito. Com o objetivo de discutir o processo de intemperismo destas rochas foi feita amostragem (período de estiagem) para análise da hidrogeoquímica fluvial e da mineralogia do material em suspensão no canal principal e em afluentes. Os resultados do material em suspensão mostraram domínio de quartzo, caulinita e gibbsita. Existe um gradiente de presença de mais minerais primários pouco estáveis (mica e microclina) na cabeçeira e no afluente que drena o monzogranito, enquanto na foz a mineralogia é dominada por minerais secundários (illita, caulinita e gibbsita) e quartzo. A composição hidrogeoquímica está em equilíbrio com caulinita e em conjunto com a mineralogia encontrada aponta para processos de monossialitização a alitização na área.
Palavras-chave: intemperismo, hidrogeoquímica, mineralogia

Abstract
Paquequer watershed drains 3 rock types: monzogranite, gneissified granite and migmatite. The aim of this work is to discuss the weathering process of these lithologies. So the main channel and some tributaries were sampled (dry season) for hidrogeochemistry analysis and mineralogical determination of suspended solids. The results showed mainly quartz, kaolinite and gibbsite. Headwaters and the tributary that drain monzogranite present more primary minerals less stable (mica and microcline) as the basin outlet (dominated by secondary minerals - illite, kaolinite and gibbsite- and quartz). Hyrogeochemistry is in equilibrium with a kaolinite composition. Monossialitization and alitization characterize the weathering process of the area.
Keywords: weathering, hydrogeochestry, mineralogy

1. Introdução

O intemperismo, os processos bioquímicos atuantes na superfície, a deposição atmosférica e as influências antrópicas são as principais fontes do material particulado e dissolvido transportado pelos rios. As taxas de intemperismo são controladas por fatores climáticos e litológicos e os argilominerais são os produtos mais comuns da interação água-rocha nas condições de superfície sobre clima tropical. Para as reações intempéricas específicas de cada mineral a razão de soluto resultante na hidrogeoquímica pode ser prevista e as condições físico-químicas naturais determinam os campos de estabilidade entre a hidrogeoquímica e a mineralogia existente (GARRELS & MACKENZIE, 1967). Embora seja estabelecido que o intemperismo em climas tropicais é muito mais intenso que nos climas temperados, poucos são os trabalhos que descreveram e mensuraram este

processo (GIBBS, 1970; LESACK, 1993; WHITE, 1998; HORBE & SANTOS, 2009). Neste sentido objetiva-se discutir os processos geoquímicos atuantes no intemperismo tropical no equilíbrio entre as fases dissolvida e a sólida (mineralogia do sedimento em suspensão) de uma bacia de drenagem com uso do solo variado e litogia granítica-gnáissica.

2. Área de estudo e métodos

A bacia de drenagem do rio Paquequer tem 269 km^2 e apresenta 3 litotipos principais: monzogranito Teresópolis; granitos gnaissificados do batólito Serra dos Órgãos e migmatitos (Unidade Rio Negro). O rio Paquequer nasce em uma área florestal (Parque Nacional da Serra dos Orgãos), atravessa a cidade quando incorpora esgoto não tratado, recebe um afluente que drena o aterro sanitário municipal e na sua foz tem contribuição de área agrícola/pecuária. Cálculos de erosão baseados na carga de sedimentos em suspensão indicam uma taxa média de 1,3 t/ha/ano, associada ao período chuvoso (SILVEIRA & RODRIGUES, 2009).

Em períodos de estiagem, o aporte da água subterrânea é proporcionalmente mais significativo no canal fluvial, por isso foi feita uma campanha de amostragem em agosto de 2010 para coleta de 9 amostras no canal principal e 6 nos afluentes, abarcando diferentes litologias e usos do solo. Os elementos na água foram analisados por plasma indutivamente acoplado (Al e Si) e cromatografia de íons (Na, K, Ca e Mg), e em campo foram medidos pH, Eh e condutividade elétrica (sonda multiparâmetro portátil Hanna HI 9828). O material em suspensão foi identificado por difratometria de raios X.

3. Resultados e discussão

Em comum todos os pontos apresentaram caulinita, gibbsita e quartzo. Em termos litológicos, a ação do intemperismo sobre o monzogranito resulta na ocorrência de mica, microclina, caulinita e gibbsita, enquanto a bacia hidrográfica que drena a unidade de migmatitos apresenta somente quartzo, caulinita e gibbsita (Figura 1). Geomorfologicamente, este último litotipo é caracterizado pelas áreas mais rebaixadas da paisagem (SILVEIRA e RAMOS, 2007), reforçando a idéia de disponibilizar para a fase em suspensão minerais mais estáveis. Nas áreas que drenam os gnaisses, a mica é incipiente e os minerais caulinita, gibbsita e quartzo têm maior expressividade. Existe também um gradiente para a mineralogia do material em suspensão ao longo do canal principal com a presença de mais minerais primários pouco estáveis (mica e microclina) na cabeçeira e nos afluentes, enquanto na foz a mineralogia é dominada por minerais secundários (illita, caulinita e gibbsita) e quartzo. A presença de microclina no afluente que drena o aterro sanitário foi associada a presença de grande quantidade de material rochoso/solo disponível

para a erosão no corte da encosta e no aterro das células de lixo. Os pontos situados mais a montante na bacia de drenagem e os afluentes apresentaram picos bem definidos indicando minerais mais bem cristalizados, ao contrário dos pontos do canal principal sobre influência de muita matéria orgânica de esgoto que prejudicou o sinal do difratograma.

Os resultados hidrogeoquímicos quando plotados no diagrama de estabilidade de silicatos (Figura 2) estão preferencialmente no campo da caulinita (exceto a amostra que drena o aterro e confirma a mineralogia do material em suspensão).

A sílica é um dos elementos mais abundantes na composição química do rio Paquequer, (concentração média de 6,84 mg/L) e o alumínio ocorre em quantidades menores que 50 µg/L apresentando concentrações dependentes do pH e indicando que está preferencialmente na fase sólida (gibbsita). Ambos os elementos têm origem única de intemperismo. A hidrogeoquímica e a mineralogia em suspensão caracterizam processos de monossialitização a alitização na área, coerentes com um clima tropical e de curta estação seca.

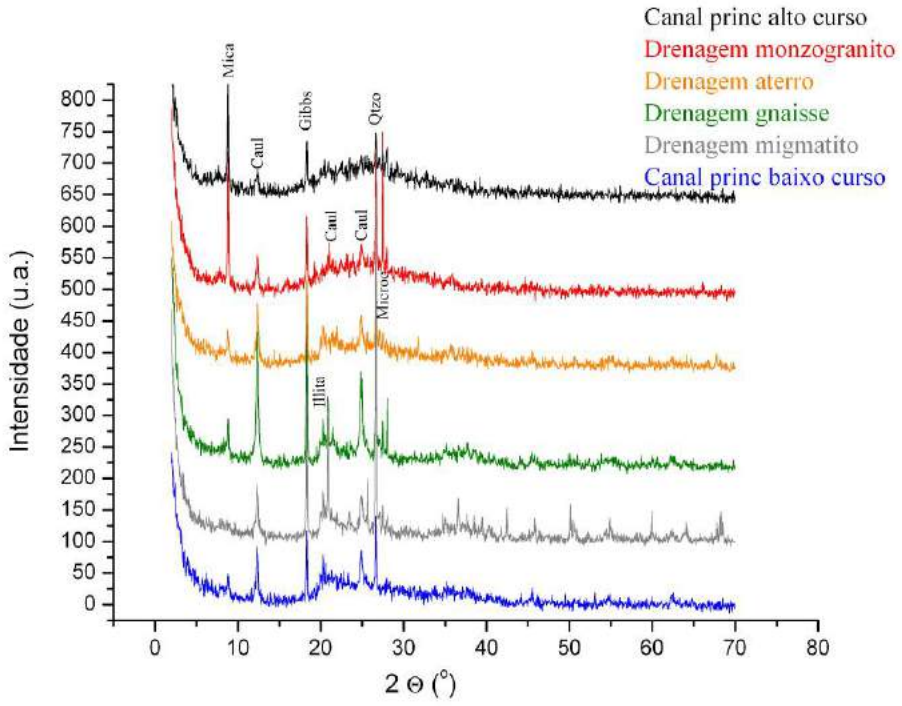


Figura 1: Difratograma do material em suspensão do canal principal e principais afluentes.

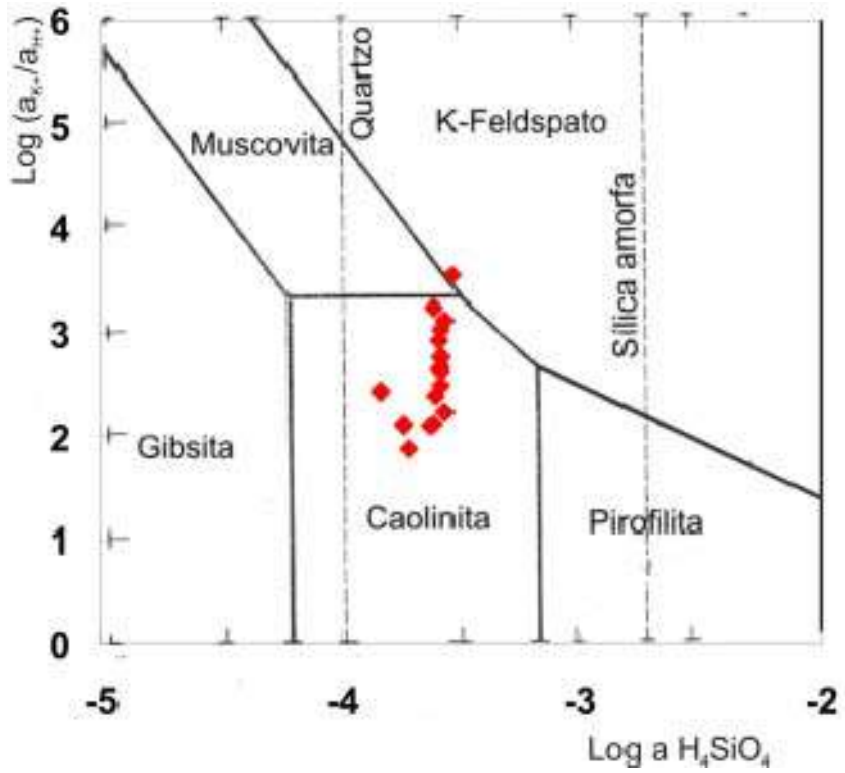


Figura 2: Condições de equilíbrio na fase dissolvida.

4. Referências bibliográficas

GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: GOULD, R. F. **Advances in chemistry series**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1967. Cap. 67, p. 222-242.

GIBBS, R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, v. 170, p. 1088-1090, 1970.

HORBE, A. M.& SANTOS, A. G. Chemical composition of black-watered rivers in the western Amazon region (Brazil). *Journal of the Brazilian chemical society*, v. 20, n. 6, p. 1119-1126, 2009.

LESACK, L.F.W. 1993. Export of nutrients and major ionic solutes from a rain forest catchment in the central Amazon basin. *Water Resources Research* 29 (3): 743-758.

SILVEIRA, C. S.; RAMOS, J. A. S. Análise espacial com SIG de parâmetros ambientais e comportamento hidrológico (chuva-vazão) de umabacia de drenagem montanhosa na serra dos órgãos:bacia do paquequer, município de Teresópolis, RJ. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, p. 23-34, 2007.

SILVEIRA, C.S. & RODRIGUES, J.C., 2009 Resposta hidrológica e erosiva (sedimentos em suspensão) na bacia do rio Paquequer, Teresópolis, RJ- vale do rio Paraíba do Sul IN: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, **18**, Campo Grande CD ROM

WHITE,A.F.; BLUM,A.E. SCHULZ,M.S. VIVIT, D.V. STONESTROM, D.A.; LARSEN,M.; MURPHY, S.F.; EBERL, D. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 2, pp. 209–226, 1998

Espacialização das concentrações de goethita e hematita em Espodossolos na Alta Bacia do Rio Negro obtidas por Espectroscopia por Reflectância Difusa

Osvaldo J. R. PEREIRA[1], Célia R. MONTES[2], Yves LUCAS[3], Adolpho J. MELFI[4]

1– Universidade de São Paulo (USP)-CENA-NUPEGEL – ojrpereira@usp.br; 2– USP-CENA-NUPEGEL – crmlauar@usp.br; 3– Université du Sud Toulon-Var -NUPEGEL - lucas@univ-tln.fr 4– USP-ESALQ-NUPEGEL – ajmelfi@usp.br

Resumo
Foram elaborados quatro mapas de distribuição da concentração de goethita e hematita, obtidos a partir da análise das bandas de absorção entre 415 e 445nm (goethita, *single-electron transition*), e 535 e 580nm (hematita, e*letronic pair transition*), respectivamente, em amostras de solos de uma área localizada na alta bacia do Rio Negro próximo ao município de São Gabriel da Cachoeira - AM. Os mapas foram elaborados para os primeiros 100 cm de solo seguindo-se duas metodologias: medida da amplitude das bandas de absorção da goethita e da hematida e posterior quantificação para obtenção do conteúdo destes minerais em gkg^{-1} e através da geração de índices qualitativos de acordo com a amplitude dos sinais de absorção dos minerais. Ambos os dados (qualitativos e quantitativos) foram espacializados por krigagem ordinária. Constatou-se grande randomicidade dos dados e baixa concentração de hematita e goethita. Os mapas elaborados com base em índices qualitativos foram mais eficazes na predição da distribuição destes minerais e se adequaram melhor aos modelos de ajuste adotados na krigagem ordinária.

Palavras chave: Reflectância difusa, krigagem, goethita e hematita

Abstract
Four maps of the concentration of hematite and goethite were made interpreting the amplitude of absorption bands of goethite (415nm to 445nm, single-electron transition) and hematite (535nm to 580nm, eletronic pair transition). The study area is located in the upper Rio Negro Basin near São Gabriel da Cachoeira city in Amazonas State, Brazil. The maps were made using samples collected in a superficial soil parcel (100 cm depth) based on two different methodologies: measuring goethite and hematite absorption peaks range and posterior peak measuring giving the content of the Fe oxides (gkg^{-1}). An alternative methodology was applied based in the same peaks but adopting a qualitative approach. Both methods allowed the generation of values that were spatialized through ordinary krigging. An expressive randomness was observed along with a low concentration of both hematite and goethite. The maps that were made based in the qualitative indexes were more effective to predict hematite and goethite contents than the quantitative maps, fitting adequately to models adopted in the ordinary krigging.

Keywords: Diffuse reflectance, krigging, goethite and hematite.

1. Introdução.

A região da Alta Bacia do Rio Negro é marcada pelo elevado regime pluviométrico, sem grande variabilidade sazonal e pela ocorrência de um relevo suave dominado por colinas aplainadas e pediplanos cortados por uma rede de drenagem pouco entalhada e altamente espaçada. Tais peculiaridades sustentam formações vegetais diversificadas, sob uma cobertura pedológica dominada por solos submetidos a condições de hidromorfia que permitem o desenvolvimento de grandes extensões de Espodossolos (Dubroeucq; Volkoff**,** 1999). As condições de hidromorfia, com evolução contínua da cobertura pedológica, permitem a dissolução e carreamento de parte dos óxidos e oxihidróxidos de ferro dos

horizontes superficiais dos Espodossolos, que são transportados em solução para o lençol freático e posteriormente para as águas pretas da rede de drenagem desta região. Nesse sentido a coloração do solo é um importante indicador do processo de evolução da cobertura pedológica o que evidencia a necessidade da compreensão mais detalhada da distribuição lateral e vertical destes óxidos e oxihidróxidos.

Scheinost *et al.,* 1998, realizaram estudos voltados à quantificação do conteúdo de óxidos de Fe em vários tipos de solo utilizando técnicas indiretas de medição com base no comportamento espectral do solo no espectro da luz visível e identificaram as bandas de absorção características para a goethita (415nm a 445nm - (^4E; $^4A_1$) ← $^6A_1$,), *single-electron transition - SET*)) e para a hematita ((535nm a 580nm, ($^4T_1$+$^4T_1$) ← ($^6A_1$+$^6A_1$), e*lectronic pair transition* - ETP*))*. O estudo da amplitude destas bandas permite a quantificação indireta destes minerais de forma rápida e com grande sensibilidade. Nesse sentido esse trabalho teve como objetivo central quantificar e mapear a concentração de hematita e goethita em um setor da alta bacia do Rio Negro.

2. Materiais e Métodos

A área de estudos está situada na margem esquerda do Rio Negro, entre as coordenadas geográficas 0°6‘24,5” S e 66°54‘19,3” W. Nesta zona foi elaborada uma grade regular de 50 x 50 m onde foram coletadas, através de sondagens manuais, amostras nas profundidades de 0 a 20, 20 a 40, 40 a 60 e 80 a 100cm, para as análises por espectroscopia por reflectância difusa.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Varian, Cary 5 (UV-VIS-NIR), com esfera integradora de 110mm revestida com Halon (Labsphere, Inc., USA), pertencente ao NUPEGEL (Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera). Os espectros foram obtidos no intervalo de 350 a 840 nm, com incrementos de 0,1 nm. A reflectância foi transformada na função de reemissão de Kubelka Munk [$f(R) = (1 – R)^2 / 2 R$]. Das curvas obtidas foi calculada a segunda derivada (Malengreau *et al.,* 1996), que foi a seguir suavizada usando o ajuste *cubic spline*. Os óxidos e oxihidróxidos de Fe foram identificados a partir da posição das bandas de absorção características (Scheinost *et al.,* 1998) determinadas nas curvas da segunda derivada após suavização. A identificação da goethita foi obitida por meio da banda de absorção entre 415 e 445nm (*SET*) e da hematita entre 535 e 580nm (*EPT*). A amplitude destas bandas foi mensurada para cada amostra, permitindo a quantificação das concentrações de hematita e goethita em gkg^{-1}, de acordo com metodologia descrita por Scheinost *et al.* (1998).

O conteúdo de hematita e goethita foi espacializado a partir de interpolação por krigagem ordinária, mediante análise geoestatística dos dados. A krigagem foi realizada no SIG (Sistema de Informações Geográficas) ArcGis®. A krigagem foi aplicada para a média

da quantidade de hematita e goethita considerando-se os primeiros 100 centímetros de solo e também para os índices qualitativos (0 a 5) destes minerais. Ao final, foram elaborados os mapas qualitativos e quantitativos para a goethita e hematita.

3. Resultados e Discussões

A quantidade de hematita e de goethita, foi consideravelmente baixa para todas as amostras analisadas, não ultrapassando 7gkg^{-1} em nenhum dos pontos de amostragem, sendo o conteúdo de goethita ligeiramente superior ao de hematita, o que pode ser indicativo dos processos de hidromorfia atuantes no avanço dos Espodossolos sobre os Latossolos sobrejacentes (Bueno, 2009; Montes *et al.,* 2007; 2011). Pontos com maior concentração de óxidos de ferro estão distribuídos de forma aleatória.

Nos semivariogramas verificou-se a baixa correlação espacial devido à existência esparsa de pontos com pequenas quantidades de óxidos e oxihidróxidos de Fe em torno de zonas com valores nulos. Sendo assim modelos ajustados à semivariogramas que resultaram em valores preditos, com coeficiente de correlação linear (R^2) menor que 0,5, não possibilitaram a aplicação de interpolação por krigagem, para os dados quantitativos. Buscando atenuar a aleatoriedade dos dados, foram elaborados mapas qualitativos para a goethita e hematita, através da adoção de um índice que varia de 0 a 5 de acordo com a amplitude da banda de absorção de ambos minerais (Figura 1). Constatou-se melhor adequação aos modelos gaussiano e esférico para os dados quantitativos e qualitativos, respectivamente. O efeito pepita representou, para a krigagem dos dados qualitativos, 11% do patamar ao passo que ultrapassou 35% para os dados quantitativos, o que indica baixa dependência espacial deste último (Chig *et al.,* 2008). A maior correlação espacial dos dados qualitativos é atribuída a adequação das diferentes quantidades de hematita e goethita em índices que variam de 0 a 5, diminuindo o efeito do coeficiente de variação dos dados.

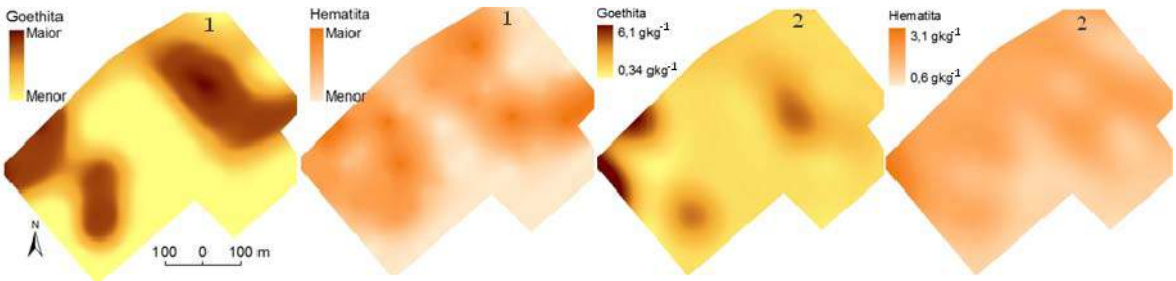


Figura1: (1) Mapas qualitativos com R^2 maior que 0,65; (2) Mapas quantitativos com R^2 menor que 0,50.

Dois fatores centrais foram associados à alta randomicidade na quantidade de hematita e goethita para as zonas de Espodossolos Humilúvicos analisadas: (i). frenquência

de micro formas de relevo (Mafra, 2000; Ishida 2010; Montes *et al.,* 2007; 2011), que provocaram grande variabilidade lateral na concentração dos óxidos e oxihidróxido de Fe; (ii). flutuação sazonal do lençol freático, principalmente nas regiões de Espodossolos Humilúvicos bem drenados (Montes *et al.,* 2011), que permite a mobilização dos óxidos e oxihidróxido de Fe em condições de hidromorfia e posterior reoxidação em ambiente oxidante. Tal randomicidade não permitiu o mapeamento da quantidade de óxidos e oxihidróxido de Fe, porém, a aplicação de índices qualitativos satisfez as condições de ergodicidade, estacionariedade e de hipótese intrínseca para a krigagem ordinária, resultando em mapas mais próximos da realidade regional observada na área.

4. Conclusões

Conclui-se que é baixa a correlação espacial para hematita e goethita em regiões de Espodossolo Humilúvico da bacia do Rio Negro, sendo também inexpressiva a quantidade de tais minerais neste solo. Entretanto, esta quantidade não pode ser negligenciada devido à correlação com os processos de evolução pedogenética na alta Bacia do Rio Negro. Neste sentido ressalta-se a eficácia do mapeamento qualitativo destes minerais, com base em krigagem ordinária, permitindo evidenciar lateralmente suas zonas de maior ocorrência na paisagem.

5. Referências

BRAVARD, S. & RIGHI D. Geochemical differences in an oxisol-spodosol toposéquence of Amazonia, Brazil. Geoderma, Poitiers Cèdex,Vol. 44, p. 29-42, 1989.

BUENO, G. T. Appauvrissement et podzolisation des latérites du bassin du Rio Negro et genèse des Podzols dans le haut bassin amazonien. 193 f. Tese (Doutorado) - Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Paris, 2009.

CHIG, L. A., COUTO E. D., FILHOJ. P. N., RODRIGUES, L. C., JOHNSON M. C., WEBER, O. L. S. Distribuição espacial da granulometria, cor e carbono orgânico do solo ao longo de um transecto em microbacias na Amazônia meridional. Acta Amazônica, v. 38, n. 4, p. 715 - 722, 2008.

ISHIDA. D. A. Caracterização e Gênese de Solos e Depósitos de Caulim Associado, São Gabriel da Cachoeira - AM. 170 f. Tese (doutorado), Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, São Paulo – SP, 2010.

MAFRA, A. L. Organização e pedogênese de um sistema latossolo-podzol na região do alto rio Negro, Amazonas. 2000. 161 p. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2000.

MALENGREAU, N.; BEDIDI, A.; MULLER, J. P.; HERBILLON, A. J. Spectroscopic con-trol of iron oxide dissolution in two ferralitic soils. European Journal of Soil Science, v. 47, n. 1, p. 13-20, 1996.

MONTES C.R., LUCAS Y., MELFI A.J., ISHIDA D.A.. Systèmes sols ferrallitiques–podzols et genèse des kaolins / Ferralsols–podzols soil systems and kaolin Genesis. C. R. Geosciences, Vol. 339, p. 50-56, 2007.

MONTES, R.; LUCAS, Y.; PEREIRA, O. J. R.; ACHARD, R.; GRIMALDI, M.; MELFI, A. J. Deep plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. Biogeosciences, V. 8, p. 113 - 120, 2011.

SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V. &TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. Clays Clay Miner., v. 46, p. 528-536, 1998.

Caracterização cristalográfica de caulinitas em sistema Latossolo-Espodossolo de São Gabriel da Cachoeira – AM

Débora A. ISHIDA[1], Célia R. MONTES[2], Antonio Carlos VIEIRA-COELHO[3], Adolpho J. MELFI[4], Yves LUCAS[5]

1– Universidade de São Paulo (USP)-CENA-NUPEGEL – deboraishida@usp.br; 2– USP-CENA-NUPEGEL – crmlauar@usp.br; 3– USP-EP-NUPEGEL – acvcoelh@usp.br; 4– USP-ESALQ-NUPEGEL – ajmelfi@usp.br; 5 – Universidade de Toulon -NUPEGEL - lucas@univ-tln.fr

Resumo:
A ordem estrutural de caulinitas tem grande importância nos estudos genéticos, além de ser um parâmetro altamente relevante à aplicação industrial do caulim. O objetivo deste trabalho foi avaliar a ordem estrutural de caulinitas, a partir da aplicação de índices de cristalinidade, num sistema de transformação Latossolo-Espodossolo ao longo de uma topossequência. Os resultados para as caulinitas do Espodossolo apresentaram-se inconsistentes, o mesmo não se verificando para aqueles do Latossolo. A inconsistência e a baixa correlação estão relacionadas às condições pedogenéticas agressivas no sistema. Sob tais condições de formação, a utilização dos indicies para avaliação da ordem estrutural de caulinitas não seria recomendado. No Latossolo a consistência e a alta correlação dos resultados indicam que as condições pedogenéticas menos agressivas não impõem restrições à utilização dos métodos usuais para avaliação da ordem estrutural.

Palavras chave: sistema Latossolo-Espodossolo, caulim da Amazônia, ordem estrutural da caulinita.

Abstract:
The structural order of kaolinite is of the great importance in genetic studies; moreover it is a parameter highly relevant to the industrial application of kaolin. The aim of this study was to evaluate the structural order of kaolinite, from the application of crystalline index, in a transforming system Oxisols-Spodosols along a top sequence. The results for the kaolinites of Spodosol presented themselves inconsistent, the same had not occurred for those of the Oxisol. The inconsistency and low correlation are related to aggressive pedogenetic conditions at the system. Under such formation conditions, the use of index to evaluate the structural order of kaolinite would not be recommended. In the Oxisol consistency and high correlation results indicate that less aggressive terms pedogenetic not impose restrictions the use of conventional methods for evaluation of structural order.

Keywords: system Oxisol-Spodosol, Amazon kaolin, structural order in kaolinite.

1. Introdução

A ordem estrutural da caulinita tem grande importância nos estudos genéticos, além de ser um parâmetro altamente relevante à aplicação industrial do caulim. Encontram-se, comumente na literatura, trabalhos relacionados ao ordenamento estrutural de caulinitas presentes em amostras de solos coletadas em perfis isolados ou em ocorrências individuais de caulim (VARAJÃO; GILKES; HART, 2001; VIEIRA-COELHO; SOUZA SANTOS, 2001; MONTES et al., 2002; APARICIO; GALÁN; FERRELL, 2006). Entretanto, são raros os trabalhos desenvolvidos a partir de amostras coletadas no contexto da topossequência, onde a dinâmica lateral e vertical condiciona a evolução dos minerais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a ordem estrutural, a partir da aplicação de índices de cristalinidade, de caulinitas presentes em dois perfis de solos, desenvolvidos a partir de rochas do embasamento cristalino, representativos de um sistema de transformação Latossolo-Espodossolo ao longo de uma topossequência no município de São Gabriel da Cachoeira –

AM (0^o6'24,5''S e 66º54'19,3''W). Os perfis selecionados, P1-Espodossolo e P2-Latossolo Amarelo, localizam-se, respectivamente, no segmento superior e médio da vertente.

2. Materiais e métodos

Preparo de amostra: Os estudos foram realizados em amostras da fração argila, após a remoção da matéria orgânica. *Difração de raios-X:* O difratômetro Philips PW 1877 foi operado em potencial de 40 kV, corrente de 40 mA, com uso de monocromador e fonte de Cu (radiação Kα, λ=1,54186 Å). A varredura foi realizada com passo de 0,02° (2θ) e tempo de acumulação de 10s por passo. Os difratogramas foram obtidos nos intervalos de 8° a 16°, 18° a 26° e 31° a 44° (2θ). *Métodos utilizados para avaliação do grau de ordem estrutural:* a) Hinckley (IH, HINCKLEY, 1962), b) R2-Lièтard (R2, CASES et al., 1982), c) Amigó (L001, AMIGÓ et al., 1994), d) Stoch (IK, GALÁN et al., 1994), e) Hughes-Brown (IGB, HUGHES; BROWN, 1979), f) Aparicio-Galán-Ferrell (IAGF, APARICIO; GALÁN; FERRELL, 2006), g) Plançon-Zacharie (IPZ, PLANÇON; ZACHARIE, 1990). *Tratamento dos dados:* Os programas Winfit e Winplotr foram usados para obter os dados necessários ao cálculo dos índices. A comparação entre os diferentes índices foi feita empregando-se o teste de Tukey (1 e 5%).

3. Resultados e Discussão

Era esperado que o emprego dos diferentes índices de cristalinidade fosse eficaz para diferenciar as populações de caulinita observadas nos perfis. No entanto, verifica-se pelas Figuras 1 e 2 que somente no perfil P2-Latossolo isto é observado. Comparando os resultados dos índices que medem o mesmo tipo de defeito estrutural da caulinita (por exemplo, IH, IAGF IK) presente no perfil P1-Espodossolo, os resultados mostram que um mesmo horizonte apresenta média e baixa ordem estrutural. O perfil P2-Latossolo não apresenta esta incoerência nos resultados. Esses resultados foram também evidenciados por baixas e altas correlações lineares obtidas, respectivamente, nos perfis P1 e P2.

No P1-Espodossolo os baixos percentuais da fase bem ordenada (% ldp) (Figura 1g) indicam que as caulinitas tem sofrido desestabilização e dissolução em razão das soluções extremamente ácidas (pH 3,6 - 3,9 e carbono orgânico dissolvido - COD 15 - 40 mgL^{-1}), provenientes dos horizontes A1, A2, E1, E2, Bh e Bhs (ISHIDA, 2010), que percolam o perfil. Simultaneamente tem ocorrido a neoformação de caulinita com baixo ordenamento estrutural. Lateralmente, do perfil P1-Espodossolo ao P2-Latossolo, há diminuição da acidez das soluções dos fluxos laterais e, consequentemente, como há menor desestabilização da caulinita e substituição por caulinitas neoformadas, observa-se um maior valor da %ldp no perfil P2 (Figura 2g).

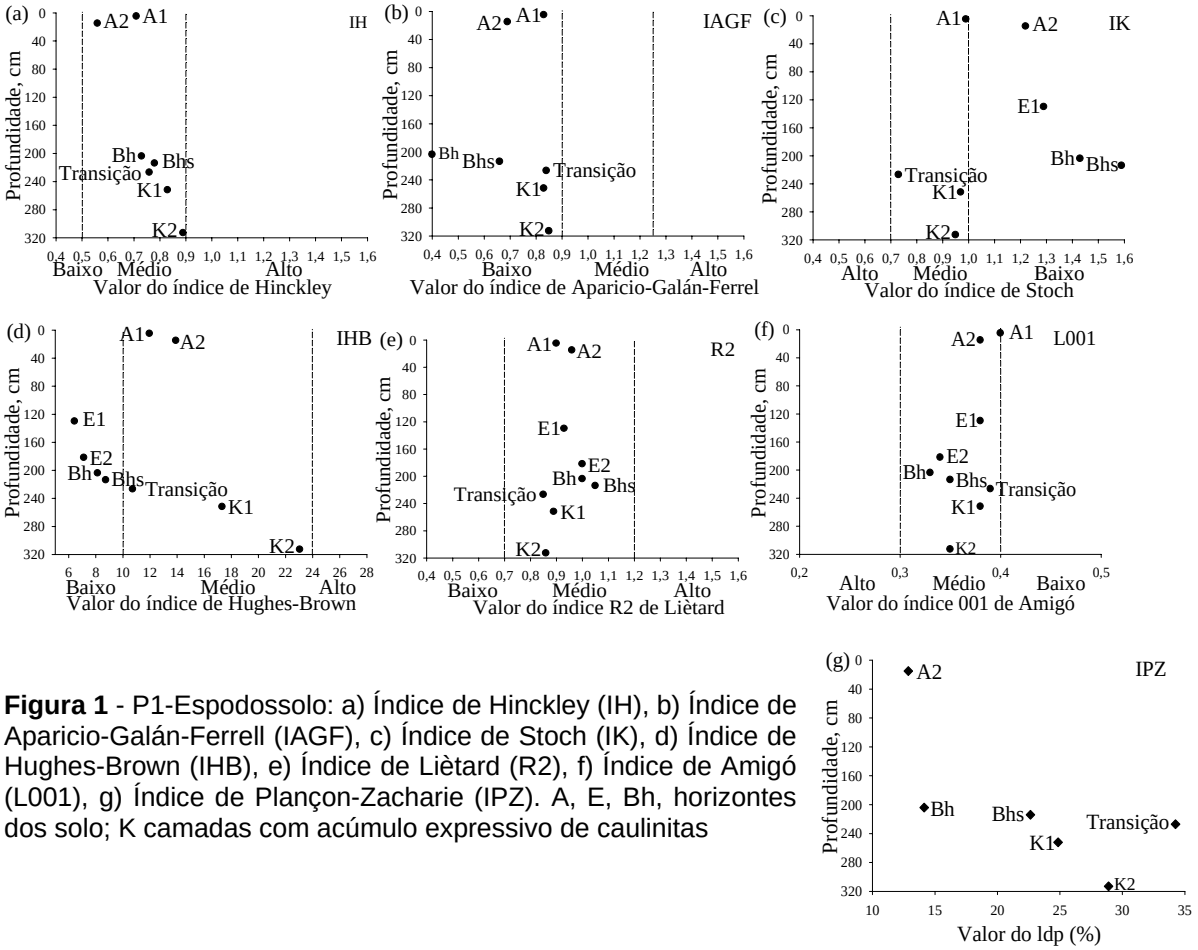


Figura 1 - P1-Espodossolo: a) Índice de Hinckley (IH), b) Índice de Aparicio-Galán-Ferrell (IAGF), c) Índice de Stoch (IK), d) Índice de Hughes-Brown (IHB), e) Índice de Lièrtard (R2), f) Índice de Amigó (L001), g) Índice de Plançon-Zacharie (IPZ). A, E, Bh, horizontes dos solo; K camadas com acúmulo expressivo de caulinitas

4. Conclusões

A inconsistência e a baixa correlação dos resultados observadas no P1-Espodossolo estão relacionadas às condições pedogenéticas presentes no sistema. Estas condições poderiam levar a geração de diferentes populações de caulinitas com grau de ordenamento estrutural distinto, de tal forma que os índices utilizados não teriam sensibilidade para individualizá-las. Não é excluída a possibilidade que condições pedogenéticas mais agressivas imprimam defeitos estruturais às caulinitas que os índices de cristalinidade utilizados não são capazes de identificar. No P2-Latossolo a consistência e a alta correlação dos resultados indicam que as condições pedogenéticas menos agressivas não impõem restrições à utilização dos métodos usuais para avaliação da ordem estrutural.

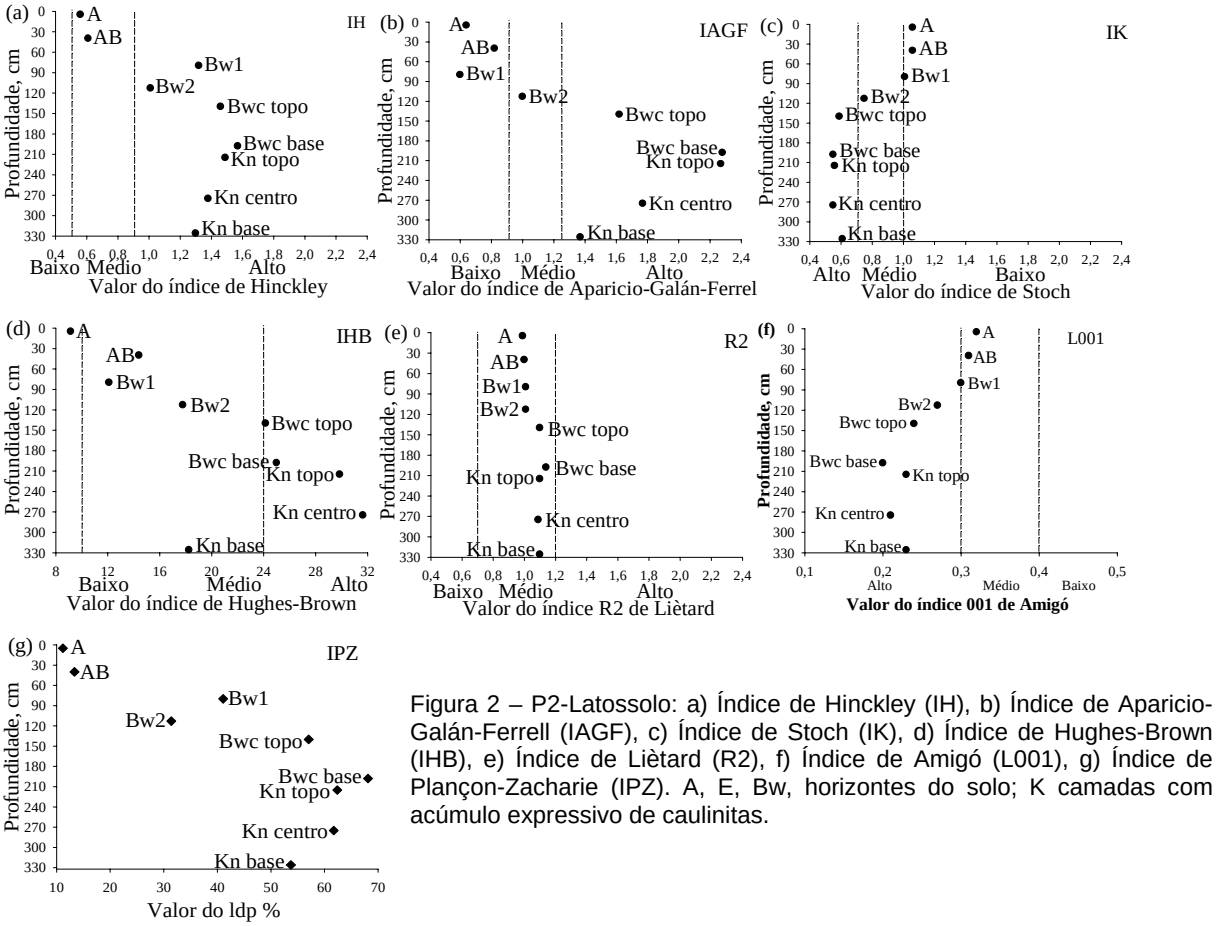


Figura 2 – P2-Latossolo: a) Índice de Hinckley (IH), b) Índice de Aparicio-Galán-Ferrell (IAGF), c) Índice de Stoch (IK), d) Índice de Hughes-Brown (IHB), e) Índice de Lièrtard (R2), f) Índice de Amigó (L001), g) Índice de Plançon-Zacharie (IPZ). A, E, Bw, horizontes do solo; K camadas com acúmulo expressivo de caulinitas.

5. Referências

Amigó, J.M.; Batida, J.; Sanz, A.; Signes, M.; Serrano, J. Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). Applied Clay Science, v. 9, p. 51-69, 1994.

Aparicio, P.; Galan, E.; Ferrell, R.E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. Clay Minerals, v. 41, n. 4, p. 811-817, 2006.

Cases, J.M.; Lietard, O.; Yvon, J.; Delon, J.F. Étude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles des kaolinites désordonnées. Bulletin Minéralogie, v. 105, p. 439-455, 1982.

Galán, E.; Aparicio, P.; Gonzáles, I; La Iglesia, A. Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determinated by XRD. Geologica Carpathica Clays, Bratislava, v. 3, p. 59-75, 1994.

HINCKLEY, D.N. Variability in cristallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays and Clay Minerals, Washington, v. 11, p. 229-235, 1962.

HUGHES, JC; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. Journal Soil Science, v. 30, p. 557-563, 1979.

Ishida, D.A. *Caracterização e gênese de solos e de depósito de caulim associado, São Gabriel da Cachoeira - AM*. 2010. 192 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, 2010.

MONTES, C.R.; MELFI, A.J.; CARVALHO, A.; VIEIRA-COELHO, A.C.; FORMOSO, M.L.L. Genesis, mineralogy and geochemistry of kaolin deposits of the Jari River, Amapá State, Brazil. Clays and Clay Minerals, v. 50, n. 4, p. 494-503, 2002.

PLAÇON, A.; ZACHARIE, C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. Clay Minerals, S.l., v. 25, p. 249-260, 1990.

Vieira-Coelho, A.C.; Souza Santos, P. Study of the structural order degree of Brazilian kaolinites by X-ray diffraction. Proceedings of the International Clay Conference. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 347-354.

Varajão, A.F.D.C.; Gilkes, R.J.; Hart, R.D. The relationships between kaolinite crystal properties and the origin of materials for a brazilian kaolin deposit. *Clays and Clay Minerals*, S.l., v. 49, p. 44-59, 2001.

Comportamento do ferro num sistema de solo Laterítico-Podzol na Alta Bacia do Rio Preto-Espinhaço Meridional - MG

Cristiane Regina MICHELON[1], Nadia Regina do NASCIMENTO[1], Alisson Duarte DINIZ[1], Aline de AQUINO[1], Rafael Marques dos SANTOS[1]

1- Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Rio Claro-SP cristianemichelon@yahoo.com.br, nascimr@rc.unesp.br; alissondiniz@yahoo.com.br; lineaquino@yahoo.com.br, geografia.rafael@gmail.com

Resumo
Esse estudo objetivou avaliar o comportamento do ferro num sistema de solo Laterítico-Podzol. Para tal utilizou-se a função transporte, cujos cálculos demonstraram os ganhos e perdas do ferro em 4 perfis de solo. Os resultados mostraram que nos perfis lateríticos (TR2) o acúmulo de matéria orgânica observado em alguns horizontes pode estar possibilitando a formação de complexos organo-metálicos que se acumulam nos horizontes menos porosos. Nos perfis TR6 e TR9, o comportamento do ferro é comandado por dois processos: o sistema de alteração podzolizante permite a sua redistribuição no perfil, enquanto o sistema hidromórfico e a transformação mineralógica respondem pela depleção do elemento.

Palavras-chave: Ferro, matéria orgânica, complexação

Abstract
This study aimed to evaluate the behavior of iron of a system Podzol-Lateritic soil. To this end we used the transport function, whose calculations showed gains and losses of iron in 4 soil profiles. The results showed that in lateritic profiles (TR2) the accumulation of organic matter observed in some horizons may be allowing the formation of organo-metallic complexes that accumulate in horizons less porous. In profiles TR6 and TR9, the behavior of iron is controlled by two processes: the system alteration podzolizante allows its redistribution in the profile, while system hydromorphic and mineralogical transformation respond for the depletion of the element.
Palavras chaves: ferro, matéria orgânica, complexação

Keywords: Iron, organic matter, complexation

1- Introdução

As condições climáticas do meio tropical úmido e as condições do meio geoquímico (drenagem livre ou parcialmente livre, pH moderadamente ácido) conduzem a via de alteração hidrolítica, que caracteriza-se por forte dessilicatização dos minerais primários (MELFI & PEDRO, 1977). Nos meios abertos ocorre a solubilização total da sílica, permanecendo os elementos menos móveis (ferro e alumínio) que se precipitam, originando óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (goethita, hematita, gibsita). Nos meios parcialmente abertos, parte do Si pode neoformar com o Al argilominerais de baixa atividade (monossialitização). Nos ambientes comandados pela ácido-complexólise, conjugados pelo ambiente ácido (pH entre 3 e 5) e pela ação complexante dos ácidos orgânicos, há a mobilização do Fe, do Al e da matéria orgânica. Dessa forma objetivou-se o estudo do comportamento do Fe nesses ambientes, utilizando-se da função transporte em 4 perfis de solos representantes de um sistema laterítico-podzol.

2- Metodologia

Estudou-se uma topossequência de solos formada por dois sistemas de solos: lateríticos na montante e podzolizados na jusante. Os solos de montante são vermelho-amarelados e na jusante, fortemente impregnados por matéria orgânica em superfície e na base dos perfis. O estudo, realizado em topossequência, teve como base a Análise Estrutural dos Solos (BOULET et al., 1984). Os dados da análise química total foram obtidos por Fluorescência de Raios-X (FRX) no laboratório Actlabs, em Ancaster, Canadá. O conteúdo de matéria orgânica foi determinado pelo método de Walkley-Black, segundo o procedimento usado no Laboratório de solos da Universidade Federal de Viçosa. A mineralogia foi obtida por espectroscopia de infra-vermelho, com transformada de Fourrier (IRFT). O relativo ganho ou perda em ferro foi determinado pelo fator do balanço de massa, segundo CHADWICK et al., (1990). Utilizou-se o Zr como elemento invariante.

3- Resultados e discussões

Nos gráficos apresentados nas figuras 1 e 2 a linha tracejada representa o Zr, que é o fator 1 do balanço; os pontos que aparecem à direita de 1 indicam ganho do elemento considerado, e os da esquerda de 1, perda.

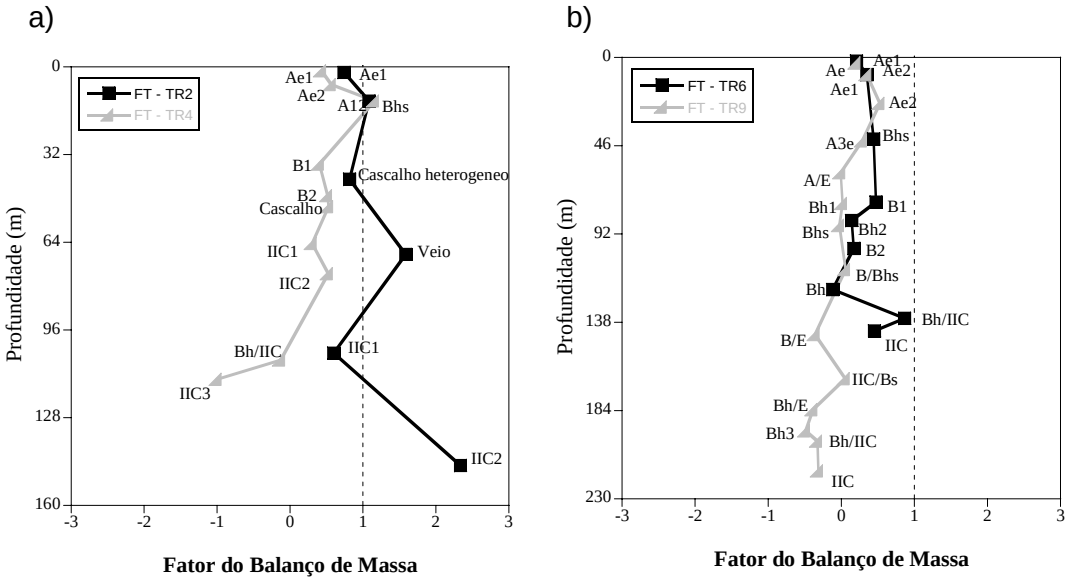


Figura 1: Balanço de massa para FE_2O_3, (a) TR2 e TR4 e (b) TR6 e TR9

A distribuição de Fe frente ao fator 1 mostra que há ganho em ferro, apenas em TR2 e TR4. Na TR2 correspondem aos horizontes A12, veio e IIC2, e em TR4 no horizonte Bhs. As análises mineralógicas demonstraram que a goethita, traços de hematita, caulinita e gibsita são os minerais presentes nesses horizontes, entretanto, apenas, a existência dos óxidos de Fe não explicam esse ganho, uma vez que nos demais horizontes desse solo eles também existem. A primeira acumulação de ferro está em A12, horizonte imediatamente abaixo de um Ae2, enquanto na base a acumulação ocorre no IIC2, imediatamente abaixo

do nível de cascalho, horizonte este, extremamente poroso e mais rico em matéria orgânica (MO) (figura 2a). A acumulação da MO, em horizontes não só superficiais, avança a idéia, que já em TR2, ela pode ser dissolvida e mobilizada, possibilitando a formação de complexos organo-metálicos que vão se acumular nos horizontes menos porosos. Embora a curva do balanço em TR4, apresente uma variação irregular denotando, valores mais altos intercalados por mais baixos, apenas um horizonte tem ganho de ferro, é o Bhs (figura 1a). Nesse se acumulam mais ferro e mais MO. Essa acumulação influência sobre a dissolução e mobilidade da MO, que pode complexar o ferro. Esse padrão segue o da distribuição de MO, como para TR2, há a associação entre maiores teores de MO e ferro (figura 2b). Entretanto, a base do perfil TR4, apresenta perda de ferro, o que não ocorre em TR2. Essa organização demonstra que de TR2 para a direção de TR4 os processos de dissolução e mobilidade da MO estão mais ativos. Os perfis TR6 e TR9 são, fortemente, depletados em ferro. As quantidades de MO nos horizontes dos dois perfis (figura 2c,d) são globalmente maiores do que em TR2 e em TR4, mas, como para estes perfis precedentes, nos horizontes onde os conteúdos de MO são altos, corresponde a maiores teores de Fe (figura 1b). Embora os dois perfis percam ferro, este concentra-se na parte do topo e decai na base dos perfis. A distribuição desse elemento em ambos os perfis, segue a dinâmica da podzolização. A depleção de ferro aumenta para a direção de jusante, de TR2 até TR9. Mas TR2 mantém ganho maior de ferro na base do perfil. Essa diferenciação entre TR2 e os demais perfis, revela fortemente uma mudança no sistema geoquímico. De fato, o sistema de alteração e pedogênese na montante (TR2), é oxidante, enquanto que indo em direção de jusante ele se torna hidromórfico, na base dos perfis. Existe mais ferro nos horizontes superiores de TR6 e TR9, do que nos horizontes da base desses mesmos perfis. Assim, pode-se afirmar que existe uma contraposição entre os horizontes da base e os do topo de TR6 e TR9, o que aponta para uma diferença no sistema de alteração e pedogênese entre o topo e a base de ambos os perfis. No topo o ambiente é oxidante. Isso não explica a perda de ferro do topo, enquanto a hidromorfia da base é responsável pela depleção deste elemento neste nível. As análises mineralógicas demonstraram que para TR6 e TR9 as goethitas tornam-se cada vez mais aluminosas para a direção do topo. E a sucessão de transformação de goethita em goethita aluminosa, a partir da dissolução das gibsitas, explicam a perda de ferro, também, nos horizontes superiores. Entretanto, a diferença de conteúdos entre base e topo sugere que a hidromorfia é mais eficiente para a remoção do ferro da base desses dois perfis. Assim conclui-se que o sistema de alteração podzolizante permite a redistribuição do ferro no perfil, enquanto o sistema hidromórfico e a transformação mineralógica respondem pela depleção do ferro.

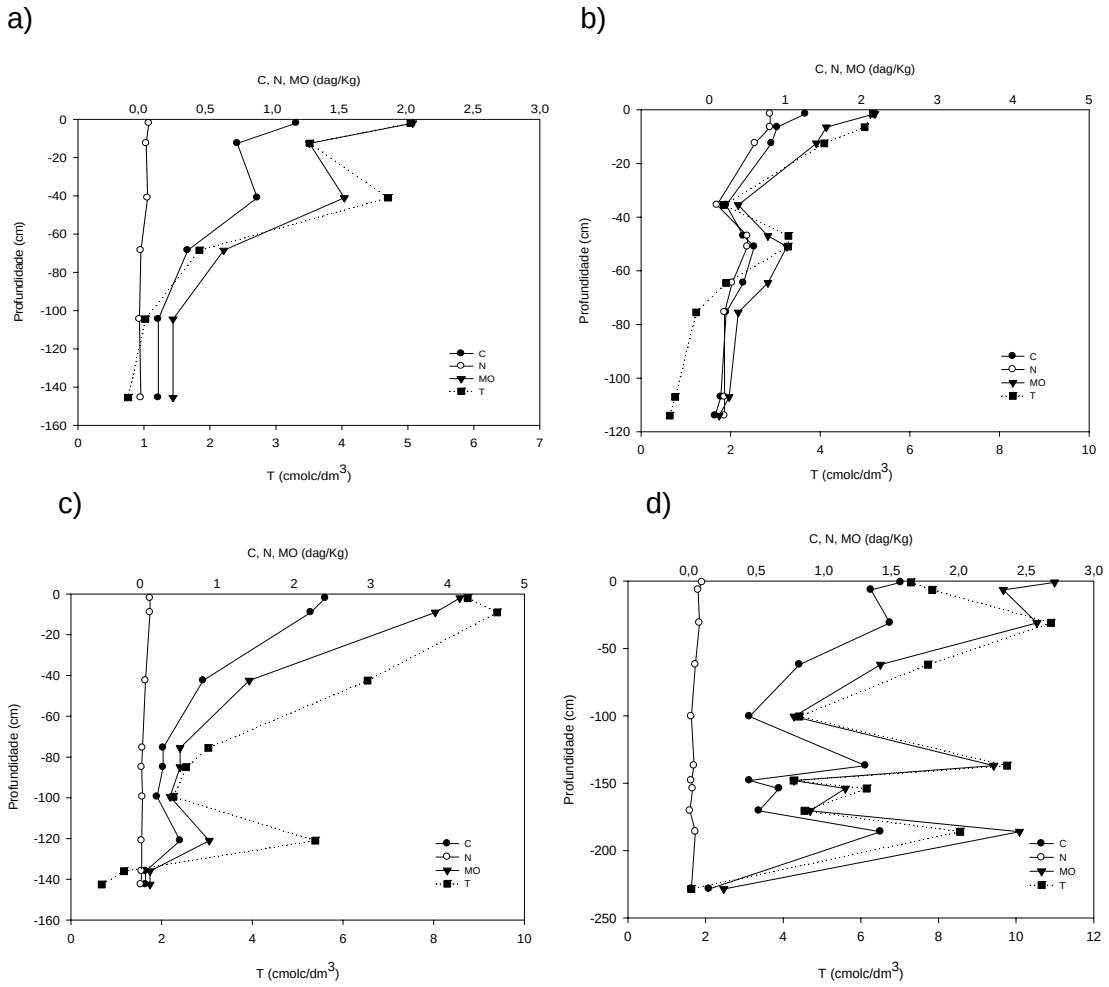


Figura 2: Distribuição de MO, C, N e T para (a)TR2, (b)TR4, (c)TR6 e (d)TR9

7- Conclusão

Os resultados mostraram que nos perfis lateríticos (TR2) o acúmulo de matéria orgânica observado em alguns horizontes pode estar possibilitando a formação de complexos organo-metálicos que se acumulam nos horizontes menos porosos. Nos perfis TR6 e TR9, o comportamento do ferro é comandado por dois processos: o sistema de alteração podzolizante permite a sua redistribuição no perfil, enquanto o sistema hidromórfico e a transformação mineralógica respondem pela depleção do elemento.

8- Referências Bibliográficas

BOULET, R.; CHAUVEL, R.; LUCAS Y. Les **systemes de transformation en pedologie. Livre Jubilaire du Cinquantenaire - Association Française pour l'Etude du Sol, Maugein - Lachaise, Malemort**; p. 167-179. 1984.

MELFI, A. J; PEDRO, G. Estudo Geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1: Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. **Revista Brasileira de Geociências**, v.7, p. 271-286, 1977.

CHADWICK, O.; BRIMHALL, G.; HENDRICKS, D. From a black to a grey box: a mass balance interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, v. 3, p. 369-390. 1990.

Mineralogia e Geoquímica do Perfil Laterito-bauxítico do Pólo Vera Cruz – Província Bauxitífera de Paragominas – NE do Estado do Pará.

Leonardo Coutinho OLIVEIRA; Rômulo Simões ANGÉLICA
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará - leocoutinho@ufpa.br; angelica@ufpa.br

Resumo
As bauxitas são os principais minérios de alumínio, formado pelo intenso intemperismo sobre diferentes tipos de rochas e muito comuns em regiões tropicais, como na Amazônia. Diferentes pesquisadores têm trabalhado neste assunto, cuja gênese, e complexa estruturação dos perfis, ainda é tema bastante controverso. No estado do Pará, a província bauxitífera de Paragominas é a mais recente região produtora, depois da região de Trombetas. Na estruturação dos perfis desta região, sobreposto ao horizonte principal de bauxita (BC – Bauxita Cristalizada), ocorre um horizonte denominado de Bauxita Nodular (BN). Este apresenta, proporcionalmente, elevado teor de caulinita, prejudicial ao processo metalúrgico de obtenção da alumina. Este trabalho tem como objetivo a caracterização mineralógica, química e petrográfica/textural de amostras de três perfis bauxíticos da região de Vera Cruz, Paragominas, com ênfase no entendimento da relação entre os horizontes BN e BC. No total, 30 amostras foram utilizadas para análises químicas, por Fluorescência de Raios-X e mineralógicas, por difração de Raios-X, e preparadas para petrografia. Os resultados revelaram uma alta concentração de caulinita e consequentemente alto teor de sílica reativa e baixos teores de alumina aproveitável. A mineralogia ainda conta com teores elevados de gibbsita (principal mineral-minério de Al), com diferentes "graus de cristalinidade", além de goethita (principalmente aluminosa), hematita, anatásio e quartzo, em diferentes proporções, dependendo do horizonte. Diferentes imagens e representações esquemáticas das texturas foram obtidas a fim de auxiliar o entendimento da formação e desenvolvimento dos perfis. O que se conclui; até agora, é a ineficiência dos horizontes BN e BNC para fins comerciais, levando-se em conta as necessidades atuais de mercado, além da diferença química e mineralógica entre os perfis revelando uma complexidade genética no desenvolvimento dos mesmos.
Palavras-chave: bauxita, intemperismo, lateritas, Paragominas, sílica reativa

Abstract
The bauxites are the main ore of aluminum, formed by intense lateritic weathering from different types of rocks, very common in tropical regions like the Amazon. Different works have been carried out on this subject, whose genesis and complex structure of the profiles is still a very controversial issue. In the Para state, the Paragominas Bauxite Province is the latest production region after the Trombetas region. In the profiles structure of this region, overlapping the main bauxite horizon (BC - Bauxite Crystallized), which is carved, there is a horizon called Nodule Bauxite (BN). This shows proportionally higher kaolinite, detrimental to the metallurgical process for extraction of aluminum / alumina. This work aims to characterize the mineralogy, chemistry and petrographic / textural samples from three profiles bauxitic region of Vera Cruz, Paragominas, with emphasis on understanding the relationship between the horizons BN, BNC and BC. In total, 30 samples were used to chemical analysis by X-ray Fluorescence and mineralogy by X-ray diffraction. The results revealed a high concentration of kaolinite and consequently high content of reactive silica and low alumina contents usable. The mineralogy also has high levels of gibbsite (main ore mineral-Al) with different "degrees of crystallinity, in addition to goethite (mainly aluminous), hematite, anatase and quartz in different proportions depending on horizon. Different images and schematic representations of the textures were obtained in order to help understand the formation and development of profiles. What can we conclude so far is the inefficiency of the horizons BN and BNC for commercial purposes, taking into account the current needs of the market, besides the difference between the chemical and mineralogical profiles revealing a genetic complexity in their development.
Keywords: bauxite, weathering, lateritic, Paragominas, reactive silica

1- Introdução

A Amazônia possui uma grande quantidade de depósitos minerais metálicos de classe mundial. Dentre eles destacam-se os depósitos lateríticos-bauxíticos ricos em

alumínio e ferro. As reservas de bauxita na região amazônica são da ordem de bilhões de toneladas, com destaque para as regiões de Trombetas, Paragominas e Almerim.

O grande interesse na província bauxitífera de Paragominas se deu, principalmente, pela grande extensão de seus depósitos, bem como pela relativa continuidade lateral, inserindo-se como importante polo mineral, com potencial metalúrgico aproveitável de 2000 Mt de bauxita, o que corresponde a aproximadamente a 60% das reservas brasileiras (Kotschoubey et al., 2005).

1- Localização

O Pólo Vera Cruz corresponde a um agrupamento de platôs bauxíticos (Figura 1), dentro do contexto da Província de Paragominas, e que antes da crise econômica de outubro de 2008, estava prestes a se tornar a segunda mina de bauxita da região.

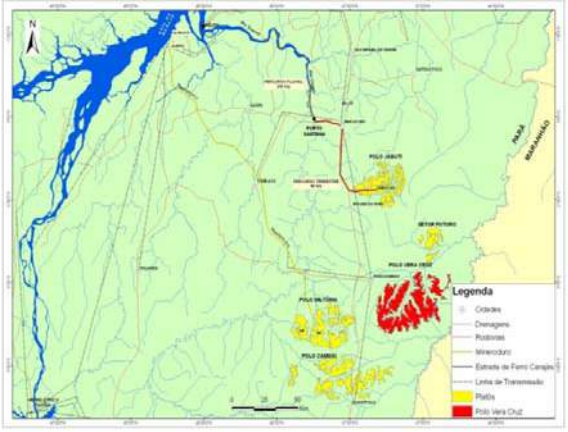


Figura 1: Localização do setor Vera Cruz na Provincia Bauxitífera de Paragominas. (Fonte: Relatório Interno da Vale).

2- Contexto Geológico

O Pólo Vera Cruz está localizado na borda leste da Bacia do Grajaú, e é resultado de processos supergênicos atuantes em arenitos e pelitos da Formação Itapecuru e da Formação Ipixuna do Cretáceo Médio-Superior (Kotschoubey et al., 2005). Os depósitos estendem-se por uma área de aproximadamente 750 km^2 com cotas que variam de 150 a 200 metros. É constituído de dois conjuntos de platôs alinhados nas direções NE-SW e NW-SE. O primeiro conjunto apresenta os platôs V1, V2 e V6, enquanto o segundo conjunto apresenta os platôs V3, V4, V5 e Gurupi Norte.

3- Objetivos

Caracterização textural, química e mineralógica do perfil laterítico-bauxítico da região de Paragominas (Pólo Vera Cruz), a fim de obter-se um melhor entendimento dos processos genéticos e das transformações físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento do perfil e gerar dados relevantes a possibilidade de exploração dos horizontes bauxíticos superiores.

4- Materiais e Métodos

Foram utilizadas 30 amostras de dois furos de sondagem e de uma trincheira cedidos pela empresa Vale, para a preparação das amostras para análise de Difração e Fluorescência de Raios-x, confecção de lâminas delgadas polidas para descrição petrográfica e para o imageamento por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo todas as análises executadas, repectivamente, no Laboratório de Caracterização Mineral e Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, ambos do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

5- Resultados Preliminares

Os resultados das análises de Difração de Raios-X revelaram uma mineralogia peculiar para cada horizonte dos perfis (Figura 2), sendo ela dominada por gibbsita, caulinita, hematita, goethita e anatásio, para os três furos.

As seguir segue a descrição mineralógica e química do furo FD2601, da base para o topo:

O horizonte Argila Variegada (ARV) representa a interface da rocha mãe com os demais horizontes de alteração. Nota-se a dominância de caulinita sobre a gibbsita, além de hematita em concentrações inferiores a 2%. O horizonte Bauxita Cristalizada-Bauxita Amorfa (BCBA) nota-se um aumento na concentração de gibbsita em relação à caulinita, modificando assim os parâmetros de alumina aproveitável e sílica reativa. Entretanto, os valores ainda mostram-se incompatíveis com as exigências da indústria. No horizonte Bauxita Cristalizada (BC) é o principal nível mineralizado, onde se encontram as maiores concentrações de gibbsita. As concentrações de Alumina aproveitável variam de 47 a 54% e Sílica reativa em torno de 2 a 7%, que chegam a atingir os valores aceitáveis de mercado. A mineralogia desse horizonte ainda apresenta caulinita, hematita, anatásio e quartzo. No horizonte Laterita Ferruginosa (LF) é onde se encontram as menores concentrações de gibbsita, e as maiores concentrações de hematita. Os teores de Al_2O_3 chegam a 30% e as concentrações de Fe_2O_3 chegam a 42%, além de baixos valores de caulinita e anatásio. No horizonte dito Bauxita Nodular Cristalizada (BNC) percebe-se um domínio de caulinita sobre a gibbsita, além de anatásio e hematita. No horizonte Bauxita Nodular (BN) nota-se a presença de caulinita como mineral principal, seguida de gibbsita e hematita, e como mineral traço o anatásio.

6- Conclusões

A partir do levantamento do problema enfocado no presente trabalho e os dados apresentados na figura 2 e tabela 1, pode-se concluir que:

- As bauxitas são rochas peculiares e não se encaixam em nenhum dos grandes grupos de rocha (ígneas, sedimentares e metamórficas), logo, torna-se importante e mesmo necessário a normatização proposta de um modelo petrográfico descritivo enfatizando texturas principais, características genéticas, microestruturas e etc, assim como ocorre para os demais grupos de rochas.
- Obtiveram-se os resultados de Difração de Raios-X de cada horizonte discriminando assim a sua mineralogia básica.
- Obtiveram-se os resultados químicos por Fluorescência de Raios-X de cada horizonte, resultados esses apresentados em termos de óxidos, com destaque para os resultados de alumina aproveitável e de sílica reativa, parâmetros importantes para a indústria.
- Diferenças substanciais nos resultados geoquímicos de um perfil para o outro, revelando complexidade genética no desenvolvimento dos perfis de um mesmo setor.
- Diferenças que definem se um perfil tem viabilidade econômica ou não.

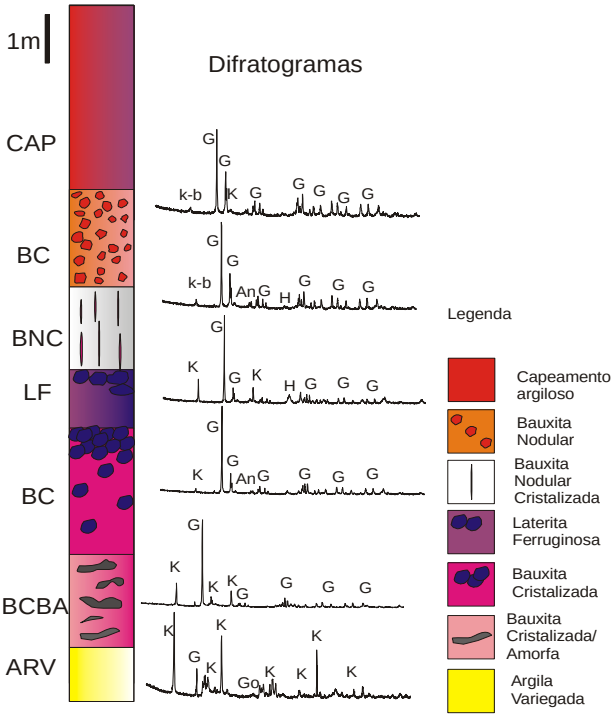


Figura 2: Perfil Esquemático do furo FD 2601, com os diferentes horizontes discriminados e os respectivos resultados de difração de Raios-X, onde: K= caulinita; G= gibbsita; H= hematita; Na= anatásio; k-b= pico k-beta; Go= goethita.

Tabela 1. Resultados comparativos de Fluorescência de Raios-X dos dados obtidos nas amostras dos diferentes horizontes do perfil bauxítico, tanto do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) da Faculdade de Geologia da UFPA quanto da VALE GEOSOL (cedido pela empresa VALE).

Verc-Fd2601		Lab. Fr-X UFPA/ VALE GEOSOL					
Amostras	**Horizonte**	**Al_2O_3 %**	**Fe_2O_3 %**	**SiO_2 %**	**TiO_2 %**	**Sílica Reativa**	**Alumina Aproveitável**
Fd2601-Am01	Bauxita Nodular	51,94/ 53,90	8,08/ 5,78	10,97/ 8,27	1,35/ 1,11	7,12	47,20
Fd2601-Am03	Bauxita Nodular Cristalizada	41,77/ 44,80	19,15/ 15,60	12,97/ 11,50	1,12/ 1,15	9,33	35,50
Fd2601-Am05	Laterita Ferruginosa	31,15/ 30,05	41,64/ 40,25	10,40/ 10,20	0,86/ 0,97	10,90	21,40
Fd2601-Am07	Bauxita Cristalizada	54,63/ 54,10	9,46/ 7,42	4,37/ 3,83	1,55/ 1,56	10,00	53,10
Fd2601-Am11	Bauxita Cristalizada/Amorfa	48,12/ 51,10	4,44/ 3,67	17,87/ 15,70	0,90/ 1,02	9,75	38,60

7- Referências Bibliográficas

Kotschoubey, B.; Truckenbrodt, W.; Calaf, J.M.C. 2005. Evolução geológica da porção meridional da Província Bauxitífera de Paragominas durante o Neogeno-Pleistoceno (NW da Bacia do Grajau, NE do Pará e extremo oeste do Maranhão). Rev. Bras. Geoc.., 35(2): 263-272.

Geoquímica de Alteração e de Solos da Província Magmática do Cabo-PE

Orlando Augusto de FIGUEIREDO FILHO[(1)], Mateus Rosas RIBEIRO[(2)], Valdomiro Severino SOUZA JUNIOR[(3)], Paulo Klinger Tito JACOMINE[(4)] e José Fernando Wanderley Fernandes LIMA

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Norte - orlando@geologia.ufrn.br; (2) Universidade Federal Rural de Pernambuco - mrosas@depa.ufrpe.br; (3) Universidade Federal Rural de Pernambuco - valdomiro@depa.ufrpe.br; (4) Universidade Federal Rural de Pernambuco - jacomine@depa.ufrpe.br; (5) Universidade Federal Rural de Pernambuco - zecasolos@yahoo.com.br

RESUMO

A Província Magmática do Cabo, localizada na zona costeira sul do Estado de Pernambuco, é caracterizada por associação vulcânica alcalina formada por basalto, traquibasalto, traquiandesito, traquito, riolito e microgranito. As rochas vulcânicas apresentam-se diferencialmente alteradas observando-se, pelas condições de jazimento e relação rocha não alterada - rocha alterada, pelo menos cinco tipos de ocorrências. A alteração das rochas ocorreu, em parte, durante a fase hidrotermal do magmatismo e, posteriormente, pela ação combinada da atmosfera, hidrosfera e biosfera, ao longo do tempo, o que induziu à profunda meteorização das rochas, gerando espesso manto de intemperismo e favorecendo a formação de solos. Valores da CTC diminuíram conforme o estágio de alteração, enquanto os óxidos indicaram fortes depleções em $Si0_2$, FeO, Na_2O, K_2O, MgO e CaO, e enriquecimento em Al_20_3 e Fe_2O_3 .

Palavras-Chave: manto de intemperismo, rochas vulcânicas, pedogênese

ABSTRACT

The Cabo Magmatic Province, located in the southern coastal state of Pernambuco, is characterized by association formed by alkaline volcanic basalt, trachybasalts, trachyandesites, trachyte, rhyolite and microgranite generated there from 104 to 93 Ma. Volcanic rocks are presented differentially altered by observing, by the conditions of deposit is located about rock and weathered rock-not changed, at least five types of occurrences. The alteration of rocks occurred partly during the magmatic hydrothermal, and later by the combined action of the atmosphere, hydrosphere and biosphere, over time, which led to the deep weathering of rocks, creating a thick weathered mantle and favoring soil formation. CEC values decreased as the stage of whatering / soil, while the oxides showed strong depletions in $Si0_2$, FeO, Na_2O, K_2O, MgO and CaO, and Fe_2O_3 and Al_20_3 enrichment.

Keywords: mantle of weathering, volcanics rocks, pedogenesis.

1. Introdução

Rochas vulcânicas, suas alterações e solos, ocorrem como afloramentos isolados, apresentando-se diferencialmente alteradas, onde, pelas condições de jazimento e relação rocha não alterada-rocha alterada, pelo menos cinco tipos de ocorrências foram caracterizadas: afloramentos de maciços vulcânicos, blocos arredondados ou sem forma definida disseminados em material argiloso, alterações com zoneamento tipo clássico, zoneamentos pedológicos (derrames piroclásticos e tufos vulcânicos) e alterações de distribuição regular e intersticial em massa argilosa. Muitos afloramentos, principalmente tufos vulcânicos, apresentam-se totalmente alterados, sendo apenas reconhecidos pelo tipo de jazimento. A ação do clima, particularmente úmido, associado à boa drenagem, induziu profunda meteorização e lixiviação das rochas alteradas e solos ao longo do tempo, formando espesso manto de intemperismo, favorecendo à formação de solos. Estudos em traquitos alterados indicaram dois estágios de alteração: um, de origem hidrotermal, ainda na fase de magmatismo, provocando a caulinização em pórfiros de sanidina e na massa afanítica; outro, de natureza meteórica, transformando os minerais primários em esmectita, caulinita e goethita (Figueiredo Filho et al.,2009). Nitossolo distroférrico foi descrito como derivado de um andesina basalto com intercalação traquítica, contendo unicamente caulinita como argilomineral, e química caracterizada no horizonte Bt com os seguintes valores ($cmol_cdm$) : Ca^{2+} = 0,4 , Mg^{2+} = 0,3 , K^+= 0,04 , Na^+ = 0,08, CTC = 7,2 e S = 0,9 , além de V = 12% (Ribeiro Filho et al., 2005).

2. Geologia

Rochas vulcânicas da Província Magmática do Cabo-PMC, são do tipo basalto, traquibasalto, traquiandesito, traquito e riolito, ocorrendo como derrames, domos, plugues, soleiras, nekes, diques e piroclásticas (ignimbritos e tufos), distribuídas numa faixa de 48 km de comprimento por 16 km de largura (Figueiredo Filho, 1980). Do ponto de vista geoquímico, trata-se de rochas alcalinas relacionadas ao processo de abertura do Atlântico Sul, com datações indicando idades entre 104 MA e 93 MA (Legrand e Figueiredo Filho, 1979).

3. Material e Métodos

3.1. Localização e Aspectos de Campo

A Província Magmática do Cabo localiza-se na Bacia Sedimentar Sul de Pernambuco, na zona costeira, onde predomina clima tropical úmido com precipitação média de 2.300 mm e temperaturas variando entre 24°C e 33°C. O relevo é suavemente ondulado, com vales abertos, sendo apenas destacado nos locais onde ocorrem rochas do complexo cristalino (ortognaisses graníticos) e domos/plugues de vulcânicas ácidas. A drenagem é bem desenvolvida com vários riachos e alguns rios, com lençol freático muito raso nas baixadas. Basalto encontra-se quase completamente alterado, com amplo manto de intemperismo e solo muito argiloso, onde ocorrem pequenos blocos disseminados. Traquibasalto e traquiandesito também apresentam amplo manto de intemperismo, mas preservando alguns núcleos, com solo bem estruturado. Riolito é a efusiva mais preservada, sobressaindo-se no relevo, formando solos pouco espessos. Os solos de rocha básica e intermediária mostram forte presença de cerosidade, implicando atividade de argila iluvial. Solos de origem ignimbrítica mostram-se bem estruturados, contendo fragmentos de rocha e calcedônia.

3.2. Metodologia de Pesquisa

Foram observadas vinte e uma ocorrências de rochas vulcânicas, em diferentes estágios de alteração, e seus solos, sendo uma parte dos dados geoquímicos obtida da literatura (Borba, 1975; Figueiredo Filho, 1980; Figueiredo Filho et al., 2009). Estudos petrográficos possibilitaram a observação da mineralogia, textura e grau de intemperismo. Ao todo, onze amostras de solo e rocha alterada foram analisadas pelo Instituto Agronômico-IAC (pH, K, Ca, Mg, H+Al, SB, CTC e V%), conforme metodologia de Camargo et al.(1986). Essas análises químicas permitiram determinar o conteúdo dos principais nutrientes, tendo-se como premissa a observação da variação nas suas concentrações em rocha, rocha alterada e solo, bem como estabelecer a Saturação por Bases (V%), Soma de Bases (SB) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC).

4. Resultados Obtidos

4.1. Aspectos Petrográficos

Todas as amostras estudadas mostraram microfissura. Basalto é caracterizado por massa afanítica feldspática contendo fenocristais alterados de olivina (idingsita) e piroxênio, além de lamelas de biotita e vidro vulcânico. Traquibasalto é formado por massa afanítica, envolvendo olivina, augita, pequenos fenocristais de andesina e minerais opacos. Traquiandesito mostra textura microporfirítica, com andesina, augita diopsídica, aegirina augita, lamprobolita, além de acessórios como apatita, hematita e magnetita. Traquito apresenta tanto textura microlítica como porfirítica, com aegirina augita, lamelas de biotita, grânulos de magnetita e vidro vulcânico, com alterações localizadas apresentando pontuações e manchas esbranquiçadas em pórfiros de sanidina (caulinização). Riolito encontra-se bastante fraturado, textura microgranular, com grãos xenomórficos de quartzo contrastando com cristais bem desenvolvidos de sanidina dispersos em massa quartzo feldspática. Ignimbrito é de composição riolítica, matriz muito fina contendo fragmentos de

rocha (traquito, riolito e gnaisse) e minerais (quartzo, plagioclásio, microclina e biotita), além de fenocristais de sanidina, quartzo e minerais opacos.

4.2. Geoquímica

Os resultados das análises químicas em percentagem de óxidos totais obtidas em rocha não alterada e rocha alterada estão apresentados na Tabela-1. Análises de basalto e traquito indicaram fortes depleções em $Si0_2$, FeO , Na_2O, K_2O, MgO e CaO, e enriquecimento em Al_20_3 e Fe_2O_3 .

Tabela1. Análises químicas em percentagem dos diferentes estágios de alteração em rochas vulcânicas da PMC.

Amostra	1	2	3	4	5	6
SiO_2	49,54	40,00	27,50	65,30	63,00	38,00
Al_2O_3	12,74	37,50	31,00	15,70	18,00	28,50
Fe_2O_3	5,29	2,00	13,00	3,80	4,50	11,50
FeO	8,69	0,00	4,00	0,54	0,00	0,50
MgO	7,74	0,35	0,20	0,32	0,10	0,01
CaO	7,67	0,00	0,00	1,23	0,00	0,00
Na_2O	3,24	0,80	0,51	4,59	4,00	0,60
K_2O	1,75	0,06	0,01	5,73	5,50	0,15

Amostras: 1 (basalto não alterado), 2 (basalto muito alterado), 3 (basalto totalmente alterado), 4 (traquito não alterado), 5 (traquito pouco alterado) e 6 (traquito muito alterado). Fonte: Borba (1975), Figueiredo Filho (1980).

As razões bases/alumina, alumina/sílica e sílica/sesquióxidos, utilizadas nos estudos de alteração, estão mostradas na Tabela 2. Observa-se diminuição das bases à medida que o intemperismo é mais intenso, o mesmo ocorrendo com sílica em relação à alumina e sesquióxidos.

Tabela 2. Razões: bases/alumina, sílica/alumina e sílica/sesquióxidos, obtidas das análises da Tabela 1.

Amostra	1	2	3	4	5	6
bases/alumina	1,60	0,03	0,02	0,75	0,59	0,03
sílica/alumina	3,89	1,07	0,89	3,63	3,50	1,33
sílica/sesquióxidos	2,75	1,01	0,63	3,35	2,80	0,95

Os valores da CTC, obtidos em amostras de rocha alterada estão apresentados na Tabela 3. Nota-se que estes valores são altos para as três litologias (> 10). No caso do traquito, a intensidade do intemperismo induziu à depleção em Ca, Mg e K, e leve enriquecimento em Na.

Tabela 3. Capacidade de Troca Catiônica para rochas vulcânicas alteradas da Província Magmática do Cabo ($cmol_c dm^{-3}$).

Amostra	Ca^{2++}	Mg^{2++}	K^{1+}	Na^{1+}	CTC
basalto **	5,0	6,5	1,6	1,3	14,4
traquito**	4,5	4,5	4,3	1,5	14,0
traquito***	2,5	2,5	1,2	2,0	8,2
riolito*	5,0	3,0	2,7	1,1	11,8
riolito*	6,5	5,0	3,5	1,2	16,2

*rocha alterada, **rocha muito alterada, *** rocha totalmente alterada.

A Tabela 4 reúne análises químicas de solo e rocha alterada. O pH é bastante ácido, tanto em solo como em rocha alterada, mostrando acidez maior no traquito alterado. O conteúdo em K^+ é bastante baixo, sendo exceções uma amostra de solo ignimbrítico e solo *tipo massapê*, além de amostra de traquito alterado onde o valor é comparativamente bem mais alto. Cálcio mostrou valores baixos e relativamente próximos em quase todas as amostras; destoando uma amostra de traquiandesito alterado que é bem mais alto, e duas amostras de traquito alterado com valores bem baixos. Os valores de Mg^{2+} aproximam-se daqueles estabelecidos para Ca^{2+}, com apenas uma amostra de traquito alterado indicando valor alto. Para a acidez total (H+Al), os valores podem ser considerados médios, apenas duas amostras mostraram valores altos (17A e 22G). Os valores para CTC são baixos, com

apenas uma amostra de traquito alterado mostrando valor intermediário. A saturação por bases indicou valores muito baixos (V<<50%), o mesmo ocorrendo com a soma de bases.

Tabela 4. Análises químicas para amostras de solo e rocha alterada da PMC

Amostra	01	8A	8B	11	12	15	17A	18	22C	22F	22G
pH	4,6	4,0	4,1	4,4	4,4	4,2	4,1	4,3	3,9	3,8	3,8
P	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K	0,09	0,04	0,16	0,33	0,09	0,04	0,14	0,08	0,07	0,04	0,7
Ca	1,1	0,4	0,3	0,1	0,3	0,4	0,7	0,3	0,1	< 0,1	< 0,1
Mg	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	1,6
H+Al	3,4	5,2	4,7	3,1	3,4	5,2	8,0	4,7	5,2	5,8	15,0
SB	1,29	0,64	0,76	0,63	0,79	0,84	1,34	0,88	0,47	0,34	2,3
CTC	4,72	5,86	5,46	3,71	4,22	6,06	9,29	5,58	5,69	6,14	17,26

Amostras: 01, solo traquiandesito; 8A e 8B, solo ignimbrito; 11, solo riolito; 12, solo tufo vulcânico; 15, solo traquito; 17A, solo massapê; 18, basalto alterado; 22C, 22F e 22G, traquito alterado. Análises: P (cg dm^{-3}), outras análises ($cmol_c\ dm^{-3}$).

5. Discussão

Estes resultados indicam que o processo de intemperismo químico foi muito intenso, como mostram os valores de SB e da CTC, esta implicando forte presença de argilas tipo 1:1 (caulinita). A saturação por bases mostrou ser também muito baixa, indicando que o material é predominantemente distrófico. A forte acidez (4,6<pH<3,8) deve-se justamente à remoção de Al^{3+} e sua concentração na solução do solo/rocha alterada.

Os valores para potássio, cálcio e magnésio são muito baixos, apenas a amostra 22G mostra valores altos de K e Mg, justamente por representar a amostra menos alterada.

6. Conclusões

Pela alta acidez e boa drenagem, é natural que cátions solúveis tenham sido bastante lixiviados já nos primeiros estágios do processo de intemperismo, seguidos da sílica, também com remoção rápida, mas que, em face de seu elevado teor na rocha de origem, permaneceu maior tempo no sistema, permitindo a gênese da caulinita e também, de quartzo em pequena quantidade. Alumínio e ferro foram imobilizados no sistema, Al como constituinte de caulinita, e Fe como óxidos (goethita e magnetita). Desta forma, argilominerais tipo 2:1, de baixa atividade coloidal, foram lixiviados e transformados em tipo 1:1. Os solos, apesar da forte presença de argilas de atividade baixa, mostraram forte estruturação, com argilãs de iluviação representados macroscopicamente pela forte cerosidade.

Referências

BORBA, G.S. 1975. Rochas vulcânicas da faixa costeira sul de Pernambuco. “Aspectos petrográficos e geoquímicos”. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 134 p.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. 1986. Métodos de análises químicas, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (IAC, Boletim Técnico, 106).

FIGUEIREDO FILHO, O.A. 1980. Geoquímica e evolução tectônica da Província Magmática do Cabo-Pernambuco. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Dissertação de Mestrado, 127 p.

FIGUEIREDO FILHO, O.A.; RIBEIRO, M.R.; SOUZA, JUNIOR, V.S; ARAÚJO, J.M.; JACOMINE, P.K.T.; AGUIAR JUNIOR, A.M. 2009. Geoquímica de Alteração do Traquito da Praia de Itapoama-Pernambuco. XIIº Congresso Brasileiro de Geoquímica, Ouro Preto,MG, CD Room.

LEGRAND,J.M; FIGUEIREDO FILHO, O.A.1979. Reavaliação dos dados isotópicos da Província Magmática do Cabo com base nos estudos petrográficos do granito do Cabo. In:SBG/Núcleo NordesteSimp.Geol. NE,9, Natal, Atas, 111 - 117.

RIBEIRO FILHO,M.R; ARAÚJO FILHO,J.C.;RIBEIRO,M.R.; JACOMINE,P.K.T.2005. Guia de Excursão Pedológica do XXXº Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, 66 p.

Solos de Fernando de Noronha desenvolvidos sobre diferentes litologias: herança geoquímica e composição isotópica do chumbo

Sonia M.B. OLIVEIRA[1], Marly BABINSKI[1], Simone M.C.L. GIOIA[2], Luiz C.R. PESSENDA[3]

1- Instituto de Geociências – USP soniaoli@usp.br, babinski@usp.br; 2- Centro de Pesquisas Tecnológicas da Marinha/São Paulo sgioia2010@gmail.com; 3- CENA/USP pessenda@cena.usp.br

Resumo
Este estudo focaliza a influência da rocha parental na composição mineralógica e geoquímica dos solos dela derivados, e a possível contribuição do Pb aerotransportado nos solos. Foram estudados 5 perfis de solo desenvolvidos sobre diferentes rochas vulcânicas aflorantes na ilha de Fernando de Noronha. Os resultados mostram que se pode diferenciar os solos desenvolvidos a partir de diferentes tipos de rochas com base no conteúdo de elementos maiores. Os dados isotópicos de Pb indicam a presença de um componente antrópico não radiogênico nos horizontes superiores dos solos.
Palavras-chave: solos, Fernando de Noronha, geoquímica, isótopos de Pb

Abstract
This study examines how a parent rock influences the geochemical and mineralogical composition of the soil that develops from it, and the possible contribution of airborne transported Pb in soils. We studied 5 soil profiles developed from different volcanic rocks cropping out in the Fernando de Noronha island. Results show that we are able to differentiate between soils developed from different rock types based on major element composition. Pb isotopic data indicate the presence of a non-radiogenic anthropogenic component in the upper horizon of the soil profiles.
Keywords: soils, Fernando de Noronha, geochemistry, Pb isotopes

1. Introdução

A ilha de Fernando de Noronha, com área de 16,9 km^2, é constituída basicamente pelas rochas da Formação Remédios (plugs e domos de fonólitos, traquitos e álcali-basaltos), sotopostas aos nefelina basaltos da Formação Quixaba (Almeida, 1955). Devido a uma significativa variedade litológica em área relativamente restrita, esse ambiente representa uma situação privilegiada para o estudo do papel da rocha parental nas características dos solos dela derivados. Além disso, por estar o arquipélago situado em região remota, distante das fontes diretas de poluição industrial, estes solos constituem-se em material especialmente adequado para a investigação da contribuição de poluentes aerotransportados, como é o caso do Pb, que aqui será investigado por meio do estudo de sua composição isotópica.

2. Materiais e métodos

Foram amostrados 5 perfis de solo desenvolvidos sobre diferentes tipos de rochas vulcânicas, nas seguintes localidades, mostradas no mapa da figura 1: Morro do Quixaba (MQ), Baía do Sancho (SB), Mata Ponta Oeste (MP), Ponta de Atalaia (AB) e Praia do Leão (LB). Nos sítios MQ, SB e MP, as rochas parentais estão representadas pelos nefelina basaltos da Formação Quixaba. O sítio LB situa-se no contato entre os nefelina basaltos da

Formação Quixaba e um pequeno domo de traquito alcalino da Formação Remédios. No sítio AB, o perfil desenvolveu-se sobre um sill de essexito da Formação Remédios, cortado por um dique máfico.

No sítio MQ foi aberta uma trincheira e o perfil foi amostrado a cada 10 cm até 290 cm. Nos demais sítios, os perfis foram amostrados por tradagem, a cada 10 cm. 49 amostras foram selecionadas para determinação da composição mineralógica e química (elementos maiores). Para os fins de determinação das razões isotópicas de Pb, foram utilizadas amostras do sítio MQ às profundidades de 0-10, 20-30, 40-50 e 60-70 cm. Para os demais perfis (MP, SB, AB e LB), as amostras utilizadas situaram-se às profundidades de 0-10 e 10-20 cm.

A composição mineralógica foi determinada por difração de raios X e a composição química por fluorescência de raios X. As razões isotópicas de chumbo foram determinadas (1) na amostra total; (2) no lixiviado; e (3) no resíduo, segundo os procedimentos expostos no trabalho de Gioia (2004). As razões isotópicas de Pb foram medidas usando um espectrômetro de massa multicoletor VG 354 no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo.

3. Resultados e discussão

A composição mineralógica dos solos de FN é caracterizada pela presença de argilas caoliníticas e esmectíticas, e de fases pouco ou não cristalizadas. Um traço marcante desses solos é a absoluta ausência de quartzo. As fases portadoras do ferro estão representadas por goethita e hematita. Podem estar presentes, sempre em teores subordinados, minerais primários residuais tais como magnetita, ilmenita, zeólitas e piroxênios.

A tabela 1 mostra a composição química média dos solos nos 5 sítios estudados. São, de modo geral, solos muito lixiviados, compostos essencialmente por elementos pouco solúveis. Os solos desenvolvidos sobre nefelina basaltos (MQ, SB e MP) apresentam teores mais altos de Fe_2O_3 e Al_2O_3 e teores mais baixos de SiO_2 e K_2O que aqueles desenvolvidos sobre litologias mais ácidas (AB e LB). Esses dados indicam forte herança da rocha parental na composição dos solos estudados. Nos solos MQ, SB e MP, as razões SiO_2/Al_2O_3 são mais baixas comparadas com essas razões nos solos AB e LB, refletindo a predominância de caolinita nos solos derivados de rochas mais básicas e de esmectita nos solos derivados de rochas mais ácidas.

Os intervalos das razões $^{206}Pb/^{207}Pb$ e $^{208}Pb/^{206}Pb$ para os solos da Praia do Leão são 1,239 – 1,241 e 2,027 – 2,031; Atalaia: 1,240 – 1,246 e 2,019 – 2,026; Sancho: 1,231 – 1,234 e 2,035 – 2,041; MP: 1,234 – 1,236 e 2,034 – 2,035, respectivamente. Para uma

mesma amostra, as variações entre as composições isotópicas obtidas para a amostra total, lixiviado e resíduo são bem reduzidas, e geralmente as razões mais radiogênicas são medidas nos resíduos e as menos radiogênicas, nos lixiviados. Também, de modo geral, foi observado que as amostras coletadas a 0-10 cm são ligeiramente menos radiogênicas que aquelas coletadas a 10-20 cm de profundidade.

No perfil MQ as tendências acima esboçadas ficam muito mais nítidas. As razões isotópicas dos lixiviados são muito menos radiogênicas ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1,220 a 1,233) que as dos resíduos ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1,234 a 1,238); os resultados da " dissolução total" estão entre os valores dos lixiviados e dos resíduos. As razões isotópicas de Pb de todas as amostras tornam-se mais radiogênicas com a profundidade e os dados dos resíduos são compatíveis com os dados determinados para os nefelina basaltos ($^{2067}Pb/^{2076}Pb$ = 1,242, segundo Gerlach et al., 1987), confirmando a origem geogênica desse chumbo. As razões menos radiogênicas observadas no lixiviados sugerem fortemente a presença de uma fonte de chumbo de origem antrópica.

4. Conclusões

A composição química dos solos sofre forte condicionamento da composição da rocha parental: os solos derivados das rochas mais ácidas apresentam a razão SiO_2/Al_2O_3 mais elevada e são ricos em esmectita, enquanto aqueles derivados de rochas mais básicas têm a razão SiO_2/Al_2O_3 mais baixa e são ricos em caolinita. Os dados isotópicos do Pb evidenciaram contribuição de Pb antrópico nos níveis mais superficiais dos solos estudados, sobretudo no perfil do sítio MQ. Isso ficou evidenciado por uma assinatura isotópica menos radiogênica nas frações lixiviadas em relação às amostras totais e nas amostras de superfície, em relação às amostras de profundidade. A assinatura isotópica do Pb é, de modo geral, concordante com aquela do Pb derivado da queima da gasolina e das emissões industriais do hemisfério sul (Oliveira et al., 2009).

Referências

Almeida, F.F.M. de 1955. Geologia e petrologia do Arquipélago de Fernando de Noronha. Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, Brazil, Monografia 13, 181p.

Gerlach, D.C., Stormer, J.C., Mueller, P.A. 1987. Isotopic geochemistry of Fernando de Noronha. Earth and Planetary Science Letters 85, 129-144.

Gioia, S.M.C.L. 2004. Caracterização da assinatura isotópica do chumbo atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia (GO). Tese de Doutoramento, IG - UnB, Brasília, 146p.

Oliveira, S.M.B. de, Pessenda, L.C.R., Gouveia, S.E.M., Babinski, M., Favaro, D.I.T. 2009. A geochemical and lead isotopical record from a small pond in a remote equatorial island, Fernando de Noronha, Brazil. Holocene, 19 (3), 433-442.

Figura 1. Mapa geológico simplificado do Arquipélago de Fernando de Noronha, a partir de Almeida (1955), com a localização dos perfis de solo amostrados

Tabela 1. Composição química dos solos de Fernando de Noronha (% em peso)
(n) = número de amostras, med = média, desv = desvio padrão

	MQ (16)		SB (10)		MP (8)		AB (5)		LB (4)	
	med	desv	med	desv	med	desv	med	desv	med	desv
SiO_2	29,05	4,16	28,97	1,65	24,20	1,97	40,21	1,52	34,77	0,52
Al_2O_3	23,53	1,29	22,44	1,56	20,65	1,43	18,65	0,74	15,12	0,36
MnO	0,23	0,24	0,25	0,06	0,52	0,10	0,17	0,05	0,30	0,02
MgO	1,04	0,29	2,85	1,19	1,93	0,44	2,42	0,06	3,56	0,08
CaO	0,15	0,12	1,24	1,43	0,97	0,49	1,60	0,27	2,86	0,10
Na_2O	0,16	0,13	0,85	0,34	0,33	0,20	1,08	0,06	0,72	0,05
K_2O	0,04	0,05	0,16	0,07	0,25	0,04	1,58	0,16	0,90	0,01
TiO_2	5,99	0,31	5,67	0,35	5,41	0,17	5,02	0,43	6,14	0,14
P_2O_5	0,68	0,31	1,91	0,20	1,48	0,14	2,01	0,71	1,30	0,01
Fe_2O_3	26,91	1,68	24,99	1,56	30,84	4,18	15,81	1,67	25,12	0,50
LOI	11,95	2,11	10,49	1,37	13,19	1,79	10,51	0,35	8,06	0,52
Si/Al	1,06	0,21	1,11	0,15	1,00	0,06	1,83	0,06	1,95	0,02
TOC	0,54	0,68	0,35	0,31	1,20	0,79	1,14	0,30	0,66	0,18

Geoquímica de Lateritas oriundas de Rochas do Complexo Granja e Grupo Martinópole, Domínio Médio Coreaú, Extremo Noroeste da Província Borborema: Dados Inicias

Talita Fernanda C. GENTIL[1], Ana Claudia de A. SIQUEIRA[2], Naedja V. PONTES[1], Igor F. PRAXEDES[3], Francisco D. O. SILVA[2], José de A. NOGUEIRA NETO[4], Christiano MAGINI[4].
1. Núcleo de Geologia, UFS - talitafernandac@hotmail.com; 2. Pós-graduação em Geologia, UFC - diones.geologia@yahoo.com.br; 3. Graduando em Geologia, UFC - igor_praxedes@yahoo.com.br; 4. Departamento de Geologia, UFC - nogueira@ufc.br, magini2005@hotmail.com.

Resumo
A região alvo de pesquisa está situada no Domínio Médio Coreaú, extremo noroeste da Província Borborema, em termos litoestratigraficas, são reconhecidas as seguintes unidades: i- Complexo de Granja, correspondente ao embasamento formado por gnaisses, migmatitos, anfibolitos e granulitos; ii- Grupo Martinópole, constituindo uma seqüência supracrustal, composto de quartzitos, xistos e filitos; iii- Formação Barreiras, terciária, formada por arenitos arcoseanos, com leitos conglomeráticos basais; e iv- Coberturas aluvionais e eluvionais tércio-quaternárias a quaternárias. Os dados de campo, associados aos geoquímicos evidenciam a ocorrência de processos de laterização associadas às litologias do Complexo Granja e do Grupo Martinópole, para os quais além da substancial ocorrência Fe, foram também registrados valores elevados de Cr_2O_3. Tais ocorrências e processos evidenciam condições climáticas e geoquímicas distintas das atuais, provavelmente atuantes no decorrer do terciário.
Palavras-chaves: Laterização, Geoquímica, Intemperismo

Abstract
The researched region is located in this Médio Coreaú Domain, situated in the northwest of the Borborema Province, it is characterized by a basement composed of gneisses, granulites and migmatitos, and supracrustal sequences represented the Martinópole Group which composed of quartzites, phyllites and schists. Field records associated with geochemical data show laterization process associated with rocks of the Granja Complex and Martinópole Group, for which besides the substantial occurrence Fe, were also recorded elevated Cr_2O_3. Such events and processes show different geochemical and climatic conditions of today, probably active during the Tertiary.
Keywords: Laterization, Geochemical, Weathering

1. Introdução

Esta pesquisa foi concretizada através de mapeamentos geológicos realizados nos municípios de Uruoca, Martinópole e Granja e localidades adjacentes, que englobam o convênio CPRM/UFC – 2010, evidenciando os estudos geológicos e geoquímicos da Folha Granja – (Sudene, 1982). Tais localidades estão inseridas na região que compreende o Domínio Médio Coreaú, representando a porção extrema noroeste da Província Borborema.

O estudo tem como objetivo identificar a composição química, mineralogia e o modo de ocorrência de lateritas geradas as expensas de litologias das unidades litoestratigraficas proterozóicas.

2. Materiais e Métodos

O desenvolvimento da pesquisa foi efetuado seguindo algumas etapas, tais como: levantamento de dados bibliográfico, trabalho de campo que consistiu em perfis entre as áreas (descrições macroscópicas e de aspectos texturais de campo com registros

fotográficos e coleta de amostras), análises litogeoquímicas, por fluorescência de raios-x para elementos maiores e ICP para elementos menores e terras raras, análises petrográficas e tratamento dos dados químicos, utilizando o "*software*" denominado MINPET (versão 2.02 Richard, 1995). Por fim a interpretação dos dados visando à associação dessas lateritas com as litologias das regiões do noroeste do Ceará.

3. Contexto Geológico Regional

Este trabalho abordará principalmente os aspectos geológicos do Complexo Granja e do Grupo Martinópole inseridos no Domínio Médio Coreaú (DMC), sendo este situado a norte do lineamento Sobral-Pedro II, representando a porção NW da Província Borborema (Torquato & Nogueira Neto 1996 e Nogueira Neto 2000).

O Complexo Granja é representado por uma associação de rochas para e ortoderivadas, constituídas por gnaisses com aspectos Tonalítica-Trondhjemítica-Granodiorítica (TTG), granulitos e migmatitos. Segundo alguns autores essas rochas apresentam idades de metamorfismo no Neoproterozóico (Prado et al., 1981); Mesoproterozóico (Cavalcante, 1993); Paleoproterozóico (Santos, 1993).

O Grupo Martinópole é definido por Small (1914), como uma seqüência de baixo a médio grau metamórfico, composta por rochas como quartzitos, xistos e filitos, representando da base para o topo as Formações São Joaquim, Covão e Santa Terezinha, através de dados isotópicos de U/Pb em zircões indicam que as rochas deste grupo pertencem ao Neoproterozóico, conforme afirma Santos (1993) e Fetter (1999).

4. Caracterização Petrográfica

Em aspectos microscópicos as lateritas apresentam 40% de óxidos e minerais opacos e 60% de material formado basicamente por quartzo, representando os quartzitos, e com sericita, biotita e anfibólio quando associados aos gnaisses do Complexo Granja.

As lateritas possuem predominantemente textura areno-cimentada, com porções inequegranulares e apresenta uma granulometria média com tamanhos de grãos que varia de 0,4 mm a 1,0 mm.

Os minerais de quartzo (Qz) em geral são deformados e marcados por extinção ondulante, apresentam-se recristalizados em algumas porções. Possui formas de contatos regulares e irregulares com tamanhos de grãos que variam de 0,1 a 1,0 mm, assim, fazendo parte da matriz da rocha. Os minerais opacos (Opc) são representados por limonita, que podem conter pequenas quantidades de hematita, minerais argilosos e óxidos. Esses minerais possuem formas irregulares e estão distribuídos por toda a rocha em minerais de tamanhos milimétricos, que às vezes, são de difícil identificação.

5. Geoquímica

Dados geoquímicos de duas amostras de lateritas evidenciam comportamentos distintos, embora texturalmente exibam similaridade. Ambas apresentam concentrações relevantes de Fe (Tabela 1; JN 206 – 21,91% de Fe_2O_3; GR 267 – 33,96% de Fe_2O_3), entretanto uma delas possui elevados conteúdos em Cr_2O_3 (amostra GR 267) com 18,11%. Em termos de elementos menores, cabe ressaltar que a amostra GR 267 contém valores elevados de V (343 ppm), Co (328 ppm) e Ni (2.031 ppm) quando comparados a amostra JN 206, com respectivamente 131 ppm, 1,1 ppm e < 20 ppm (Tabela 2). Os elementos terras raras, também possuem distribuições diferenciadas (Tabela e Figura 1), quais sejam, a amostra JN 206 apresenta anomalia negativa de Eu e maior grau de fracionamento, comparativamente a amostra GR 267.

6. Conclusão

O reconhecimento dos processos de laterização na região do DMC mostra que estes são derivados da atuação de intemperismo químico que atingiu a região, sob condições climáticas distintas das atuais. Os dados obtidos para a amostra GR 267 indicam que além dos elevados teores de Cr_2O_3 e Fe_2O_3, ocorre concentração expressiva de Ni, correspondendo a um provável processo de laterização em uma rocha magmática máfica. No diagrama de ETR's uma das amostras (JN 206) apresenta anomalia positiva de Eu, além de valores algo mais elevados de Pb, Th, U e Nb que sugere uma contribuição pretérita de rochas algo mais félsicas de fonte crustal (gnaisses-migmatitos). Por fim a laterização reconhecida nos litotipos do Complexo Granja e do Grupo Martinópole, exibem potencial relacionado ao desenvolvimento de depósitos mineralizados com viabilidade econômica.

7. Referências Bibliográficas

CAVALCANTE, J. C. 1993. **Estratigrafia Precambriana do Estado do Ceará – Uma síntese**. In: Simp. Geol. do Nordeste. 15. Natal, 1993. Atas... Natal, Boi. Núcleo Nordeste da SBG. v13. p 313-316.

FETTER, A. H. 1999. **U/Pb and Sm/Nd Geochronological Constraints on the Crustal Framework and Geologic History of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: Implications for the Assembly of Gondwana.** Department of Geology, Kansas University, Lawrence, Tese de Doutoramento, 164p

NOGUEIRA NETO, J. A. 2000. **Evolução Geodinâmica das faixas granulíticas de Granja e Cariré, extremo noroeste da Província Borborema**. Tese de Doutoramento. IGCE-UNESP inédito 171p.

PRADO, E. S.; MENDONÇA, J. C. G. S.; MORAIS, J. B. A.; MEDEIROS, M. E.; ASSUNÇÃO, P. R. S.; ANDRADE, V. A.; MEDEIROS, R. P. 1981. **Geologia da região NW do Estado do Ceará – Projeto Martinópole**. DNPM/CPRM – Série geologia básica 17 – Brasília – 59 p, incluindo mapa.

RICHARD, L. R. 1995. **Minpet for Windows** – Version 2.02. Minpet Geological Software. Québec.

SANTOS, T. J. S. 1993. **Aspectos geológicos de uma área sudoeste de Granja região noroeste do Ceará**. [Dissertação de Mestrado], Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP – Campos de Rio Claro. 159p.

SMALL, H. L. 1914. **Geologia e Suprimento d'água subterrânea no Piauhy e parte do Ceará**. Ministério da Viação e Obras Públicas. Inspeciona de Obras Contra as Secas. Série I.D. Geologia. Rio de Janeiro. 169p. (Publicação 32).

SUDENE (Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste). **Folha Granja (CE) - SA.24-Y-C-III.** Fortaleza 1982. (Mapa Topográfico. Escala 1:100.000).

TAYLOR S. R. & McLENNAN S. M. 1985. **The Continental Crust: Its Composition and Evolution**. Blackwell Scientific. Oxford, 312 p.

TORQUATO, J. R. & NOGUEIRA NETO, J. A. 1996. **Historiografia da Região de Dobramentos do Médio Coreaú.** Revista Brasileira de Geociências. Fortaleza – CE. Vol.26 (4): 303-314.

Tabela 1 – Análises de elementos maiores

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	Cr2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI
GR - 267	40,79	2,67	0,21	33,96	18,113	0,34	3,16	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	0,2
JN - 206	71,99	2,28	0,22	21,91	0,008	0,01	0,01	0,03	<0.01	0,04	0,07	3,4

Tabela 2 – Análises de elementos traços

	Ba	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ta	Hf	Sc		
GR - 267	17	3,5	1,6	0,8	5,5	<0.1	0,4	<0.1	<0.1	10		
JN - 206	27	2,0	10,8	2,3	153,1	3,2	4,6	0,2	4,1	5		
	V	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Au	Pb	Th	U
GR - 267	343	328,3	2031	29,2	22	12,0	<0.5	<0.5	2,3	2,3	0,5	0,2
JN - 206	134	1,1	<20	55,6	21	2,9	40,3	3,4	0,7	20,4	25,8	2,6

Tabela 3 – Análises de elementos terras raras

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
GR - 267	0,3	2,1	0,16	0,8	0,13	0,06	0,10	0,04	0,14	0,04	0,04	0,01	<0.05	0,02
JN - 206	40,6	89,6	9,59	33,9	4,50	0,18	1,65	0,17	0,58	0,06	0,28	0,04	0,34	0,04

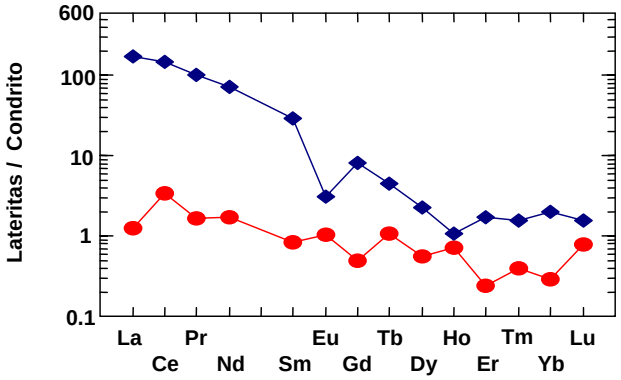


Figura 01 - Distribuição de ETR's para as amostras de lateritas do DMC, normalizados pelo condrito de TAYLOR & MCLENNAN (1985).

INTEMPERISMO QUÍMICO EM REVESTIMENTOS PREDIAIS COM ROCHAS SILICÁTICAS E CARBONÁTICAS EM ÁREA LITORÂNEA DA CIDADE DO RECIFE-PE

Suely A. da SILVA[1*], José A. NOGUEIRA NETO[2], Eldemar A. MENOR[3], Felisbela M. da Costa OLIVEIRA[4], Júlio César de SOUZA[5], Evenildo Bezerra de MELO[6].

1- Doutoranda em Geologia – UFC, Fortaleza, CE, suelyandradeufc@gmail.com, 2- Profº Dr. Depto. Geologia – UFC, Fortaleza, CE, nogueira@ufc.br, 3- Prof. Dr. Depto. Geologia – UFPE, Recife, PE, menor@terra.com.br; 4- Dra. Depto. Geologia – UFPE, Recife, PE, felisbela.oliveira@ufpe.br, 5- Prof. Dr. Depto Engª de Minas – UFPE, Recife, PE, jcsouza@ufpe.br, 6- Prof.Dr. Depto Geologia – UFPE, Recife, PE, evenildodemelo@yahoo.com.br

RESUMO

A alterabilidade de rochas silicáticas e carbonáticas em revestimentos externos prediais localizados na região litorânea da cidade do Recife – Pernambuco é estudada através de observações macroscópicas e microscópicas. A análise petrográfica enfocou principalmente a identificação, quantificação e determinação das inter-relações dos minerais essenciais destas rochas, observação e descrição das feições julgadas condicionadoras da degradação, e também a presença de minerais potencialmente vulneráveis ao intemperismo. A perda de reflectância, e os processos de microfissuramentos são apontados como principais vetores do intemperismo químico de placas de revestimento pétreo.

Palavras-chave: alterabilidade, revestimentos externos, rochas ornamentais,

ABSTRACT

The modifiability of silicate rocks and carbonate finishes building located outside the coastal region of Recife - Pernambuco is studied through macroscopic and microscopic observations. The petrography analysis focused primarily on the identification, quantification and determination of the interrelationships of the essential minerals of these rocks, observation and description of the features deemed Conditioners degradation, and also the presence of minerals potentially vulnerable to weathering. The loss of reflectance, and the microcracking process are cited as the main vectors of the chemical weathering of stone flooring boards.

Keywords: modifiability, external coatings, ornamental rocks.

1. INTRODUÇÃO

Considerando a demanda crescente do uso de granitos e mármores em revestimentos de edifícios residenciais e comerciais, foram realizados estudos que visam fundamentar os mecanismos de intemperismo, permitindo definir as especificações e corretas aplicações dos materiais pétreos, de forma a serem asseguradas as propriedades desejadas para os revestimentos externos: padrão estético (beleza), funcionalidade e durabilidade. As alterações químicas, sobretudo por dissoluções e oxidações, são mais marcantes em rochas carbonáticas do que nas sílicáticas. Entretanto, nas últimas décadas, a evolução industrial e as contaminações geradas pela combustão de derivados de petróleo

têm gerado a emanação de diversos gases para a atmosfera, resultando em chuvas ácidas bastante corrosivas nos grandes centros urbanos e industriais.

O objetivo desse trabalho é identificar, caracterizar e estudar os tipos de alteração de natureza química que ocorrem nos revestimentos com placas pétreas expostas em ambiente litorâneos, ocasionados pela ação dos agentes intempéricos que integram a atmosfera. Dentre as alterações encontradas, destacam-se: os manchamentos, a perda de grãos, redução de brilho (ou perda de reflectância), eflorescências, oxidações, crostas negras.

A área de estudo situa-se na Região Litorânea do Recife-Pernambuco, caracterizando-se por um clima quente e úmido. A temperatura média anual é de 24 °C, com forte influência dos ventos alísios (quentes e secos, de SE) e de ventos de NE (quentes e úmidos).

2. METODOLOGIA

2.1 Seleção e coleta de amostragem

As aplicações das rochas silicáticas em fachadas, muros e guaritas selecionadas para estudo, tinham no máximo cinco (5) anos de uso, enquanto que as carbonáticas 15-25 anos. Amostras adquiridas em loco (04) e amostras recentemente lustradas dos mesmos litotipos (04) foram adquiridas em marmorarias para fins comparativos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Evidências petrográficas do intemperismo

As alterações de natureza química são principalmente comandadas por oxidações e hidrólise, reações capazes de afetar de uma forma geral os minerais constituintes das rochas. A recristalização de óxidos/hidróxidos de ferro em fissuras, com aspectos amorfos e tons acastanhados em observação petrográfica (Figuras 1 e 2), termina por provocar o alargamento destes espaços físicos.

No caso de calcários cristalinos (mármores), particularmente do produto comercial “Travertino” ou “Bege Bahia”, os problemas de preservação do lustro e a vulnerabilidade ao intemperismo estão vinculados primariamente à composição mineralógica. Efetivamente, como calcita ($CaCO_3$) e/ou dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) são os minerais dominantes em mármores, a vulnerabilidade das suas placas se manifesta acentuadamente tanto no domínio físico quanto no químico.

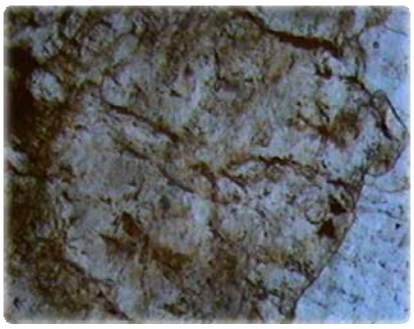


Figura 1- Superfície "rugosa" com microfissuramentos difusos (alguns com preenchimento Granito Amarelo Florença alterado, com 5 anos de aplicação por óxidos/hidróxidos de Fe) no Notar o aspecto "sujo" da superfície polida. LN/80x

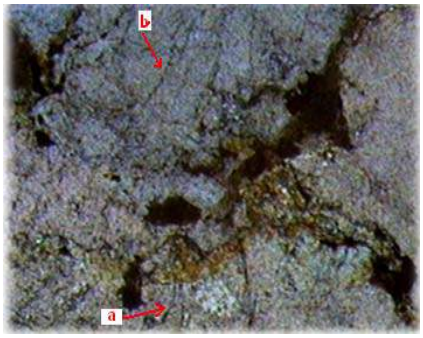


Figura 2 - Fissuramentos difusos, interconectados, observando-se duas gerações: a) Mais antiga (irregular, com amplo preenchimento de minerais secundários); b) Mais recente (tipicamente supergênica, fina, com discreto preenchimento em minerais secundários). Granito Verde Meruoca alterado, LN/80x

.

O litotipo "Bege Bahia" é, na realidade, uma rocha sedimentar do tipo calcário algálico (ou travertino), micrítico a microesparítico, com nucleações constituídas de glomérulos oriundos da fragmentação e retrabalhamento hidrodinâmico de lâminas algálicas. (Figura 3), com focos irregulares de recristalização, disseminação difusa ou pontual de óxidos de Fe e, frequentemente, cavidades cársticas. Em observação petrográfica, a textura micrítica do "bege Bahia" se mantém mais ou menos íntegra, porém com nítido aspecto "rugoso e sujo" ao cabo de anos de exposição do produto ao intemperismo (Figura 4).

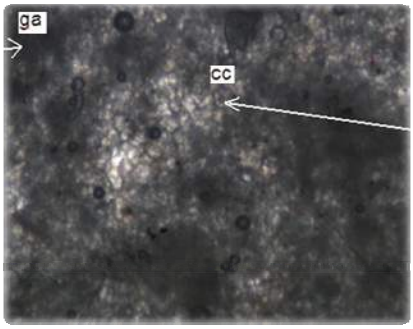


Figura 3 - Aspecto macroscópico do calcário algálico "Bege Bahia", observando-se glomérulos algálicos (ga) imersos em cimento carbonático (cc).

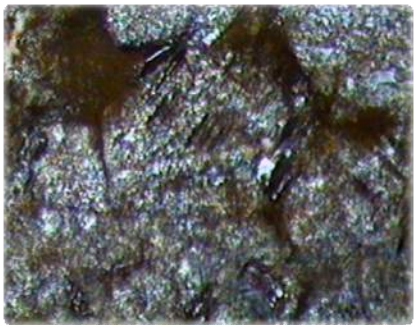


Figura 4 - Aspecto rugoso e "sujo" em lâmina petrográfica da textura do "Bege Bahia" (placa com 10 anos de exposição ao Intemperismo). (LN/80x).

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que a mineralogia e os agentes intempéricos são os principais fatores que determinam a incidência de alteração nas placas de revestimento. Dentre os litotipos o "mármore" Bege

Bahia foi aquele que apresentou os mais evidentes processos de alteração, em consequência de sua mineralogia, porosidade mais favorável à percolação do spray salino, cristalização de sais, e infiltração de soluções ácidas.

Os diversos ensaios realizados demonstram claramente que os granitos são tecnologicamente considerados rochas de boa qualidade, e que podem ser utilizados como material de revestimento para uso interno ou externo na indústria de construção civil. Já os materiais de origem carbonática apresentam graves problemas de alterabilidade sendo aqui recomendo a aplicação preferencial em uso interno.

LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO DAS FOLHAS PIMENTEIRAS (SD.20-X-D) e VILHENA (SD.20-X-B), SUDESTE DE RONDÔNIA

Gilmar José RIZZOTTO[1], Idio LOPES Jr[2].

1-Serviço Geológico do Brasil – CPRM – Superintendência de Goiânia – gilmar.rizzotto@cprm.gov.br; 2-Consultor Autônomo – São Paulo – idio@uol.com.br

Resumo.
A prospecção geoquímica de baixa densidade executada na escala de 1:250.000 forneceu suporte ao mapeamento geológico na delimitação de unidades estratigráficas, como auxiliar na definição do grau metamórfico e, principalmente, para a delimitação de áreas geoquimicamente anômalas. Este levantamento permitiu a delimitação de sub-bacias anômalas com potencial para diversas mineralizações, dentre as quais merecem destaques as associações de Au, As, Ag, Sb e Zn e aquelas associações ortomagmáticas de Cu-Ni-Cr e EGP, bem como de óxidos de Fe-Ti-V, vinculadas a corpos máficos-ultramáficos. Em algumas amostras de concentrado de bateia, foram identificadas ligas minerais de Hg-Pd (atheneíta?) e Ag-Pd.
Palavras-chave: Rondônia, Complexo Máfico-Ultramáfico, Grupo da Platina

Abstract.
The low density geochemical exploration performed at the 1:250,000 scale has provided support in geological mapping for the definition of stratigraphic units, such as help for define the metamorphic grade, and especially for the delimitation of geochemically anomalous areas. This survey allowed the delineation of anomalous sub-basins with potential for several mineralizations, among which highlights associations Au, As, Ag, Sb, Zn, and these orthomagmatic associations of the Cu-Ni-Cr and EGP, as well as oxides Fe-Ti-V, linked to the mafic-ultramafic rocks. In some samples of concentrated panning, were identified minerals alloys Hg-Pd (atheneíta?) and Ag-Pd.
Keywords: Rondonia, mafic-ultramafic complex, Platinum Group

1. Introdução

A prospecção geoquímica executada nas folhas Pimenteiras e Vilhena foi de baixa densidade, com coleta de sedimentos de corrente e concentrados de bateia, e teve como objetivos principais o auxílio ao mapeamento geológico e a delimitação de áreas com anomalias geoquímicas que possam indicar potenciais mineralizações de elementos economicamente importantes. O planejamento das 93 estações de coleta de sedimentos de corrente e concentrados de bateia, bem como o tratamento dos resultados analíticos foram executados conjuntamente sobre as duas folhas.

Para cada estação planejada foi traçada, com base nas linhas de crista, a correspondente sub-bacia à montante. Assim, ao final do planejamento fica evidente toda a área que vai estar coberta com informações geoquímicas e que nos fornece informações dos minerais que ocorrem especificamente naquela sub-bacia. As coletas das amostras foram realizadas durante as estações secas para que os sedimentos de corrente pudessem melhor representar toda a sua bacia à montante, o que normalmente não ocorre durante as estações chuvosas já que muito material próximo ao local das coletas é carreado para

dentro das drenagens pelas águas pluviais, “falseando” ou “mascarando” os resultados da bacia à montante.

As amostras foram peneiradas com peneiras de malhas plásticas com abertura de 60 mesh (0,250 mm), o que reduz a quantidade do material a ser coletado, aproximadamente um litro, já que a fração analisada é a de 80 mesh (0,180 mm). O bateamento, a partir de um volume de 10 litros, se deu de forma parcial para que restassem na bateia alguns minerais mais leves e igualmente importantes do ponto de vista geológico e/ou econômico.

2. Métodos

As amostras de sedimentos de corrente foram preparadas e analisadas pelo *Acme Analytical Laboratories Ltd.* por ICP-MS com determinação de 53 elementos. Nos concentrados de bateia foram realizadas análises mineralógicas semiquantitativas. As análises mineralógicas foram realizadas no SBG/CPRM, Superintendência Regional de Porto Alegre. Dos 53 elementos analisados nos sedimentos de corrente, 40 reuniram condições mínimas de serem tratados estatisticamente, o que foi feito com o auxílio do sistema de programas GEOQUANT. Embora não tenham sofrido tratamento estatístico, por terem sido identificados em poucas amostras, os elementos platinóides (Pd e Pt) em razão de suas importâncias metalogenéticas/econômicas, foram considerados anômalos naquelas amostras. A partir do tratamento estatístico dos resultados dos sedimentos de corrente e dos resultados das análises mineralógicas dos concentrados de bateia, foram gerados mapas geoquímicos de bacias anômalas e de zonas geoquimicamente anômalas. Em razão da importância metalogenética de grande parte desses elementos, também foram elaborados mapas individualizados mostrando suas distribuições ou paisagens geoquímicas. E, por fim, a partir dos resultados das análises mineralógicas semiquantitativas realizadas nas amostras de concentrados de bateia, foram elaborados mapas mineralométricos indicando minerais individuais.

3. Considerações Geoquímicas e Metalogenéticas

3.1. Folha Vilhena

No Mapa de Bacias Anômalas (fig. 1), chama atenção às sub-bacias correspondentes às amostras SJ71 (próximo à cidade de Chupinguaia), SJ 68 e SJ 66. Nelas, estão presentes associações anômalas de elementos típicos de mineralizações em rochas máficas (Fe, Ti, V, As, Ag, Au, Cu, Hg, Mo, Pb), provavelmente derivadas dos basaltos Anari, e ultramáficas (Fe, Cr, Ni, Co, Pd, Pt . Rochas ultramáficas do Complexo Trincheira ocorrem nas cabeceiras das drenagens amostradas. A presença da magnetita nos concentrados de bateia reforça a existência da associação de rochas máficas na região de Chupinguaia. Nessa região também ocorrem anomalias de Alumínio, Titânio e

Zircônio que podem indicar presença de mineralizações associadas a rochas de natureza alcalina. Assim sendo, do ponto de vista geoquímico/metalogenético não se pode descartar a ocorrência, nessas bacias, de rochas de um provável complexo máfico-ultramáfico-alcalino. Salienta-se, também, quantidade representativa de amostras de concentrado de bateia, com ouro e minerais platiníferos (prováveis ligas de Au-Pd) e sulfetos com teores de Pd entre 0,01 e 0,04 ppm e de Au entre 0,02 a 26,5 ppm, com predominância daqueles próximos de 1 ppm. Essas anomalias distribuem-se a NNW de Corumbiara e afluentes da margem esquerda do igarapé Patoá.

Nove grãos de minerais platiníferos coletados em drenagem que corta os basaltos da Formação Anari foram analisados por microssonda eletrônica. Oito deles são ligas de Hg-Pd (Atheneíta?) e um é de Ag-Pd.

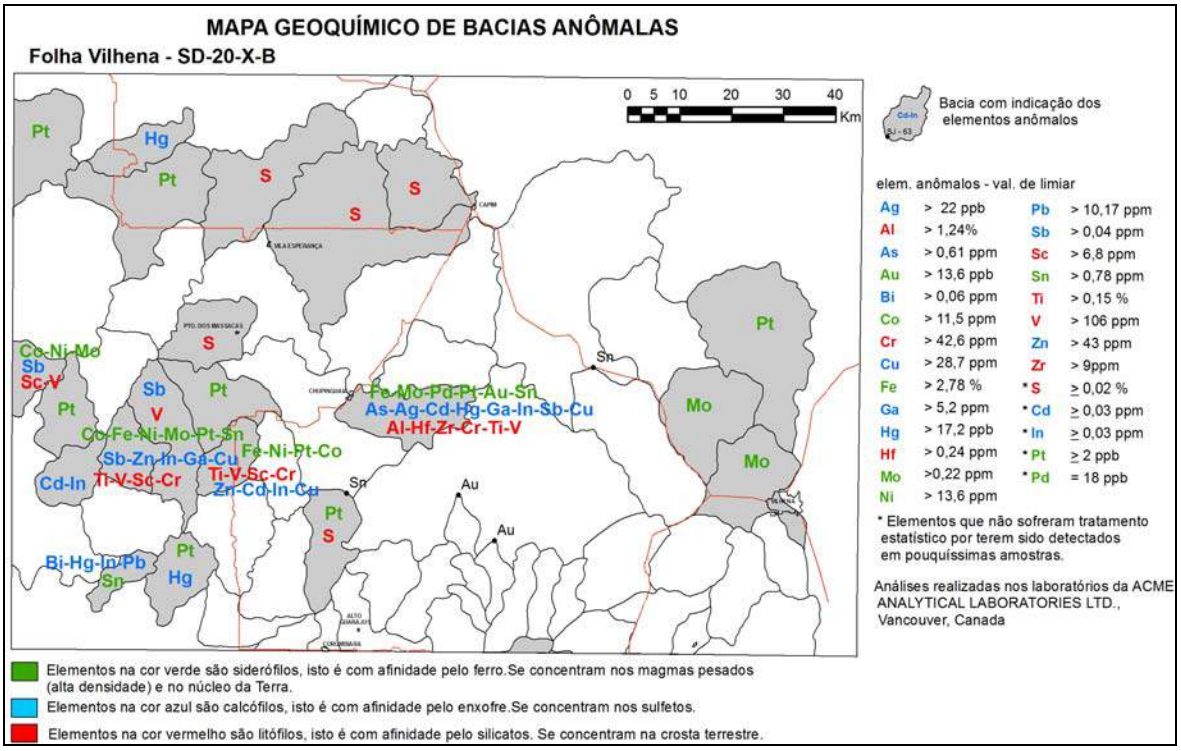


Figura 1- Mapa Geoquímico de Bacias Anômalas com a distribuição da associação de elementos.

3.2. Folha Pimenteiras

Observando-se o Mapa de Zonas Geoquimicamente Anômalas (fig. 2), dois conjuntos de amostras e suas respectivas sub-bacias com associações anômalas de elementos se destacam. O primeiro, na região que engloba a cidade de Colorado do Oeste e o segundo na região ao sul-sudoeste da cidade de Cerejeiras.

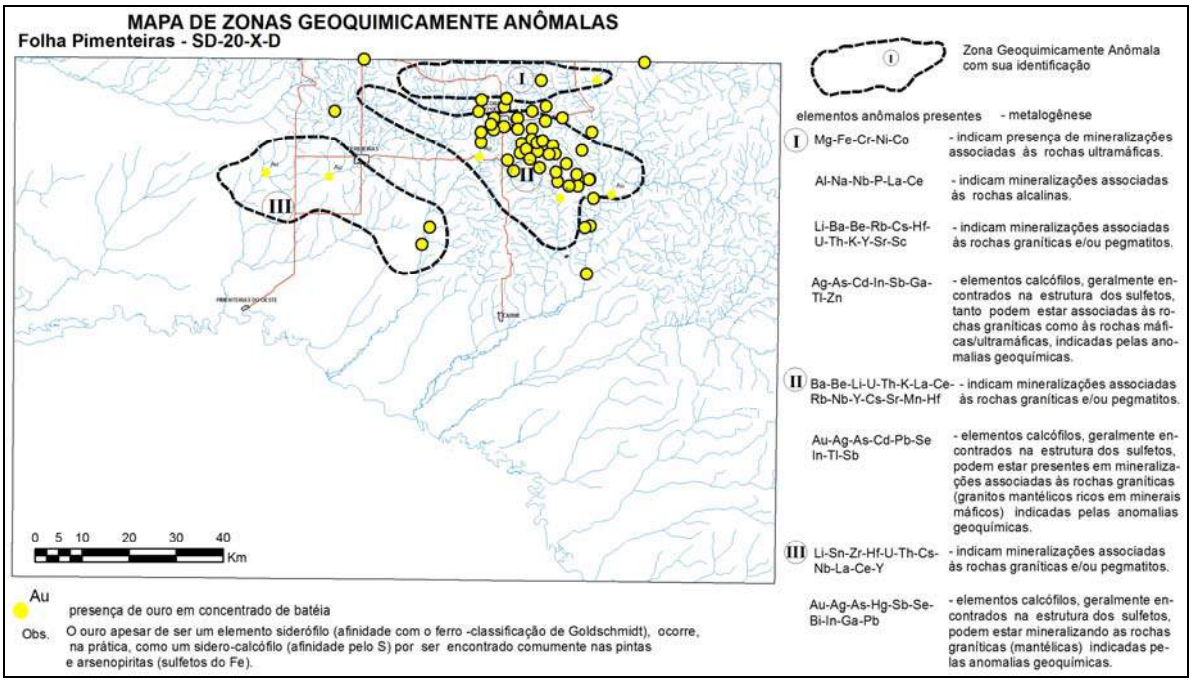


Figura 2- Mapa de Zonas Geoquimicamente Anômalas com suas respectivas associações metalogenéticas.

Na região de Colorado do Oeste as associações geoquimicamente anômalas de elementos sideróﬁlos, litóﬁlos e calcóﬁlos, refletem prováveis mineralizações oriundas das rochas máficas e/ou ultramáficas (Máficas Cidade de Colorado; Complexo Máfico-Ultramáfico Trincheira e Máficas-Ultramáficas Igarapé Hermes) e de rochas graníticas (Suíte Intrusiva Alto Escondido; Suíte Intrusiva Igarapé Enganado e Suíte Intrusiva Cerejeiras), de mesma idade, que lá afloram, com destaque para a ocorrência de pintas de ouro em concentrado de bateia. Entretanto, as associações de elementos anômalos como Fe-Mg-Cr-Ni-Co, típica de rochas ultramáficas; Ag-As-Sb-Zn relacionadas à mineralizações sulfetadas e Al-Ba-Be-Ca-Cs-K-Li-Mn-P-Rb-Sr pertinentes a rochas plutônicas, indicam claramente suas origens para estas rochas, intrudidas ou subjacentes aos arenitos da Formação Utiariti.

Na região sul-sudoeste da cidade de Cerejeiras as associações de elementos anômalos encontradas nas amostras cujas áreas de suas bacias de captação encontram-se sobre terrenos cenozóicos da Formação Guaporé, que refletem possíveis mineralizações, subjacentes, epitermais, relacionadas a rochas graníticas e pegmatíticas (Al-Li-La-Ce-Nb-U-Th-Sn-Zr-Ti-V) e a presença de sulfetos (Au-Ag-As-Bi-Pb-Sb-Se-Hg-Ga-In). Estes últimos também podem estar relacionados à presença de formações ferríferas bandadas da Suíte Metamórfica Colorado que aparecem em algumas “janelas” dentro de diversas bacias de captação.

RECURSOS MINERAIS E INDICADORES METALOGENÉTICOS DA FOLHA NA.20-X-A-III, VILA DE TEPEQUÉM

Heitor F. GRAZZIOTIN[1]; João Batista F. de ANDRADE[1]

1- Serviço Geológico do Brasil – CPRM – heitor.grazziotin@cprm.gov.br; joao.freitas@cprm.gov.br

Resumo

O Projeto Amajari, mapeamento geológico na escala 1:100.000, gerou indícios e ocorrências de mineralizações; os estudos prospectivos identificaram pintas de ouro em concentrados de bateia (*cb*) das aluviões, e anomalias geoquímicas de Au, Ag, Sb, Pb, Sb, Se, Th, U e $ETRL_S$: La e Ce. Vinculam-se a uma zona de cisalhameto (ZC) transcorrente direcional, rúptil-dúctil, em rochas graníticas sulfetadas da Suíte Pedra Pintada no centro-leste, subvulcânicas ácidas do Grupo Surumu no centro-sul, e tonalíticas, graníticas/granodioríticas foliadas do Complexo Trairão, no sudoeste da área. A serra Tepequém abriga depósitos neogênicos aluviais e subordinados colúvio-eluviais, oriundos dos níveis conglomeráticos do Membro Cabo Sobral - Formação Tepequém, hoje garimpos exauridos de diamantes e ouro como subproduto no centro da folha. Na porção norte da área, foi definido um alvo de 28 Km ao longo da bacia do Amajari, com minerais indicadores de diamantes e anomalias geoquímicas de Au, Ag, Se e Te. A cartografia geológica e os indícios geofísicos do Lamprófiro Serra do Cupim, em áreas onde não foram mapeados os conglomerados Cabo Sobral, sugerem uma origem lamproítica para os diamantes. Um garimpo desativado de ametista situa-se no centro leste da folha, em cascalhos aluviais com *bed-rock* de saprólitos de álcaligranitos fraturados da Suíte Aricamã, em cujas fraturas houve percolações de veios de quartzo com mineralizações de ametista drusiforme. Os testes microtermométricos indicaram uma origem hidrotermal tardia, de baixas temperaturas, colocação rasa ou pegmatítica, a partir de veios intrusivos nos granitos tipo A da Suíte Aricamã ou em ignimbritos do Grupo Surumu.

Palavras-chave: Indícios, mineralizações, ouro, diamante, ametista.

Abstract

The Amajari Project, 1:100.000 scale geological mapping, generated indicia and mineralization occurrences; the prospecting studies identified gold spots in alluvial pan concentrates (*pc*), Au, Ag, Pb, Sb, Se, Th, U, LREE: La, Ce, geochemical anomalies. Linked to a ruptil-ductil strike-slip-fault shear zone (SZ), in middle-east sulfided granitic rocks of Pedra Pintada Suite, in the middle-south acid subvolcanic Surumu Group, and in the foliated tonalitic granitic/granodioritic rocks of Trairão Complex, on southeast area. The Tepequém Mountain shelters neogenic, alluvial and minor colluvial-elluvial deposits derived from conglomerate levels of Cabo Sobral Member - Tepequém Formation, today diamonds and gold by-product depleted artisan mines, center–sheet located. In the north portion, a 28 Km long target with diamonds indicators minerals and Au, Ag, Se, Te anomalies was defined. The geologic cartography and Serra do Cupim Lamprophyre geophysical indicia, where Cabo Sobral conglomerates weren't mapped, suggest a lamproitic origin for diamonds. An inactive amethysts artisan mine in alluvial gravels above Aricamã Suite fractured alkali-granite saprolites, is located in the middle-east, whose fractures percolated quartz veins with amethyst druses mineralization. The microthermometric tests indicated a low temperatures hydrothermal origin, shallow or pegmatitic emplacement, by intrusive veins in A-type Aricamã Suite granites or in Surumu Group ignimbrites.

Keywords: indicia, mineralization, gold, diamond, amethyst.

1 - Localização

A área localiza-se no extremo norte de Roraima a noroeste de Boa Vista e limita-se pelas coordenadas $3^0$30'00'' – $4^0$00'00'', latitude norte, e $61^0$30'00'' - $62^0$00'00'', longitude oeste. O acesso se faz por rodovia asfaltada, RR-203.

2 - Materiais e métodos

As investigações incluíram geoquímica de concentrado de bateia (*cb*) com contagem de pintas de ouro e sedimento de corrente (*sc*). Foram bateados 20 litros de cascalho em contato com o substrato (*bed-rock*), no leito ativo das drenagens; o peso dos concentrados variava entre 60-80 g, a depender da natureza do material bateado, foram quarteadas

alíquotas de 30 a 40 g, posteriormente remetidas para análise química no ACME Labs., com emprego dos métodos ICP-MS e ICP-ES & MS. Utilizou-se utilizados dados de análises químicas de solo, geofísicos (gravimétricos e radiométricos); e de microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS), difração de raios-x (DR-X) no laboratório de mineralogia do Centro de Geociências da UFPA, dos concentrados de peneira (*cp*) malha 6, 3 e 1,5 mm, das aluviões, para minerais indicadores (satélites) de diamantes no ambiente aluvial (Grazziotin, 2010).

3 - Ouro

No centro-leste da folha, estação HG-239, foram contadas 147 pintas no *cb* nas aluviões sobre microgranodioritos cataclasados e hidrotermalizados, tipo I, cálcio-alcalinos de alto k, com *box-works* de sulfetos, da Suíte Pedra Pintada, Corpo Flexal, com intrusões do Gabro Igarapé Tomás e Diabásio Avanavero; a análise química revelou Au=38,5 ppm, Ag=5,1 ppm, e Th=81,3 ppm, no *sc* Se=0,2 ppm (Grazziotin *et al.,* 2010); A mineralização se localiza num *trend* N60^{0}E; com feições radiométricas alongadas nos canais do K e U. No centro-sul, HG-165, nas aluviões sobre subvulcânicas ácidas do Grupo Surumu o *cb* revelou: Au=13,5 ppm, Ag=1.4 ppm; Th= 56,5 ppm e Sb= 0,7 ppm, esta zona aponta contrastes gamaespectométricos E-W nos canais do U e Th, na intersecção de alinhamentos magnéticos N45E/N60E, da primeira derivada e do campo magnético. Na porção sudoeste, onde afloram tonalitos, monzogranitos e granodioritos, foliados e com bandamento gnáissico, cálcio-alcalinos tipo I, do Complexo Trairão, estação HG-10, foram contadas 18 pintas e anomalias de Th=546,6 ppm, U=36,2 ppm, e ETR_L: La= 534 ppm, Ce=1.074,1 ppm; na estação HG-253, 60 pintas; e finalmente, HG-255 com 111 pintas de ouro; as anomalias se inserem numa ZC NE-SW (Az 300-310^0), com alinhamentos radiometricos (canais do U, Th e Ternário) e no campo magnético total.

3.1 - Indicadores metalogenéticos: Indícios de Ag, Sb, Pb e Se estão associados geoquimicamente ao Au. La e Ce são, em geral, os ETR mais anômalos. As anomalias vinculam-se a ZC de az 60^0, de 33/3-4 Km, em rochas do Complexo Trairão, da Suíte Pedra Pintada e do Grupo Surumu, com hidrotermalismo (sericitização, epidotização, silicificação, cloritização e sulfetação), cataclase, e milonitização; representa um sistema transcorrente regional (*strike-slip-fault sistem*) rúptil-dúctil a rúptil, com geração de zonas de alívio de pressão e percolação de fluidos, favoráveis à deposição do ouro (Coutinho, 2008).

4 - Diamante

As mineralizações diamantíferas, com ouro como subproduto, situam-se na porção central da folha Vila de Tepequém, na serra do mesmo nome. São garimpos em depósitos secundários neogênicos aluviais, e subordinados colúvio-eluviais, atualmente exauridos; derivam dos níveis de conglomerados oligomíticos com cimento silicoso do Membro Cabo

Sobral, Formação Tepequém, Supergrupo Roraima. A prospecção geoquímica aluvionar no norte da folha, definiu um alvo de mais ou menos 28 Km na bacia do rio Amajari, com minerais indicadores de diamantes nos *cp* dos *placeres* aluviais; a espessura de cascalhos ao longo do *flat* varia de 10 a 80 cm, e em diversas estações ocorrem pintas de ouro nos *cb*. Na porção nordeste, estação HG-216 com de 15 pintas de ouro no *cb*, a análise MEV/EDS do *cp* apontou indicadores ou satélites de diamantes como o cromoespinélio, flogopita, clinopiroxênio cromífero e crandalita-florencita (fosfato de terras raras leves); esta área apresenta em *cb* indícios geoquímicos anômalos em Th, Se e Te, e Sn em *sc*, em cascalhos sobre ignimbritos riolíticos Surumu, onde são intrusivos diques de andesito sulfetado Serra do Cupim. Estas estações orientadas a NE-SW correspondem a um *trend* geofísico-estrutural relacionado à falhas; terrenos ácidos com imagens gamespectométricas de alto K e anomalias magnéticas alongadas NE-SW, com corpos básicos que preenchem fraturas N45-50E visíveis na derivada vertical. No extremo norte, o *cp* numa aluvião sobre o Lamprófiro Serra do Cupim apontou o cromoespinélio como indicador diamantes, e em cascalhos sobre ignimbritos dacíticos hidrotermalisados do Grupo Surumu, estação HG-208, diásporo e flogopíta; foram encontrados ainda indícios geoquímicos anômalos em Au, Ag, Se e 18 pintas de ouro no *cb*. No ponto HG-202, onde o indicador de diamantes é o diásporo, com 8 pintas de ouro e ainda indícios de Au, Ag. A 800 m para norte, a gamaespectometria indica que o canal do K se sobressai no ternário, Figura 4.1, e a derivada do campo magnético nesta área, mostra significativas anomalias dipolares circulares a elípticas alusivas a rochas básicas.

4.1 - Indicadores metalogenéticos: Os níveis conglomeráticos superiores da Formação Tepequém, Membro Cabo Sobral, são os responsáveis pela mineralização diamantífera dos *paleoplacers* nas aluviões e paleoterraços; D'antona, 1988, descreveu o cromoespinélio, diásporo e crandalita-florencita, em *cp* de *placeres* oriundos de conglomerados oligomíticos da Formação Arai, equivalente litológico e estratigráfico da Formação Tepequém, a nordeste da área estudada, no Bloco Sedimentar Pacaraima da fronteira Brasil-Guiana. A cartografia geológica, a presença de minerais indicadores de diamantes, os indícios geofísicos de altos radiométricos no canal do K, Figura 4.1, e anomalias magnéticas dipolares do Lamprófiro Serra do Cupim na margem esquerda do rio Amajari, em áreas onde não foram mapeados os conglomerados Cabo Sobral, sugerem uma derivação lamproítica para os diamantes.

5 - Ametista

Trata-se de um garimpo desativado nas aluviões sobre álcali-feldspato granitos porfiríticos, tipo A, da Suíte Aricamã, no centro-leste da folha. Na área lavrada, cerca de 150 m^2 (6 x 25 m), o pacote aluvial possui 1,80 m de profundidade até o *bed-rock*, um saprólito

de rocha granítica com intrusões de veios centimétricos de quartzo branco leitoso de azimute 80°/47°SE.

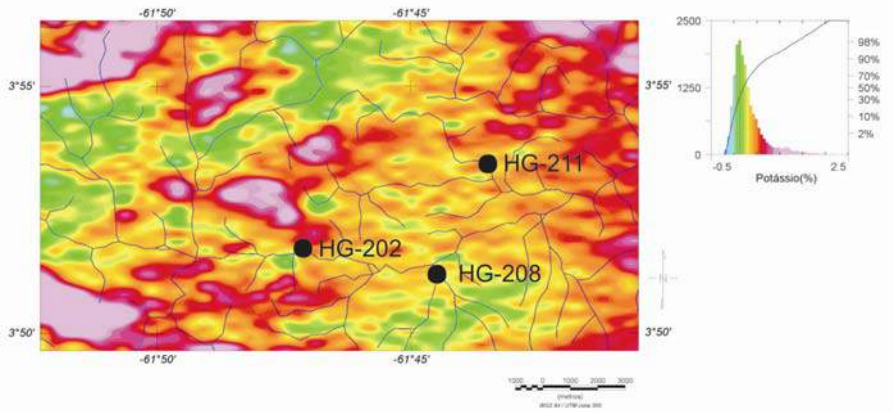


Figura 4.1– Imagem gamaespectométrica do canal K, indicativa do Lamprófiro Serra do Cupim.

No horizonte de cascalho de 0,50 m de espessura, ocorrem principalmente seixos de ametista, quartzo leitoso e sílex. A ametista consiste de agregados de grandes cristais violeta de vários centímetros de comprimento, facetados, no formato de drusas, indicando que preencheu veios ou cavidades. O diâmetro médio dos seixos e blocos é de cerca de 10 cm (mínimo 5 cm e máximo 50 cm, matacões), de médio a baixo grau de arredondamento, em matriz de areia grossa, pouco argilosa, marrom avermelhada. A direção geral da área garimpada é az 80°, a mesma dos veios de quartzo, embora regionalmente predominem fraturamentos de azimutes 30°/330°.

5.1 - Indicadores metalogenéticos: Provavelmente a gênese da ametista se deve ao desmantelamento de veios hidrotermais tardios de baixas profundidades ou pegmatíticos, epitermais (Evans, 1993), intrusivos nos álcali-feldspato granitos tipo A da Suíte Aricamã, ou nas rochas ignimbríticas do Grupo Surumu. Os veios preencheram fraturas por onde percolaram soluções silicosas com precipitação de cristais de quartzo, posteriormente incorporados ao ciclo de transporte/deposição formando *placeres* aluvionares de ametista. A microtermometria revelou inclusões fluidas primárias e pseudosecundárias, monofásicas e aquosas, com temperaturas de aprisionamento baixas, inferiores a 100°C; o que indica uma origem a partir de um fluido meteórico homogêneo.

6- Referências

Coutinho, M. G. N. C. 2008. Província mineral do Tapajós: geologia, metalogenia e mapa previsional para ouro em sig. Rio de Janeiro, 420 p. V. 1(impresso) e V. 2 (CD-ROM).

D´Antona, R. J. G. 1988. Projeto Rio Maú. CPRM/Sureg-Manaus. 78p. (Relatório Técnico).

Evans, A.M. 1993. Ore geology and industrial minerals: an introduction. Blackwell, 3rd Ed. 389p.

Grazziotin, H. F; Dreher, A. M; Fraga, L. M. 2010. Mineralizações auríferas aluvionares do Grupo Surumu, extremo norte de Roraima, indícios geoquímicos e aspectos metalogenéticos. *In:* Simpósio de Exploração Mineral, 4, Ouro Preto-MG. CD-ROM.

Grazziotin, H. F. 2010. Recursos minerais e metalogenia da folha NA.20-X-A-III, Vila de Tepequém. CPRM/Sureg-Manaus. 49p. (Relatório Técnico, impresso/CD-ROM).

ROCHAS PERALUMINAOSAS PRESENTES NO GRUPO SERRA DO ITABERABA ASSOCIADAS A MINERALIZAÇÕES DE OURO

Annabel PÉREZ-AGUILAR[1], Caetano JULIANI[2], Lena Virgínia Soares MONTEIRO[3], Jorge Silva BETTENCOURT[2]

1- Instituto Geológico/SMA - annabelp@igeologico.sp.gov.br; 2- Universidade de São Paulo - cjuliani@usp.br, jsbetten@usp.br; 3 - Universidade Estadual de Campinas - lena@ige.unicamp.br.

Resumo
No segmento central do cinturão Ribeira aflora a seqüência meta-vulcanossedimentar mesoproterozóica do Grupo Serra do Itaberaba, onde há presença de rochas peraluminosas compostas essencialmente por margarita ± coríndon ± muscovita ± rutilo (margarita-coríndon xistos) e por topázio ± rutilo (topázio xistos). São rochas muito enriquecidas em Al_2O_3 (até 78,06%), possuindo varáveis quantidades de SiO_2 (até 34,86%), CaO (até 9,23%), K_2O (até 1,54%) e TiO_2 (até 2,99%), sendo que os topázio xistos apresentam-se muito enriquecidos em F^- (até 8,68%). Estas rochas possuem, também, enriquecimento relativamente alto em W (até 1920 ppm), Zr (até 582 ppm) e V (até 443 ppm). Os dados litoquímicos, associados a dados de $\delta^{18}O$ em rocha total obtidos em amostras destas rochas (6,9 a 10,1‰), sugerem a participação de água hidrotermal-magmática na formação destas rochas, correspondendo os margarita-coríndon xistos e topázio xistos ao produto metamórfico de zonas de alteração argílica e argílica avançada, associados a processos mineralizantes em ouro do tipo *high-sulfidation* submarina presentes na região. Concentrações de Ag (até 3,1 ppm) denotam a mobilização de metais preciosos durante os processos de alteração hidrotermal.

Palavras-chave: rochas peraluminosas, margarita-coríndon xistos, topázio xistos; alteração argílica avançada; mineralização de ouro *high-sulfidation* submarina

Abstract
The Serra do Itaberaba Group, which corresponds to a metamorphosed mesoproterozoic volcano-sedimentary sequence, outcrops in the central segment of the Ribeira Fold Belt. Whithin this group are present peraluminous rocks mainly composed of margarite ± corundom ± muscovite ± rutile (margarite-corundum schists) and of topaz ± rutile (topaz schists). These rocks are very enriched in Al_2O_3 (up to 78,06%), having variably amounts of SiO_2 (up to 34,86%), CaO (up to 9,23%), K_2O (up to 1,54%), and TiO_2 (up to 2,99%). Topaz schist are very enriched in F^- (up to 8,68%). Lithochemical data together with whole rock $\delta^{18}O$ values obtained for samples from these rocks (6,9 a 10,1‰), as well as enrichments in W (up to 1920 ppm), Zr (up to 582 ppm), and V (up to 443 ppm), suggest participation of magmatic-hydrothermal waters associated to geneses of these rocks, corresponding margarite-corundum schists and topaz schists to the metamorphic product of argillic and advanced argillic alteration zones to which are associated oceanic high-sufidation gold mineralization present in the area. Ag concentrations (up to 3,1 ppm) show mobilization of precious metals during hydrothermal alteration processes.

Keywords: peraluminous rocks, margarite-corundum schist, topaz schist; advanced argillic alteration, oceanic high-sulfidation gold mineralization.

1. Introdução

Nas proximidades da cidade de São Paulo, na porção central do cinturão Ribeira (Almeida *et al*., 1973), aflora o Grupo Serra do Itaberaba que constitui uma seqüência meta-vulcanossedimentar mesoproterozóica (Juliani *et al*., 2000). Neste grupo há presença de rochas peraluminosas compostas essencialmente por margarita ± coríndon ± muscovita ±

rutilo (margarita-coríndon xistos) e por topázio ± rutilo (topázio xistos), as quais afloram como lentes com espessuras variando entre 2 e 60 m intercaladas entre metabasitos, rochas metavulcanoclásticas e metapelitos (Juliani *et al*., 1994; Pérez-Aguilar et al., 2007).

2. Geologia

As rochas do Grupo Serra do Itaberaba foram afetadas por paleo-sistemas hidrotermais que se desenvolveram associados à colocação de pequenas intrusões de andesitos/riolitos em um ambiente de retro-arco. Estes paleo-sistemas hidrotermais foram responsável pela gênese de extensas zonas de alteração clorítica cortadas por zonas restritas de zonas de alteração argílica e argílica avançada (Pérez-Aguilar *et al*., 2005; Fig. 1), semelhantes àquelas presentes em depósitos de metais de base do tipo *Kuroko* (Sangster, 1972; Shikazono, 2003). Estas zonas de alteração foram posteriormente afetadas por dois eventos metamórficos de grau médio (Juliani *et al*., 1997). Os produtos metamórficos das zonas de alteração clorítica são rochas compostas por cordierita ± cummingtonita/antofilita ± granada, correspondendo os margarita-coríndon xistos e topázio xistos ao produto metamórfico de zonas de alteração argílica e argílica avançada (Pérez-Aguilar *et al*., 2005; 2007)

3. Materiais e Métodos

No laboratório Actlabs do Canadá foram realizadas 21 análises químicas de elementos maiores e traços pelo pacote WRA + trace 4Lithoresearch, relativas a amostras de marunditos, topazitos e rochas associadas. Os elementos maiores foram analisados pelo método de fusão ICP com metaborato/tetraborato de lítio e os elementos traços foram analisados pelo método ICP/MS. Estas análises foram complementadas pela obtenção dos valores de F^- (ISE). Os dados litoquímicos foram processados através do software MINPET 2,02.

4. Resultados

Quanto aos elementos maiores representativos, os margarita-coríndon xistos apresentam valores de Al_2O_3 variando entre 58,38 e 78,06 %, de SiO_2 variando entre 58,38 e 78,06%, de CaO variando entre 1,69 e 9,23%, de K_2O variando entre 0,11 e 1,54% e de TiO_2 variando entre 1,8 e 2,28%. Quanto aos elementos maiores representativos, os topázio xistos apresentam valores de Al_2O_3 variando entre 49,72 e 53,27%, de SiO_2 variando entre 31,22 e 34,86%, de K_2O variando entre 1,08 e 3,03%, de TiO_2 variando entre 1,23 e 2,99% e de F^- variando entre 6,3 e 8,68%. Em relação aos elementos traços, os margarita-coríndon xistos e topázio xistos exibem enriquecimentos em W variando entre 156 e 1920 ppm, em Zr

variando entre 192 e 582 ppm, em V variando entre 139 e 443 ppm, em Bi variando entre 2 e 315 ppm, em Th variando entre 14,6 e 91,5 ppm, em Cr variando entre 110 e 310 ppm e em Ag variando entre 0,7 e 1,6 ppm. Uma amostra de topázio-sericita xisto apresenta valores de Ag de 3,1 ppm.

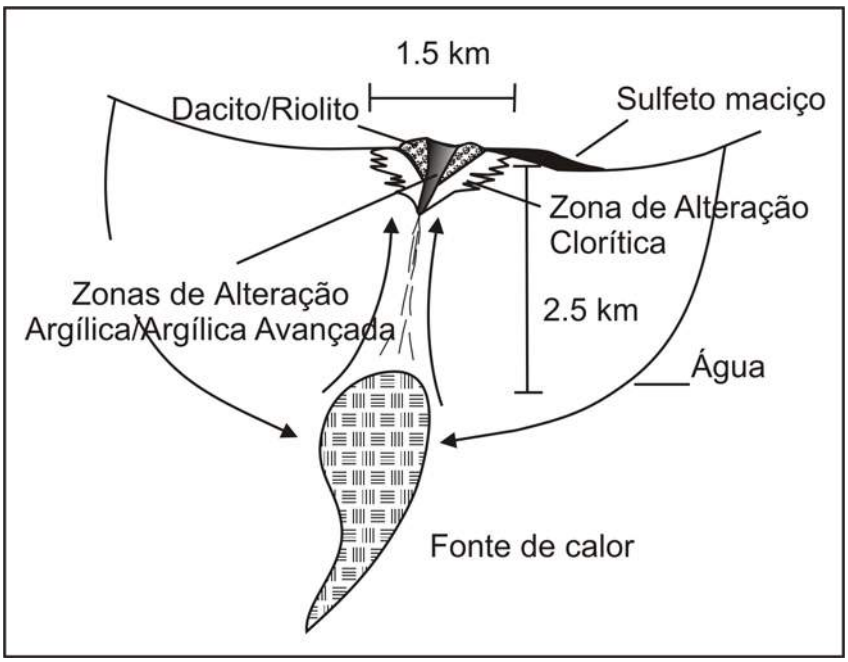


Figura 1 – Reconstrução esquemática dos paleo-sistemas hidrotermais do Grupo Serra do Itaberaba (Pérez-Aguilar *et al.*, 2005)

5. Discusão e Conclusões

O enriquecimento de rochas ígneas e vulcanoclásticas, presentes no fundo oceânico, em Al_2O_4 (até 78,06 %) e TiO_2 (até 2,28%) foi conseqüência da presença de vapores ácidos e sulfatados (*high-sulfidation*) que foram responsáveis pela lixiviação da maioria dos cátions presentes, deixando um resíduo muito rico em Al e Ti, gerando zonas de alteração argílica e argílica avançada, associados à colocação de pequenos corpos de dacitos/riolitos em ambiente de retro-arco. A estes processos de alteração esteve associado mineralizações de Au. Os margarita-coríndon xistos e os topázio xistos correspondem ao produto metamórfico, em grau médio, de zonas de alteração argílica e argílica avançada. Enriquecimentos em CaO (até 9,23%) e devem a sobreposição de um evento de carbonatização. O grande enriquecimento em F^- (até 8,68%) nos protolitos dos topázio xistos indica que os processos de alteração hidrotermal ocorreram em sub-superfície, permitindo a retenção de voláteis. O enriquecimento das rochas peraluminosas em W (até 1920 ppm), Zr (até 582 ppm), Bi (até 315 ppm) e V (até 443 ppm) indica a participação de água hidrotermal-magmática na formação dos protolitos das mesmas, o que é corroborado pelos dados de $\delta^{18}O$ em rocha total obtidos em amostras destas rochas (6,9 a 10,1‰)

(Pérez-Aguilar *et al*. 2007). Enriquecimentos em Cr (até 310 ppm) correspondem a enriquecimentos residuais do Cr presente em rochas básicas de fundo oceânico. Enriquecimentos em Ag (até 3,1 ppm) indica que os processos hidrotermais estiveram associados a mobilizações de metais preciosos, especialmente de Au, intensamente lavrado na época da colônia (Juliani *et al*., 1995). A identificação de rochas peraluminosas em seqüência meta-vulcanossedimentares representa una valiosa ferramenta de prospecção mineral uma vez que estas rochas podem estar associadas a mineralizações de ouro.

Agradecimentos: FAPESP processo nº 2007/00405-0.

6 Referências Bibliográficas

Almeida F.F.M. de, Amaral G., Cordani U.G., Kawashita K. 1973. The Precambrian evolution of the South American cratonic margin south of Amazon River. In: Nairn A.E.M & Stehli F.G. (eds.) *The ocean basin and margins*. New York, Plenum 1, pp. 411–446.

Juliani C., Hackspacher P.C., Dantas E.L., Fetter A..H. 2000. The mesoproterozoic volcano-sedimentary Serra do Itaberaba Group of the Central Ribeira Belt, São Paulo, Brazil: implications for the age of overlying São Roque Group. *Revista Brasileira de Geociência*, **30**: 82–86.

Juliani,C., Beljavskis,P.; Juliani, L.deJ.C.O. 1995b. As mineralizações de ouro de Guarulhos e os métodos de sua lavra no período colonial. *Geologia Ciência – Técnica*, 13: 8-25. (Revista de divulgação técnico-científica do Centro Paulista de Estudos Geológicos do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo)

Juliani, C., Pérez-Aguilar, A., Martin, M.A.B., 1997. Geotermobarometria e evoluçãometamórfica P-T-d do Grupo Serra do Itaberaba (SP). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **69**: 441–442.

Juliani C., Schorscher H.D., Pérez-Aguilar A. 1994. Corundum–margarite schists ("marundites") in the Precambrian Serra do Itaberaba Group, São Paulo, Brazil: geological relationships and petrogenesis. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **66**:498.

Pérez-Aguilar, A.; Juliani, C.; Monteiro, L.V.S.; Fallick, A.E. 2007. Stable isotope study on margarite-corundum schists (metamorphosed high-sulfidation alteration zones) from the Serra do Itaberaba Group, Brazil. In: Miller, J.A. (ed.) International Symposium on Applied Isotope Geochemistry, 7, *Abrstract Volume*, p.106-107.

Pérez-Aguilar, A., Juliani, C, Monteiro L.V.S., Fallick A.E., Bettencourt J.S. 2005. Stable isotopic constrains on Kuroko-type paleo-hydrothermal systems in the Mesoproterozoic Serra do Itaberaba Group, São Paulo State, Brazil. *Journal of South Amererican Earth Science,* **18**: 305–321.

Sangster D.F. 1972. Precambrian volcanogenic massive sulphide deposits in Canada: a review. *Geological Survey of Canada*, Paper 72.

Shikazono, N. 2003. *Geochemical and tectonic evolution of back-arc hydrothermal systems – implication for the origin of Kuroko and epithermal vein-type mineralizations and the global geochemical cycle*. Elsevier, New York, 463p.

Emanações de mercúrio geradas por mineralizações sulfetadas de Zn: uma aplicação em prospecção mineral

Fernanda Cecília Dias BARROS[1]; Jacinta ENZWEILER[2], Otavio A. B. LICHT[3]; Zuleica CASTILHOS[4], Patricia Correia ARAUJO[5].

1- Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)/ Votorantim Metais (VM) – fernanda.barros@vmetais.com.br; 2- Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – jacinta@ige.unicamp.br; 3- MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná - otavio@mineropar.pr.gov.br; 4- Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) – zcastilhos@cetem.gov.br; 5- Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) – paraujo@cetem.gov.br.

Resumo
O uso da geoquímica de gases em trabalhos de prospecção mineral de depósitos não aflorantes e/ou encobertos por rochas não-mineralizadas têm se intensificado nos últimos anos, sendo que a maior parte dos estudos teve enfoque nos gases/vapores de Hg, decorrente ao seu elevado potencial de ionização e pressão de vapor. A temperatura de formação da mineralização é um fator determinante à presença de determinados elementos-traço, dentre eles o Hg em vários depósitos sulfetados e há uma predileção do Hg por depósitos de zinco de baixa temperatura, sendo mais comumente observado nos depósitos do tipo epitermal e *stratabounds.* Outra importante constatação é a forte correlação positiva do Hg com a quantidade de esfalerita dos depósitos minerais estudados. O depósito de Zn-Pb de Santa Maria, localizado na Bacia do Camaquã, no Rio Grande do Sul, foi escolhido como área piloto de testes de emanometria, devido à associação já comprovada, através do estudo prévio dos dados geoquímicos de sondagem, do Hg com a mineralização desse depósito, onde foram observados teores de até 7ppm de Hg relacionados à assembléia sulfetada, representada pelos elementos Zn, Cd, Pb, Sb.

Palavras-Chave: gases, Hg (mercúrio), esfalerita, emanometria, Santa Maria.

Abstract
The use of gas geochemistry in mineral prospecting of deep ore deposits and / or covered by non-mineralized rocks have been intensified in latest years, and most studies have been focused on gas / vapors of Hg, due to its high ionization potential and vapor pressure. The mineralization formation temperature is a determinant factor for the presence of certain trace elements, including Hg in many sulfide deposits and there is a predilection from the Hg to zinc deposits of low temperature and is more commonly observed in epithermal and stratabounds deposits. Another important finding is the strong positive correlation of Hg with the amount of sphalerite from the mineral deposits studied. The Zn-Pb deposit of Santa Maria, located in Camaquã Basin, at Rio Grande do Sul, was chosen as pilot area for testing emanometry because of the already proven association, through previous study of the geochemical drilling database, of the Hg with the mineralization of the deposit, where were observed grades up to 7ppm Hg related to sulfide assemblage, represented by the elements Zn, Cd, Pb, Sb.

Keywords: gas, Hg (mercury), sphalerite, emanometry, Santa Maria.

1. Introdução

A prospecção de novos depósitos minerais requer a utilização de métodos diversos e inovadores. A razão para utilizar gases de Hg como uma ferramenta em exploração mineral está relacionada com sua alta volatilidade, e a sua presumível predileção por formar halos geoquímicos em sistemas mineralizados profundos, sendo sua ampla dispersão resultante tanto da distribuição das fases de vapor como pelo transporte de soluções contendo Hg.

Acredita-se que a principal fonte natural de Hg no ambiente secundário seja a oxidação de sulfetos (Carr & Wilmshurst, 2000). Após a disponibilização no ambiente secundário, o Hg é transportado principalmente adsorvido a material particulado fino (nano e micro-partículas de óxi-hidróxidos de Fe e argilominerais) e, subordinadamente, na forma de gases. Também existe uma forte correlação positiva entre o conteúdo de Hg e a quantidade de C orgânico disponível no solo (Jonasson, 1970; Oliveira *et al.,* 2007 *apud* Castilhos e Rodrigues, 2008).

2. Geologia

O depósito de Santa Maria está hospedado no Grupo Bom Jardim, que por sua vez está inserido no contexto evolutivo da Bacia do Camaquã, representada por uma sequencia de sedimentos siliciclásticos imaturos, do Neoproterozóico ao Ordovinciano, intercalados com rochas vulcânicas intermediárias a ácidas, que bordejam o cinturão móvel Dom Feliciano e recobrem parcialmente rochas mais antigas, pertencentes ao Craton Rio de La Plata (Ribeiro & Fantinel, 1978; Fragoso-César, 1980).

No depósito Santa Maria os sulfetos de Pb e Zn (galena e esfalerita) constituem os principais minerais de minério, ocorrendo subordinadamente sulfetos de Cu (calcopirita, bornita e calcocita) e Ag como subproduto. São identificados dois tipos de minério: o disseminado (estratiforme e zonado), e o remobilizado (minério "*stringer*" formando níveis de sulfeto maciço). A mineralização é não aflorante, está a uma profundidade média de 90 m, na área estudada.

3. Materiais a Métodos

A fim de testar e propor uma metodologia de medições de gases de Hg associados à mineralização do depósito Santa Maria foram coletadas 55 amostras distribuídas em três linhas de amostragem: duas linhas localizadas sobre o corpo de minério mais espesso e rico do depósito (linhas 1 e 2); e uma linha imediatamente a norte deste corpo de minério (linha 3), onde as sondagens já não interceptam a mineralização (Figura 1).

As medidas de concentração do Hg gasoso nos solo foi realizada por espectrometria de absorção atômica, com um equipamento portátil dedicado à essa finalidade: altamente sensível, com baixos limites de detecção, o qual faz uma medida de concentração de gases de Hg no solo a cada segundo (Portable Zeeman Mercury Analyser, Ohio Lumex).

As amostras foram espaçadas de 50m, e em cada ponto de coleta foram efetuadas 34 medidas de Hg gasoso em duas profundidades (geralmente 30cm e 50cm), através de escavações do local com cavadeira "boca-de-lobo". As medições de Hg foram realizadas *in situ*, imediatamente após a escavação e sucção do ar para o interior do espectrômetro.

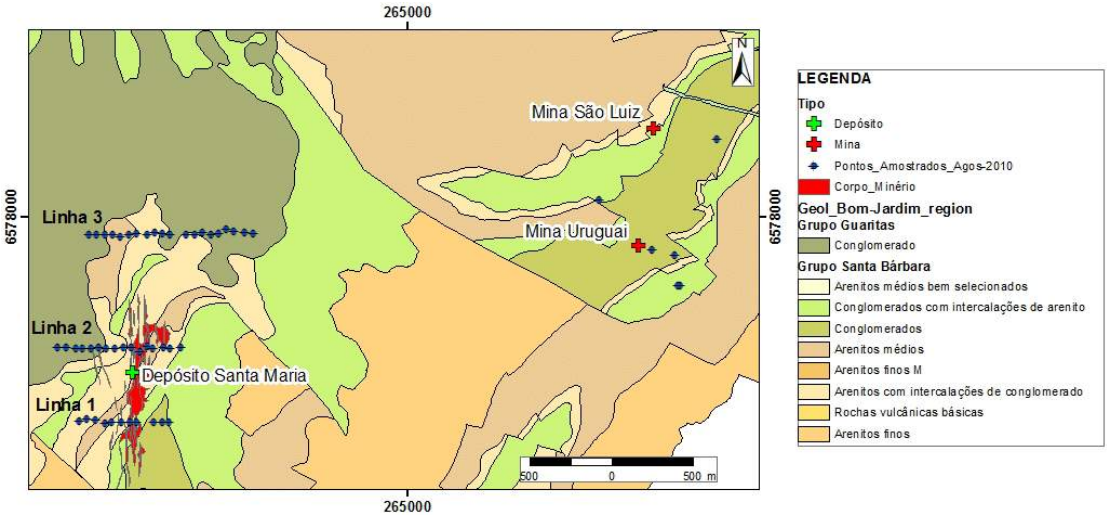


Figura 1. Planejamento de amostragem de gases sobre do depósito de Santa Maria.

Em todos os pontos foram coletadas medidas de Hg gasoso durante os 34 primeiros segundos, nas duas profundidades referidas acima; obtida a temperatura do solo, com um termômetro de álcool; e coletadas amostras de solo, as quais foram posteriormente analisadas em laboratório, pelo mesmo equipamento, com pirólise (de 680°C a 740°C).

4. Resultados Obtidos

A partir das 34 medidas da concentração de Hg gasoso nas duas profundidades anteriormente citadas foram calculados os valores da média e máximo por profundidade, e o valor da mediana foi considerado como o background regional. Na Figura 2 estão os perfis geoquímicos de Hg gasoso e a concentração de Hg no solo para cada linha amostrada, sendo que as linhas 1 e 2 estão sobre a mineralização principal do depósito Santa Maria e a linha 3 está a norte da mineralização, onde o minério já não é mais interceptado por sondagens.

5. Conclusões

Com base nos perfis geoquímicos acima expostos conclui-se que: a) nas linhas 1 e 2 os resultados de Hg gasoso marcaram bem a posição do minério não aflorante de Santa Maria, gerando anomalias nas duas profundidades de solo analisadas; b) observa-se uma forte anomalia de solo e de gases nas três primeiras amostras a leste da linha 1, ainda não explicada, devido a falta de informação de sondagem no local; c) os valores de Hg no solo geram anomalia geoquímica acima do minério da linha 2; d) na linha 3 observa-se uma anomalia de Hg gasoso exatamente acima projeção do corpo de minério interceptado por sondagem na linha 1 e 2; e) aparentemente os altos valores de Hg nas amostras de solo extremo leste e o oeste da linha 2 e 3 (domínio do Gr. Guaritas) são de natureza litológica, e não estão associados a corpos de minério não aflorantes; e, f) as medidas de Hg gasoso

obtidas em maior profundidade no perfil de solo geram uma resposta geoquímica com maiores contrastes em relação ao que as medidas efetuadas em menor profundidade.

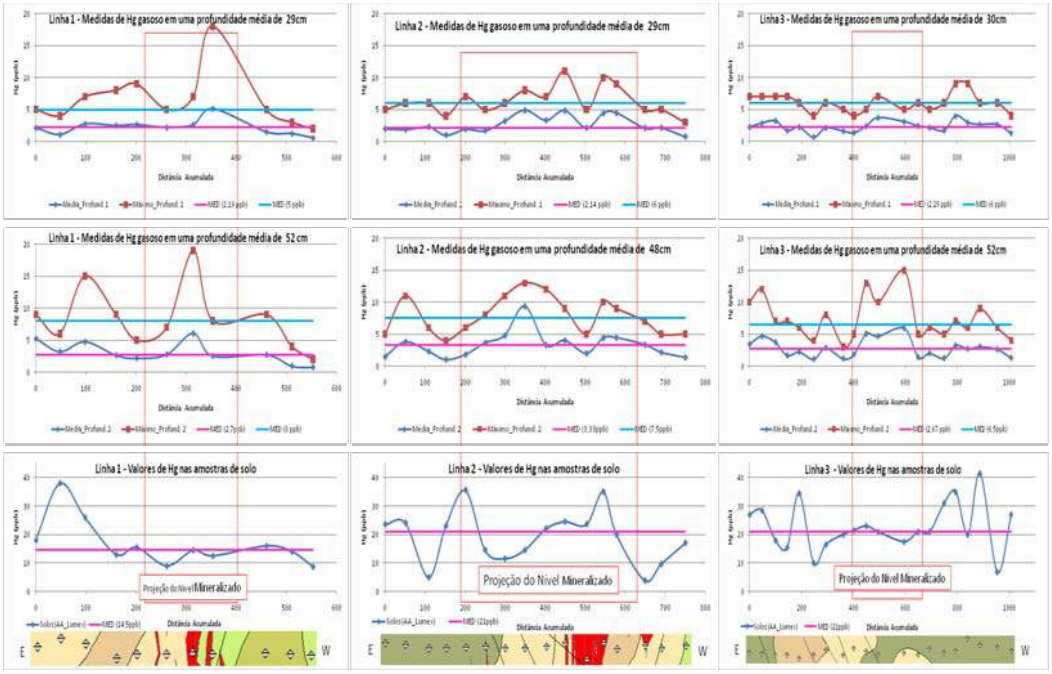


Figura 2. Perfis geoquímicos de Hg gasoso e Hg nos solos nas três linhas amostradas.

6. Referências

Carr, G. R. & Wilmshurst, J.R., 2000. Mercury. In: Govett, G.J.S (ed.) *Handbook of Exploration Geochemistry*, v7. Amsterdam. Elsevier. p. 395-437.

Castilhos, Z.C. e Rodrigues, A. P.C., 2008. Avaliação da Potencial Acumulação de Mercúrio em Peixes dos Reservatórios (previstos) de Jirau e de Santo Antônio, Rio Madeira, RO. In*: Série Estudos e Documentos*. Rio de Janeiro. CETEM/MCT. 103 p.

Fragoso-César, A.R.S., 1980. O Cráton do Rio de La Plata e Cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio-Sul-Riograndense. In: Congr. Bras. Geol., 31, Anais, SBG, v.5, p. 2879– 2892.

Jonasson, I.R., 1970. Mercury in the natural environment: a review of recent work. In: Geology Survey Canadá. p. 70 – 57.

Ribeiro, M., Fantinel, L.M., 1978. Associações petrotectônicas do Escudo Sul-Riograndense. In: *Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul*. Iheringia, Série Geológica 5, p. 19– 54.

PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA DA FOLHA SENADOR POMPEU – CE

Bruno de O. CALADO[1], Edney S.M. PALHETA[1], Ana P. JUSTO[2], Antonio M. de VASCONCELOS[1]

1- Serviço Geológico do Brasil (CPRM/REFO) – bruno.calado@cprm.gov.br; edney.palheta@cprm.gov.br; maurilio.vasconcelos@cprm.gov.br; 2- Serviço Geológico do Brasil (CPRM – SUREG-SP) – ana.justo@cprm.gov.br;

Resumo
Os resultados da prospecção geoquímica da folha Senador Pompeu permitiram delinear domínios geoquímicos e de minerais pesados nos sedimentos de corrente e correlacioná-los com a geologia e recursos minerais. É possível que as anomalias de metais preciosos e seus indicadores nas amostras de sedimentos reflitam mineralizações auríferas em zonas de cisalhamento e de intrusões félsicas.
Palavras-chave: prospecção, geoquímica, sedimento, minerais pesados

Abstract
The geochemical survey of the Senador Pompeu map reflects geochemical signature of sediments and heavy minerals according to the geology and mineral resources. It is possible that anomalies of precious metals and their indicators in sediment samples reflect gold mineralization in shear zones and felsic intrusions.
Keywords: prospecting, geochemical sediment, heavy minerals

1. Introdução

As atividades de prospecção geoquímica nos mapeamentos geológicos regionais objetivam gerar informações quantitativas de elementos traços e minerais em sedimentos de corrente visando os mapas metalogenéticos, que acompanham os levantamentos geológicos básicos. Este trabalho apresenta uma síntese dos resultados da prospeção geoquímica da carta planialtimétrica SB-24-V-D-VI Senador Pompeu, em escala 1:100.000, delimitada pelas coordenadas 39° e 39°30` W e 5°30` e 6° S, região setentrional do Estado do Ceará, que foi realizado pelo Serviço Geológico do Brasil, Residência de Fortaleza, inserido no Programa de Aceleração ao Crescimento do Governo Federal.

2. Materiais e Métodos

A distribuição das estações de amostragem obedeceu a um padrão regular, de forma a abranger a maior quantidade de território possível (Figura 1). As amostras de sedimento ativo de corrente foram coletadas em 386 estações, de forma composta num raio máximo de 50 metros. Em 47 estações, aleatoriamente distribuídas, foram coletadas duplicatas de campo com distâncias não superiores a 500m da estação de amostragem original. As amostras de concentrados de bateia foram coletadas também de forma composta (volume inicial de 12 litros), em 97 estações de coleta, porém, diferentemente dos sedimentos de corrente, nos trechos da drenagem com concentradores naturais (curvas, corredeiras, etc.).

As amostras de sedimentos de corrente foram enviadas para análise na SGS Geosol LTDA, e obedeceu ao seguinte processo analítico: (i) secadas a 60°C e peneiradas a 80 mesh; (ii) digeridas com água régia; e (iii) analisadas para 53 elementos traços por ICP-MS e ICP-OES. Para as amostras de minerais pesados foram tomados 12 litros de material em cada estação pré-definida nos aluviões das drenagens. O material de cada amostra foi concentrado, por meio de bateia no campo, e o produto resultante enviado para análise do laboratório da SGS-Geosol LDTA. A preparação e análise constaram de separação das frações leve e pesada, por líquido denso, seguido de pesagem e separação por

susceptibilidade magnética (imã de mão e separador magnético isodinâmico Frantz). Determinado número dos grãos de cada amostra foram examinados e identificados sob lupa binocular, sendo as quantidades (proporções) de cada mineral estimadas segundo uma escala semi-quantitativa, com registros dos percentuais.

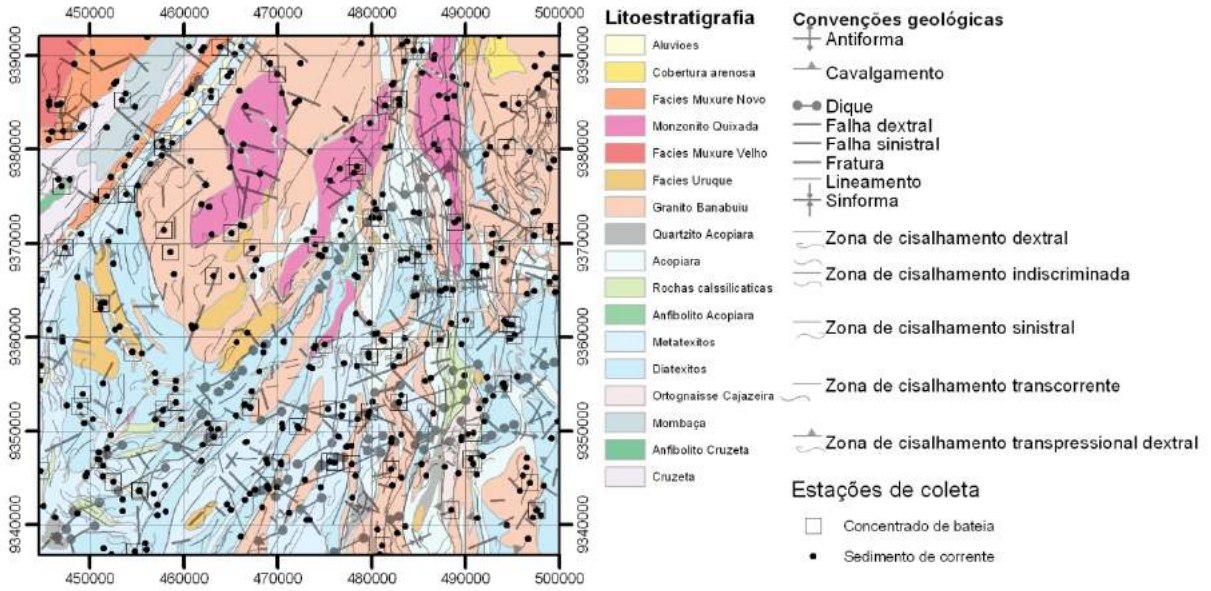


Figura 1 – Mapa geológico simplificado com as estações de coleta de sedimento de corrente e concentrado de bateia.

3 Resultados obtidos

A variação nos resultados entre os indivíduos dos pares de amostras (amostras originais e suas duplicatas de campo) pode ser atribuída a um fator natural, representado pela diferença de material nas drenagens, no intervalo de distância mencionado e aos fatores introduzidos como a influência ou preferência do coletor na coleta, acrescido dos procedimentos de preparação de cada uma das amostras. Os resultados analíticos destes pares de amostras foram submetidos ao teste estatístico t-student. Os resultados desse testes com exceção dos elementos Au, B, Hg, Re, Se, Ta, V e Zr, comprovaram não haver diferença significativa entre as amostras de rotina e as respectivas duplicatas de campo e réplicas de laboratório ao nível de significância de 0,05. Dessa forma a variância de amostragem e análise dos demais elementos pode ser considerada muito pequena em relação à variação natural dos teores dos elementos nas amostras e os resultados analíticos das amostras colhidas são, portanto, confiáveis e aptos para o processamento estatístico.

Por não levar em conta a forma da distribuição dos dados, como não ser afetado pelos valores extremos, foi adotado o método de Diagrama de Juntas (*Box-and-whisker plot* ou diagrama de extremos e quartis) para definir limiares de 1° e 2° ordem (Germano, 2010). Para isto, os dados foram ordenados do menor para o maior, e obtidos a mediana (M), primeiro quartil (Q1), terceiro quartil (Q3) e amplitude interquartil (Q3-Q1). Os limiares de primeira e segunda ordem representam, respectivamente, os limites superiores externos (Q3+3[Q3-Q1]) e os limites superiores internos (Q3+1,5[Q3-Q1]). Este sumário estatístico norteou a confecção dos mapas de distribuição dos elementos químicos e do mapa de anomalias geoquímicas.

A posição geográfica das amostras anômalas em drenagens adjacentes e próximas, provavelmente se deve à continuidade espacial da fonte dos elementos-traço considerados, sejam enriquecimentos normais em certas fácies litológicas, mineralizações ou litotipos em contraste com seus arredores. Tais perímetros, aqui denominados de zonas de favorabilidade, podem ser considerados patamares ou platôs de alto background, nos quais, freqüentemente, estão localizadas as ocorrências e jazimentos minerais.

Anomalias de Ag e Te e altos teores de Ca e Hf em sedimentos de corrente do afluente do Riacho Patu, região noroeste da carta Senador Pompeu. Esta área sob influência das rochas do Complexo Granítico Rio Quixeramobim apresenta elementos farejadores de metais preciosos. Na região foram descritos quartzo-dioritos e monzonitos porfiríticos e destaque relativo de epidoto (5-25%) em concentrado de bateia, mineral tipicamente metamórfico e hidrotermal.

A zona II apresentou anomalias de Ag, Be, Bi, Cs, Hf, In, Li, Sb, Te e W e altos teores de Cu, Nb, Mn, Rb, Sc e Sn em sedimentos de corrente do Riacho Boa Vista, região norte-nordeste da carta Senador Pompeu. A presença dos elementos Be, Cs e Li podem estar relacionados aos veios de pegmatito com turmalina, descritos cortando os meta-leucogranitos Banabuiú. Uma ocorrência mineral de berílio (AP-063) e água-marinha em veio pegmatítico homogêneo foi descrito nesta região. Os elementos Ag, Sb, Te e W sugerem processos mineralizantes nesta unidade. Os minerais de hematita, xenotímio e pirita foram destaques nos concentrados de bateia.

A zona III apresentou anomalias de Be, Bi, Ca, Cs, Hg, Li, Lu, Rb, Tl e Yb e altos teores de Al, Co, Cu, Ga, Hf, Mg, P, Sc, Sn, V, Zn, Y e Zr em sedimentos de corrente do Riacho Valentim, e anomalias de Bi e Mo com altos teores de Na em afluente do Riacho Capitão Mor, região central da carta Senador Pompeu. Esta zona está inserida no domínio das rochas do Monzonito Quixadá, meta-leucogranitos Banabuiú e Complexo Granítico Rio Quixeramobim, seccionados por zonas de cisalhamento transcorrente. A presença dos elementos Be, Cs, Li e Rb podem indicar os pegmatitos, embora na região predomine granitóides porfiríticos. Os elementos Bi e Hg podem ser farejadores de ouro e indicar processos mineralizantes.

A zona IV apresentou anomalias de Bi, In, Mn e Te e altos teores de Be, Ca, Cs, In, Li, Lu, Sb, Sc, Sn e Yb em sedimentos de corrente do Riacho Cabeça de Boi e Bi, Ti e V e altos teores de Ca, Lu e Yb em afluente do Riacho Valentin, região nordeste da carta Senador Pompeu. Nesta região foram descritos veios pegmatitos esbranquiçados em leucogranitos, biotita granitóide porfirítico e ocorrência mineral para ferro (AP-021), além de zonas de cisalhamentos transcorrente N-S. Esta ocorrência mineral constitui veios e bolsões quartzo ferruginoso associado a rochas calciossilicáticas, inseridas entre as rochas supracrustais do Complexo Acopiara. Os elementos Bi e Te, neste caso, podem indicar processos hidrotermais mineralizante associados ao metamorfismo desta unidade metassedimentar.

A zona VIII apresentou anomalias de Ag, Au, Ca, Hf, In, Mg, P e Te, com altos teores de Bi, Cr, Cs, Li, Lu, Nb, Ni, Sb, Sc, Sn, Ti, V, Yb e Zn nos sedimentos do Riacho Formigueiro e anomalias de Be, Cs, In e Li com altos teores de Al, Bi, Co, In, Lu, Mg, Mn, Rb, Sc, Sn, V, Yb e Zn no afluente do Riacho Valentin, região nordeste da folha. Nesta região foram descritos metagranitos com granada porfirítica, no contexto dos meta-leucogranitos Banabuiú e os meta-granitóides porfiríticos do Monzonito Quixadá, com zonas de cisalhamento transcorrente N-S. A ocorrência mineral (MM-157) para minerais de pegmatito com água marinha, berílio, turmalina, quartzo e feldspato, pode ser a fonte para

os elementos de Be, Cs, Li e Rb nos sedimentos. A zona de cisalhamento N-S e a continuidade com a zona IV a sul pode indicar que Ag, Au, In, Bi, Nb e Sn estejam associados a processos hidrotermais e mineralização. Uma amostra (EP 054) de muscovita granada metagranito na área de influência desta zona apresentou teores de 0,2 ppm de ouro e altos teores para Bi (0,88 ppm).

A zona IX apresentou anomalias de Mo e altos teores de Cu, Nb e Sb em sedimentos do Riacho Marafoã, região centro-sul da carta Senador Pompeu. Nesta região ocorrem metatexitos do Acopiara e sua relação com os meta-leucogranitos Banabuiú, como também zonas de cisalhamento transcorrente N-S. Este Riacho apresentou destaque para piroxênio com 50 a 75% em concentrado de bateia. A ocorrência de ferro (EP835) em veio silico-ferruginoso, associado à diatexitos nas proximidades desta zona, poderia explicar anomalias de As, Sb e Mo nestes sedimentos, sugerindo uma continuidade regional para estes remobilizados de quartzo.

A zona XII apresentou anomalias de Ta e altos teores de Ce, La, Se e Tb nos sedimentos do Riacho das Pedras e Ta e Sb e altos teores de Mo e Se nos sedimentos do Riacho da Serra, região nordeste da carta Senador Pompeu. Esta região está inserida no domínio dos pegmatitos heterogêneos do tipo elementos raros, provenientes de fracionamento a partir de magmas parentais de composições variadas. Na área foram cadastrados três garimpos inativos associado a veios pegmatíticos encaixados nos meta-leucogranitos, com minerais de columbita-tantalita, muscovita, berílio, ambligonita, lepidolita, albita e quartzo, entre outros. Em concentrado de bateia foram destaques os minerais pesados ilmenita, scheelita, estaurolita e turmalina.

4 Conclusões

Os resultados de análises químicas e mineralométricas de sedimentos de corrente da carta Senador Pompeu foram consistentes com o contexto geológico e dos recursos minerais, o que justifica sua aplicabilidade.

Anomalias de metais preciosos e seus farejadores foram encontrados em todo o contexto geológico da carta Senador Pompeu. Os modelos de ouro associado a zonas de cisalhamento e/ou plutonismo porfirítico devem ser investigados nos terrenos neoproterozóicos.

A presença de cromita em concentrado de bateia nos sedimentos do afluente do Riacho Verde, região centro-sudoeste da carta Senador Pompeu, sugere a presença de rochas ultramáficas na unidade Acopiara, ou estes metassedimentos do Acopiara teriam como provável área fonte os cromititos da Unidade Tróia.

5 Referências bibliográficas

Andriotti, J.L.S., 2010. Interpretação de dados de prospecção geoquímica com auxílio de estatística. Porto Alegre:CPRM, 2010. 73p., ilust.

Germano, M.J., 2010. Prospecção Geoquímica: conceitos e interpretação dos dados. Curso ministrado pelo Prof. Germano Melo Junior. Departamento de Geologia da UFRN.

Resgate de dados geoquímicos de projetos antigos da CPRM para utilização nos projetos atuais de cartografia geoquímica regional. Estudo de caso: Folha Ji-Paraná (SC.20-Z-A), RO.

Cassiano Costa e CASTRO[1]

1- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) – cassiano.castro@cprm.gov.br

Resumo
Este trabalho apresenta de forma preliminar os principais dados geoquímicos existentes na Folha Ji-Paraná (SC.20-Z-A). Resgatou-se do GEOBANK 195 análises de concentrados de bateia, sedimentos de corrente e química de rocha, além de, mais quatro projetos que não constam no GEOBANK. Com a utilização das análises já cadastradas e dos projetos antigos executados na área foi possível resgatar toponímias e/ou pontos das principais ocorrências minerais e metaloctetos litológicos e estruturais das mineralizações presentes na folha. A análise criteriosa de projetos geoquímicos anteriores realizados na área de mapeamento abre perspectivas para um melhor aproveitamento da etapa de campo.

Palavras-chave: Geobank, Folha Ji-Paraná, Projetos antigos da CPRM.

Abstract
This paper presents in a preliminary form the main geochemical data existing in the Sheet Ji-Paraná (SC.20-Z-A). Analysis of pan concentrates, stream sediments and rock chemistry, besides four more projects not included in the database were retrieved from the GEOBANK 195 database. It was possible to recover and place names or points of major mineral occurrences present in the sheet with the analysis already registered in the database and from old projects executed in the area. A critical analysis of previous projects developed in the area of geochemical mapping opens perspectives for a better avail of the field stage.

Keywords: Geobank, Sheet Ji-Paraná, old projects of CPRM.

1. Introdução

Este trabalho tem como objetivo mostrar a importância do resgate de dados históricos da empresa para utilização nos atuais levantamentos geoquímicos regionais. Especificamente, apresenta-se o estudo de caso da Folha Ji-Paraná (SC.20-Z-A) (Figura 1), que atualmente encontra-se em fase de desenvolvimento, com previsão de entrega para o final de 2011.

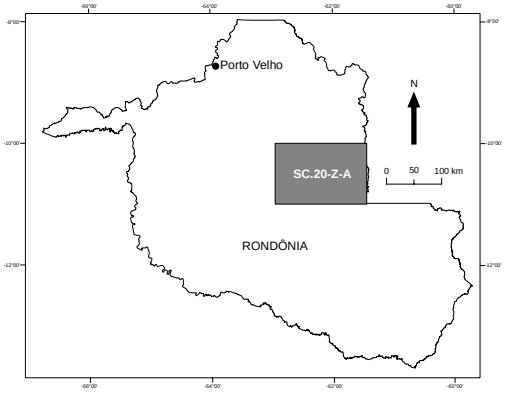


Figura 1. Mapa de localização da Folha Ji-Paraná (SC.20-Z-A).

2. Métodos de trabalho

Atualmente, no GEOBANK, existem 26 projetos cadastrados no Estado de Rondônia, com um total aproximado de 15.581 alíquotas geoquímicas analisadas. Estas subdividem-se em: 5.988 sedimentos de corrente, 4.375 concentrados de bateia, 3.909 solos, 1.309 rochas e 5 minerais-minérios (Figura 2).

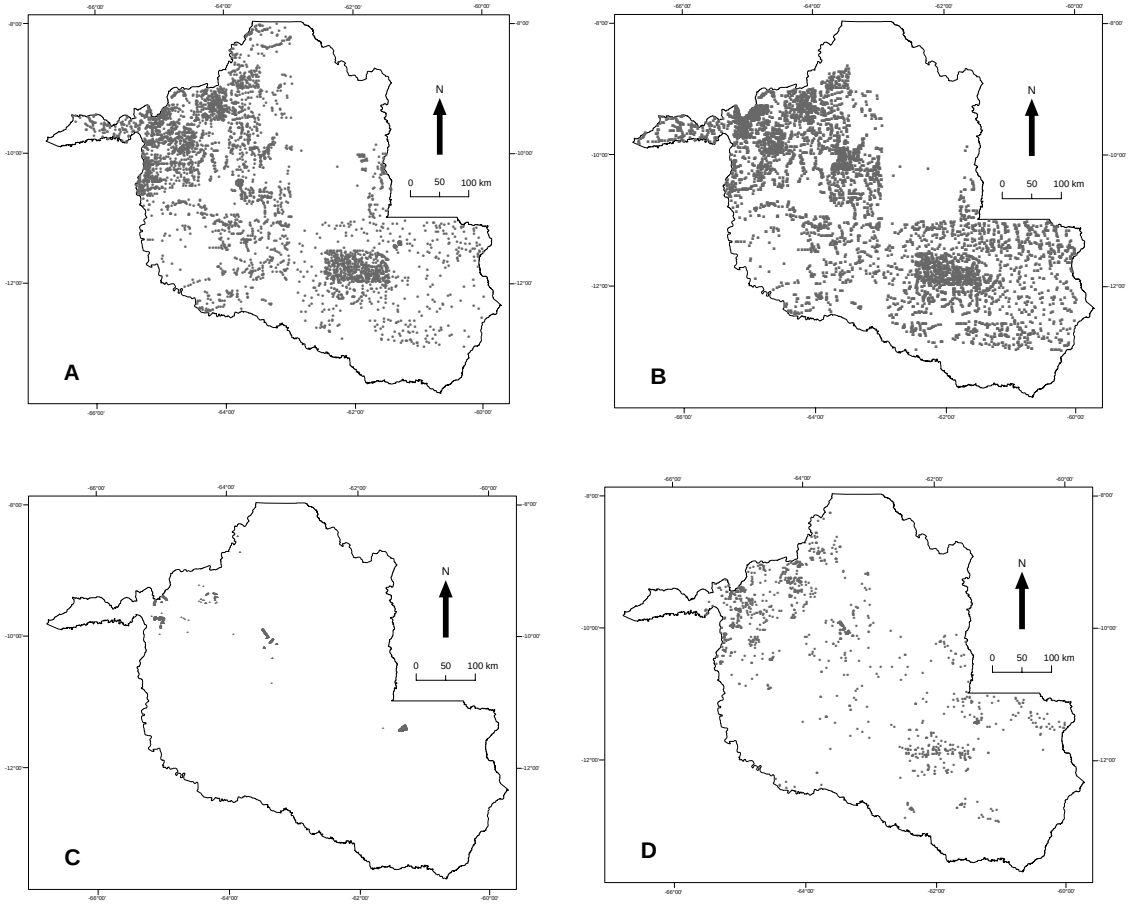


Figura 02: Localização dos pontos cadastrados no GEOBANK em Fevereiro/2011. A) amostras de concentrado de bateia, B) amostras de sedimento de corrente, C) amostras de rocha e D) amostras de solo.

Na área de trabalho, resgatou-se do GEOBANK 99 análises semi-quantitativas de concentrados de bateia, 54 análises sedimentos de corrente por espectrografia de emissão semi-quantitativa para 30 elementos e espectrografia de absorção atômica para os elementos Cu, Pb, Zn e Au e 42 análises químicas de rocha por fluorescência de raios-x. Estas amostras pertencem ao Projeto Manganês na Serra da Providência e Centro-Leste de Rondônia.

Foram encontrados mais quatro projetos que não constam no GEOBANK. O mais antigo trabalho realizado na área foi uma pesquisa para Mn e Fe realizada em 1978 pela Mineração Itabira. A CPRM possui na área dois projetos (Projeto Rio Jaru e Madeirinha) onde houve prospecção geoquímica e um projeto de compilação de dados existentes até o

ano de 1985 na Folha Ji-Paraná (Projeto Mapas Metalogenéticos e de Previsão de Recursos Minerais).

Os projetos que não constavam no GEOBANK, tiveram seus mapas originais digitalizados e georreferenciados. Após esta etapa, as estações de amostragem geoquímica e zonas geoquímicas foram extraídas com o auxílio do software ARCGIS 9.3.1 e os boletins de análise (quando existentes) foram integrados ao ambiente SIG.

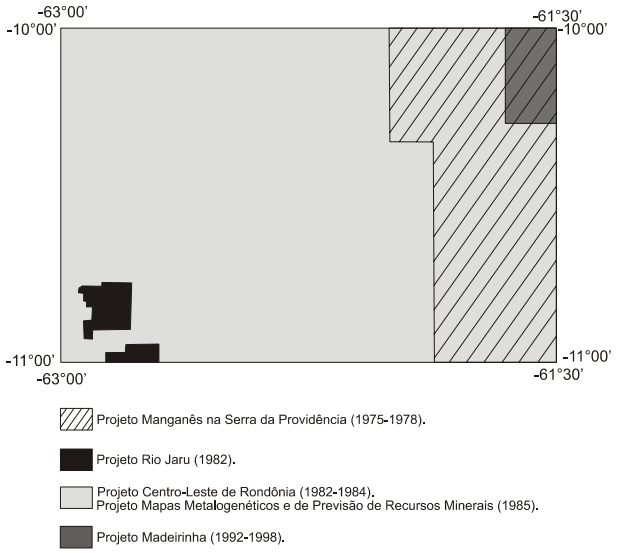


Figura 3. Projetos anteriores realizados pela CPRM na área de trabalho.

3. Resultados obtidos

Com a utilização dos projetos antigos executados na área foi possível resgatar toponímias e/ou pontos das principais ocorrências minerais da folha. Destacam-se quatro garimpos de ouro paralisados no igarapé Arapapá, no rio Tamanduá, na cabeceira do igarapé Valha-me Deus e no igarapé Soledade. Ressaltam-se ainda, a mina de cassiterita, também paralisada, da Mineração Cabixis no rio São João e as ocorrências de diamante nas cabeceiras do rio Pacaás Novos.

Através das conclusões dos relatórios de pesquisa da Mineração Itabira e do Projeto Rio Jaru (projeto de pesquisa própria da CPRM), foi possível resgatar metaloctetos litológicos e estruturais das mineralizações de Mn na Serra da Providência e de ouro no município de Jaru.

Estes metaloctetos podem contribuir para um direcionamento e adensamento da amostragem em locais predeterminados, já na primeira etapa de campo, assim como, para que material amostrar (sedimento/concentrado/solo/rocha).

Utilizando os concentrados de bateia dos projetos Manganês na Serra da Providência e Rio Jaru, foi possível resgatar a paragênese mineral dos concentrados e,

consequentemente, a paragênese de associada aos principais minerais minérios resistatos da área, como, ouro e cassiterita.

4. Considerações finais

A análise criteriosa de projetos geoquímicos anteriores, realizados na área de mapeamento, abre perspectivas para um melhor aproveitamento da etapa de campo.

O conhecimento prévio da paragênese mineral regional, auxilia no controle de qualidade dos resultados emitidos pelos laboratórios, sejam eles, internos ou externos. Muitas vezes, este conhecimento prévio auxilia na identificação de minerais mais raros.

Também através do conhecimento prévio da paragênese mineral regional, é possível estabelecer previamente minerais guia para o rastreamento de depósitos metálicos e não metálicos existentes na área estudada.

Durante o resgate dos dados geoquímicos deu-se início a consistência na base de dados da CPRM, ou seja, a remoção de duplicação, inserção de pontos antigos ainda não carregados e a relocação de pontos deslocados.

Mapeamento Geoquímico da Bacia do Araripe

Carlos Alberto C. LINS

CPRM – Serviço Geológico do Brasil – carlos.lins@cprm.gov.br

Resumo
Este trabalho foi desenvolvido na bacia sedimentar cretácea do Araripe, utilizando como alvo a Formação Santana constituída de calcários, folhelhos e camadas de gipsita. Nesta formação ocorrem nos folhelhos carbonáticos mineralizações de sulfetos e ocorrências de celestita associadas às camadas de gipsita. Foram coletadas 509 amostras de sedimento de corrente analisadas para Sr, Ba, Cu, Pb, Zn e P e 461 concentrados de bateia com análise mineralógica da fração pesada. Foram estabelecidas sete zonas anômalas de Sr, Ba, P, Cu, Pb e Zn no sedimentos de corrente e seis zonas de destaque mineralógico de celestita nos concentrados de bateia.
Palavras-chave: prospecção geoquímica, celestita, fósforo, sulfetos, bacia do Araripe.

Abstract
This work was developed in the Cretaceous sedimentary Basin of Araripe. The main focus was the Santana Formation constituted by limestone, shale and gypsum layers. In this unit appears Cu, Pb and Zn mineralization in the shale and celestite occurrence in the gypsum layers. The geochemical mapping of the Araripe Basin was executed by the sampling of 509 stream sediments (analyzed for Sr, Ba, Cu, Pb, Zn e P) and 461 pan concentrates (mineralogical analysis). Seven anomalous zones have been established for Cu, Pb, Zn, P, Sr and Ba in stream sediments and six highlights zones of celestita in pan concentrate samples.
Keywords: geochemical exploration, celestite, phosphorus, sulfides, Araripe basin.

1. Introdução

O mapeamento geoquímico da bacia do Araripe foi realizado para dar suporte ao Projeto Gesso do Araripe, em execução pela CPRM. O alvo principal deste levantamento foi a Formação Santana, unidade constituída de calcários, margas, arenitos, siltitos, folhelhos e intercalações de evaporitos (gipsita) que formam as maiores jazidas deste mineral no Brasil. Associados à gipsita ocorrem horizontes de celestita ($SrSO_4$) que podem se tornar um importante insumo econômico agregando valor aos depósitos de gipsita. Ainda associados a Formação Santana ocorrem nos horizontes de folhelhos carbonáticos mineralizações de galena, esfalerita, calcopirita e outros sulfetos, como também a presença de barita associada a gipsita e celestita, MORAES et al. (1976).

2. Metodologia

A metodologia de amostragem adotada, baseada no estudo geoquímico orientativo de LINS (1977) constituiu-se de uma malha de amostragem em drenagens que cortam a Formação Santana por toda a bacia do Araripe. Em cada estação estabelecida foram coletadas amostras do sedimento ativo de corrente e de concentrado de bateia. As amostras de sedimento de corrente (fração < 80 mesh) foram analisadas por ICP-MS e ICP-AES com abertura de água régia para 50 elementos (Ag; Al; As; Au; B; Ba; Be; Bi; Ca; Cd; Ce; Co; Cr; Cs; Cu; Fe; Ga; Ge; Hf; Hg; In; K; La; Li; Mg; Mn; Mo; Na; Nb; Ni; P; Pb; Rb; Re; S; Sb; Sc;

Se; Sn; Sr; Ta; Te; Th; Ti; U; V; W; Y; Zn e Zr). Nas amostras de concentrados de bateia foi feita a identificação mineralógica da fração pesada.

Para este trabalho foram considerados os elementos Sr, Ba, Cu, Pb, Zn e P nas análises de sedimento de corrente e celestita na fração pesada. Os demais elementos e minerais presentes serão considerados quando da conclusão do Projeto Gesso do Araripe, em execução pela CPRM - Serviço Geológico do Brasil.

Em 473 estações de amostragem foram coletadas 509 sedimentos de corrente (36 duplicatas de campo) e 461 concentrados de bateia.

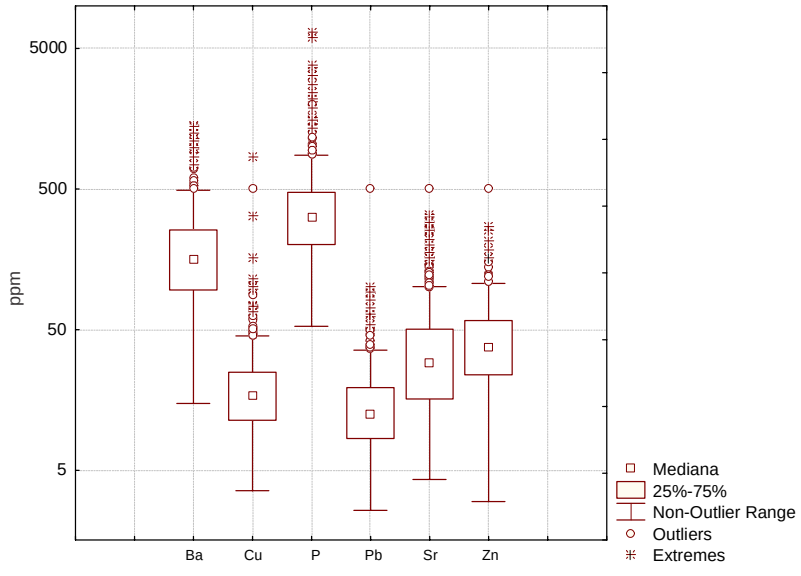
3. Resultados obtidos

Inicialmente em 36 pares de duplicatas foi elaborado um teste de variância t-student com os testes aceitos para todos os elementos considerados neste trabalho.

Na tabela a seguir estão os estimadores dos seis elementos considerados:

	GRAU DETECÇÃO.	AMPLITUDE	MÉDIA ARIT.	MÉDIA GEOM.	DESVIO ARIT.	DESVIO GEOM.	LIMIAR (MGxDG2)
Ba - ppm	*509/509*	*15 - 1408*	*203,90*	*156,24*	*178,02*	*2,069*	*668,91*
Cu - ppm	*509/509*	*3,6 - 850*	*22,72*	*17,12*	*42,06*	*1,899*	*61,75*
P - ppm	*503/509*	*53 - 6533*	*435,42*	*316,12*	*558,31*	*2,075*	*1361,65*
Pb - ppm	*509/509*	*2,6 - 91,9*	*15,76*	*13,10*	*11,45*	*1,794*	*42,17*
Sr - ppm	*509/509*	*4,3 - 326*	*42,98*	*29,80*	*46,59*	*2,263*	*152,66*
Zn - ppm	*509/509*	*3 - 273*	*44,09*	*35,10*	*31,58*	*2,034*	*145,15*

O limiar considerado para estabelecer as estações anômalas foi a média geométrica vezes o desvio geométrico ao quadrado, cujo valor é consistente com os dados da distribuição verificados nos box-whiskers dos elementos, figura a seguir:



Box-Whiskers dos elementos selecionados

Analisando os dados obtidos sobre a base geológica simplificada, foram estabelecidas as zonas anômalas de sedimento de corrente e zonas de destaques mineralógicos de concentrados de bateia.

Duas zonas anômalas de Sr (Ba)

– Uma localizada na parte norte-nordeste da bacia, nas proximidades da cidade de Santana do Cariri, onde existe a única ocorrência cadastrada de celestita na bacia;

- Outra localizada sobre os depósitos de gipsita, na parte sul da bacia.

Seis zonas de destaque mineralógico de celestita

- Três destas zonas estão localizadas numa faixa norte-nordeste da bacia abrangendo os municípios de Santana do Cariri, Crato e Barbalha;
- As demais três zonas estão localizadas ao sul sobre a área onde se situam os principais depósitos e ocorrências de gipsita.

Três zonas de Cu-Pb-Zn

- Estas três zonas anômalas da associação Cu-Pb-Zn estão situadas numa faixa norte-nordeste da bacia, coincidentes com as ocorrências de sulfetos (calcopirita, esfalerita, galena, etc.) nos folhelhos carbonáticos da Formação Santana.

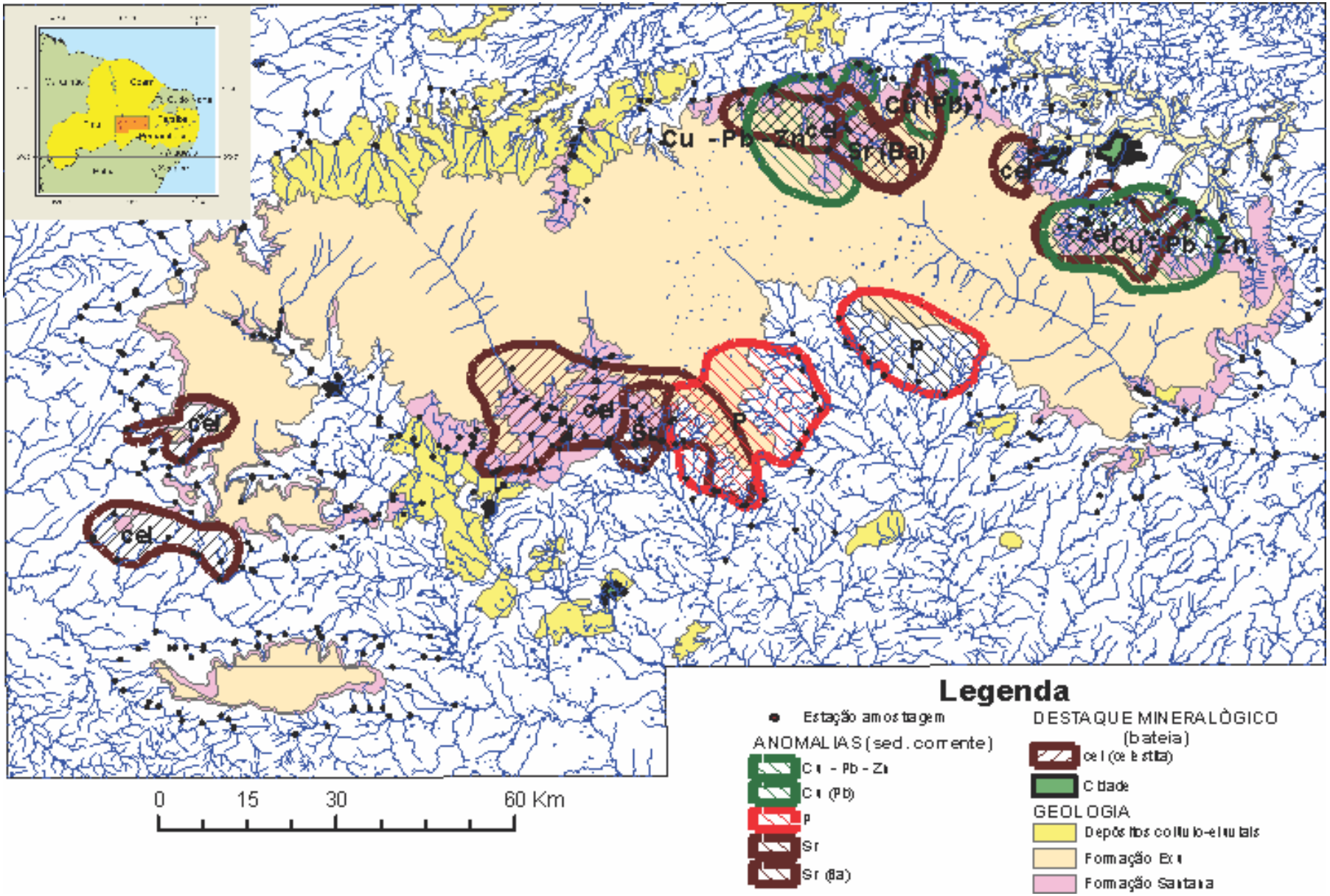
Duas zonas de P

- Estas zonas anômalas de P que ocorrem na parte sul da bacia com valores expressivos de fósforo (valores maiores que 6.000 ppm) não possuem uma explicação na geologia conhecida da área. A fonte destas anomalias poderá estar situada na sequência sedimentar da bacia como no embasamento pré-bacia. Estudos complementares de detalhamento estão em fase de planejamento pelo Projeto Fosfato da CPRM, em execução.

4. Referências bibliográficas

LINS, Carlos Alberto Cavalcanti. Serviço orientativo de geoquímica na sequência sedimentar do Araripe (um modelo para áreas de relevo acidentado). In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE. nov. 1977, Campina Grande, PB. **Atas**. [s.l.]: SBG,. 1977. (Boletim Núcleo do Nordeste da SBG, 6). p. 271-310.

MORAES, João Francisco Silveira de; SANTOS, José Silva Amaral dos; MASCARENHAS, João de Castro. Projeto Santana: Relatório final da etapa I. Texto e anexos. Recife: CPRM, 1976. 8v


Cu - Pb - Zn
cel
Sr (Ba)
Cu (Pb)
cel
cel
Cu - Pb - Zn
P
cel
cel
Sr
P
cel
cel
0
15
30
60 Km
Legenda
Estação amostragem
ANOMALIAS (sed. corrente)
Cu - Pb - Zn
Cu (Pb)
P
Sr
Sr (Ba)
DESTAQUE MINERALÓGICO
(bateia)
cel (celestita)
Cidade
GEOLOGIA
Depósitos colúvio-eluviais
Formação Exu
Formação Santana

Prospecção Geoquímica do Projeto Planalto da Serra - MT

Daliane B. EBERHARDT[1], João Olimpio SOUZA[1], Débora Regina V. dos SANTOS[1], Felicissimo Rosa BORGES[1], Karine GOLLMANN[1], José Luciano STROPPER[1].

1. CPRM – Serviço Geológico do Brasil – SUREG-GO daliane.eberhardt@cprm.gov.br; joao.olimpio@cprm.gov.br; debora.santos@cprm.gov.br; borgesfr@gmail.com; karine.gollmann@cprm.gov.br; jose.stropper@cprm.gov.br

Resumo
Este trabalho apresenta os resultados obtidos na prospecção geoquímica das cartas planialtimétricas Brasilândia, Cacimba e Caiana na escala 1:100.000, do Projeto Planalto da Serra realizada pela CPRM (Serviço Geológico do Brasil). Neste levantamento foram amostrados sedimentos ativo de corrente, concentrados de bateia, de aluvião, de rochas e solos. As anomalias individuais e zonas anômalas identificadas poderão contribuir na identificação de corpos rocha alcalina com características mineralógicas e geoquímicas distintas. As extensas zonas anômalas de cromita são importantes como alvos de pesquisa para kimberlitos, lamproítos e rochas relacionadas.

Palavras-chave: Prospecção Geoquímica, Recursos Minerais, Planalto da Serra, Rochas Alcalinas.

Abstract
This paper presents the results of the geochemical exploration in Brasilândia, Cacimba and Caiana 1:100.000 quadrangles, part of the Planalto da Serra Project, conducted by CPRM (Brazilian Geological Survey). In this survey were sampled stream sediments, alluvial panning concentrates, soils and rocks. The results reveal individual anomalies and anomalous zones that could contribute to identify alkaline rock bodies with different mineralogical and geochemical characteristics. These extensive chromite anomalous zones are an important exploration target for kimberlites, lamproites and related rocks.

Keywords: Geochemical Exploration, Mineral Resources, Planalto da Serra, Alkaline Rocks.

1. Introdução

O Projeto Planalto da Serra envolve as cartas planialtimétricas Paranatinga, Caiana, Brasilândia e Cacimba (Figuras 1.1 e 1.2), sendo as três ultimas componentes deste trabalho. Apoiada em prospecção geoquímica, através de coleta sistemática de sedimentos de corrente, amostras de solo e concentrados de peneira/bateia em aluvião, foi possível delinear áreas anômalas de grande interesse econômico e científico.

2. Materiais e Métodos

A metodologia de amostragem de concentrados de bateia pode ser visualizada no fluxograma abaixo (Fig. 2.1). As análises de sedimento de corrente e de solo foram feitas por ICP-MS, com abertura de água regia em fração menor que 80 mesh, as análises químicas e mineralométricas dos concentrados de bateia foram feitas no laboratório SGS-GEOSOL. Para o tratamento dos dados de sedimento foi usada estatística uni e multivariada.

3. Resultados

A geologia da área é composta predominantemente por rochas glaciogênicas, do Criogeniano interpretadas como sendo da Formação Jangada do Grupo Cuiabá. Também foram mapeadas seqüências carbonáticas do Grupo Araras sobrepostas por diamictitos da base do Grupo Alto Paraguai interpretados como oriundos de um ambiente predominantemente marinho (Souza *et al* 2011). Ocorrem ainda arenitos da Formação Rio Ávila (Bacia dos Parecis) e do Grupo Bauru (Bacia do Paraná). Nas charneiras de dobras das rochas do Grupo Araras ocorrem intrusões alcalinas denominadas Complexo Alcalino Planalto da Serra, as quais são correlacionadas ao Cretáceo segundo diversos autores.

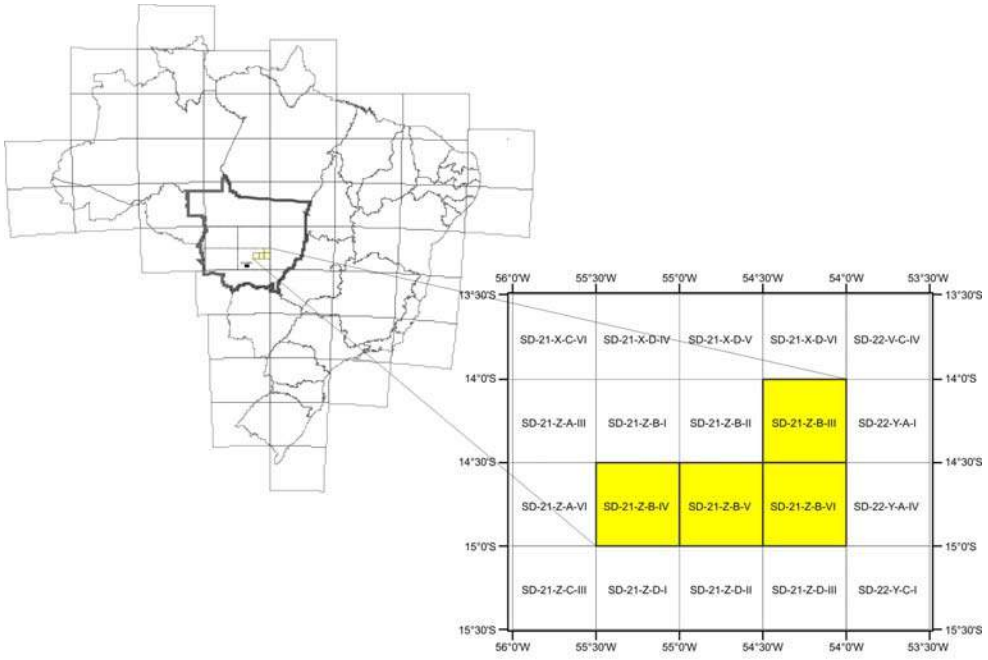


Figura 1.1 - Localização da área.

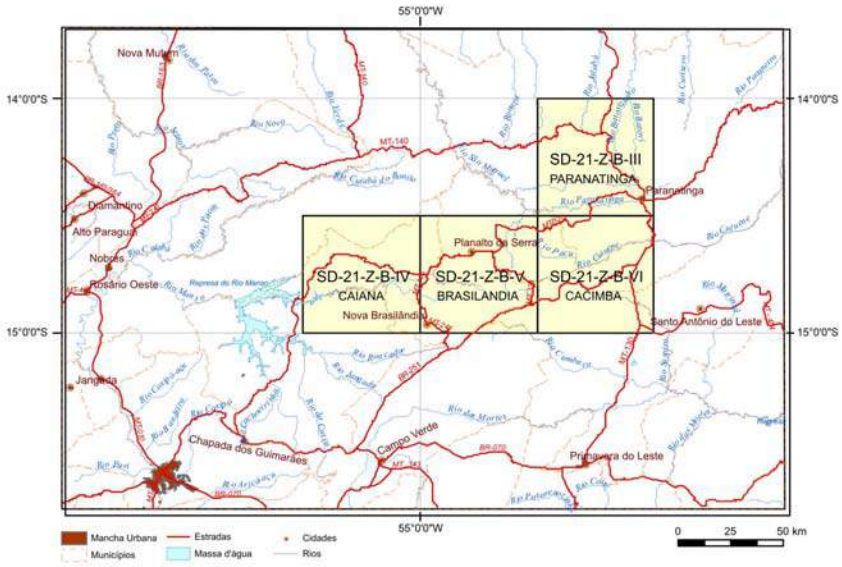


Figura 1.2 - Cidades, principais vias de acesso e drenagens.

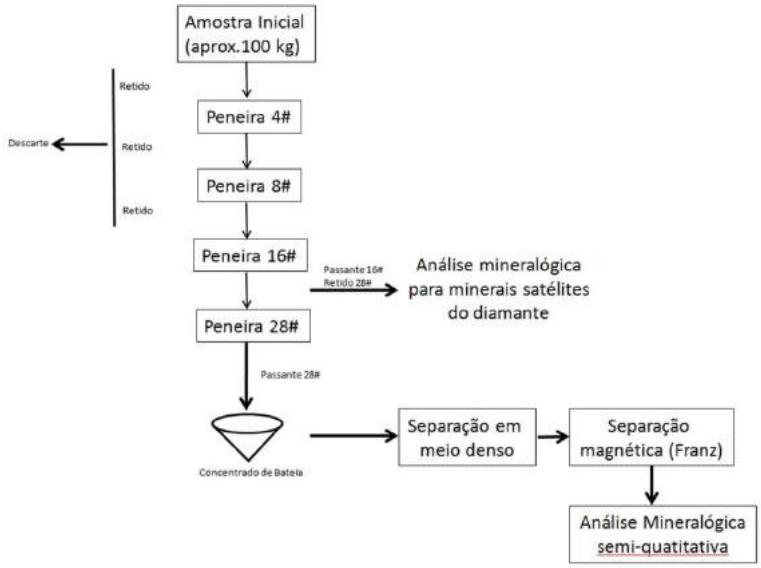


Figura 2.1. Fluxograma com metodologia de amostragem de concentrado de bateia.

Estudos de prospecção geoquímica na porção sul revelaram anomalias pontuais dos elementos: Ag, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Ni, P, Pb, U e Zn. As anomalias pontuais de Nb, P, Cr (Ni), e a associação anômala Th-U-Y sugerem uma ligação com os corpos alcalinos marcados por altos magnéticos circulares. A distribuição do P apresenta concentrações de valores elevados nas áreas de exposição dos corpos alcalinos na Folha Brasilândia e os demais valores anômalos associam-se às rochas carbonáticas das formações Guia, Nobres e Pacu ou a corpos alcalinos ainda não cartografados. A presença de fosfatos nos concentrados de bateia não foi muito expressiva: 2 estações em 359 apresentaram apatita a menos de 1%; 64% de estações com monazita (concentração máxima de até 5%); e 20 estações com até 1% de xenotima em 359, todas distribuídas preferencialmente ao longo da estruturação principal da área. Nas amostras de rocha os valores de P estão realçados chegando a 1,6 % de P_2O_5 e 5.861 ppm de P.

A presença de cromita a níveis de até 15% em mais de 75% das drenagens amostradas devem estar vinculadas a porções ultramáficas menos diferenciadas. Na plotagem dos resultados de Cr e Cr_2O_3 das amostras de rochas analisadas, a quase totalidade está situada dentro das zonas anômalas de cromita com valores de até 267 ppm de Cr e 0,36% de Cr_2O_3. Estas zonas foram identificadas na parte central da área paralelas ao *trend* dos corpos alcalinos e abrangendo estes. Presença de cromita com conteúdo entre 5 e 25% da fração pesada corroboram suas existências. Estações individuais também com cromita bordejam estas zonas identificadas.

As anomalias pontuais de elementos metálicos como Zn e Pb podem estar relacionadas a presença de sulfetação ou estar ligadas a resistatos dentro das seqüências terrígenas do Grupo Alto Paraguai, assim como as zonas anômalas de Sn.

Anomalias de ouro se estendem exclusivamente nas folhas Brasilândia e Caiana.

No estudo comparativo entre os resultados analíticos de solo dos corpos alcalinos conhecidos e os das anomalias aerogeofísicas observou-se que para os elementos Ca, Co, Cr, Ni, P, Ti e Mg há um acréscimo de concentração nos valores obtidos nos corpos alcalinos em relação aos demais. Das 94 amostras coletadas nas anomalias aerogeofísicas, 8 delas sugerem a presença de corpos ainda não conhecidos, pelos elevados valores obtidos no cálculo do índice aditivo, após normatização pela média e desvio padrão.

As anomalias individuais e zonas anômalas identificadas neste trabalho poderão contribuir tanto na identificação de novos corpos alcalinos como na diferenciação mineralógica e geoquímica dos mesmos. As extensas zonas anômalas de cromita podem ser um importante alvo de pesquisa para kimberlitos, lamproítos e outros corpos alcalinos. De acordo com Mitcthell et al. (1991), os elementos Zr, Nb, Sr, Ba, Rb podem ser indicadores para lamproítos diamantíferos. Na elaboração dos mapas de distribuição destes elementos nota-se uma coincidência com as zonas de destaques mineralógicos de cromita, o que as torna um importante alvo prospectivo para pesquisa de corpos kimberlíticos, pois o teor de Cr em cromitas associadas a kimberlitos pode exceder a 60% (Simandl et al., 2004).

4. Referências

G.J. Simandl, T. Ferbey, V.M. Levson, T.E. Demchuk, S. Mallory, I.R. Smith and I. Kjarsgaard , 2004. Kimberlite Indicator Minerals in the Fort Nelson Area, Northeastern British Columbia. Geological Fieldwork 2004, Paper 2005-1: p3 25-343).

MITCTHELL, R.H. & BERMAN, S.C. (1991). *Petrology of lamproites*. Plenum Press, New York.

F. R. Borges, J. O. Souza, D. R. V. dos Santos, K. Gollmann, 2011. Projeto Planalto da Serra – MT. CPRM no prelo.

SOUZA, João Olímpio, ET all. Projeto Planalto da Serra, Folhas Paranatinga, Cacimba, Brasilândia e Caiana. Organizado por João Olímpio Souza; Débora Regina Vieira dos Santos; Felicíssimo Rosa Borges; Karine Gollmann. Escala 1:100.000. Goiânia: CPRM, 2011. CPRM.....p. il.; + mapas,(no prelo).

Prospecção Geoquímica como ferramenta para metalogenia do Au na Folha Aripuanã – Noroeste do Estado de Mato Grosso

Ezequiel POZOCCO[1]; Antônio Augusto Soares FRASCA[1]; Joffre Valmório de LACERDA FILHO[1]; Daliane Bandeira EBERHARDT[1]; Mario Cavalcanti ALBUQUERQUE[1]

1- Serviço Geológico do Brasil (CPRM): ezequiel.pozocco@cprm.gov.br; antonio.frasca@cprm.gov.br; joffre.lacerda@cprm.gov.br; daliane.eberhardt@cprm.gov.br; mario.albuquerque@cprm.gov.br

Resumo
Neste levantamento geoquímico três áreas distintas propícias à existência de mineralizações de ouro foram identificadas. A primeira área, representada pela associação geoquímica anômala Au-Pb-Zn-Ag, tem relação com a ocorrência de rochas do grupo Roosevelt, que podem apresentar mineralizações do tipo VMS (*volcanic massif sulfide*), conforme comprovado pelo depósito polimetálico (Zn-Pb-Ag-Cu-Au) de Aripuanã. A segunda área com anomalias de Au-Ag-As tem relação com as intrusões graníticas tardias que ocorrem na área e que propiciaram desenvolvimento de hidrotermalismo em zonas de cisalhamento, permitindo desta forma mineralizações do tipo *orogenic gold*, explicadas pelos Garimpos do Mastigado I e II. A terceira e menos expressiva área esta posicionada sobre as rochas vulcânicas da Formação Arinos e mostra associação do tipo Au-Ni-Cu com Ag subordinada, sugerindo potencial para mineralizações do tipo Ni-Cu-PGE.
Palavras chave: Aripuanã, ouro, geoquímica.

Abstract
In this geochemical survey three distinct areas were identified for the existence of gold mineralization. The first area, represented by the anomalous geochemical association of Au-Pb-Zn-Ag, is related to the occurrence of rocks from Roosevelt group that may have VMS type mineralization (volcanic massif sulfide), as evidenced in Aripuanã polymetallic deposit (Zn-Pb-Ag-Cu-Au). The second area with Au-Ag-As anomalies is related to late granitic intrusions that occur in the area and provided development of hydrothermalism in shear zones, enabling orogenic gold mineralization type, exemplified by the Mastigado I e II Garimpos. The third and less expressive area is positioned on the volcanic rocks of Arinos Formation, and shows geochemical association of Au-Cu-Ni with Ag subordinate suggesting potential for Ni-Cu-PGE mineralization type.
Keywords: Aripuanã, gold, geochemistry.

1. Introdução

A Folha Aripuanã, situada na porção NW do estado do Mato Grosso, é considerada uma área com forte potencial mineral, onde são conhecidas ocorrências auríferas e ferríferas, alem do depósito de substâncias polimetálicas (Pb-Zn-Cu-Au-Ag) situado junto à Serra do Expedito (NW da folha). A CPRM – Serviço Geológico do Brasil e o Governo do Estado de Mato Grosso, mediante parceria, desenvolveram a cartografia geológica e o levantamento geoquímico em escala 1:250.000, com o intuito de dotar a região de informações atualizadas capazes de fomentar a prospecção e pesquisa mineral na região.

2. Geologia da Folha Aripuanã

A Folha Aripuanã situa-se na porção sudoeste do Cráton Amazônico (Almeida *et al.,* 1977) no âmbito da Província Rondônia-Juruena (Santos, 2000) e é constituída por terrenos

Paleo e Mesoproterozóicos, principalmente por unidades pluto-vulcânicas e bacias sedimentares. As unidades geológicas mais antigas estão representadas por terrenos proterozóicos constituídos por dioritos, tonalitos e granodioritos resultantes de magmatismo de arco, calcioalcalino de médio potássio (Suíte Intrusiva Vitória U-Pb 1785±8Ma), magmatismo calcioalcalino de alto potássio, metaluminoso a peraluminoso (granitos São Pedro U-Pb, 1784±17Ma e Zé do Torno U-Pb,1755±05Ma) e peraluminoso (Suíte São Romão U-Pb 1770±09Ma). Estas unidades de embasamento são seguidas por granitogênese pós-colisional acompanhada de vulcanismo félsico a intermediário associado aos metassedimentos pertencentes ao grupo Roosevelt (U-Pb 1762 ±06Ma), que podem representar um vulcanismo de arco magmático continental. A fase tardi-orogênica é composta pelos granitos alto potássio da Suíte Nova Canaã (1743 ±4Ma) e a anorogênica por granitos alcalinos (Rio Vermelho e Aripuanã). Este conjunto encontra-se deformado em regime dúctil com desenvolvimento de zonas de cisalhamento sinistrais E-W a NW-SE. Subordinadamente ocorreu deformação dúctil-rúptil de direção NE-SW.

3. Materiais e Métodos

A geoquímica prospectiva consistiu da coleta de sedimentos ativos de corrente e concentrado de bateia em área aproximada de 18.000 Km^2. A amostragem foi realizada visando a caracterização de associações geoquímicas relacionadas a possíveis mineralizações de ouro, sempre que possível, observando suas relações com a geologia. Manteve-se uma densidade média de 1 (uma) amostra/15 Km^2. Para verificar a variância de amostragem e erros analíticos embutidos nos resultados, foram coletadas amostras controles (replicatas e duplicatas). A metodologia de preparação de amostras de concentrados de bateia e sedimento de corrente seguiu respectivamente a descrição das figuras 1A e 1B. A análise final para 37 elementos foi feita por ICP-MS. A partir dos resultados estabeleceram-se as matrizes de correlação e obteve-se o sumário estatístico dos elementos, definindo os valores anômalos com foco principal no ouro.

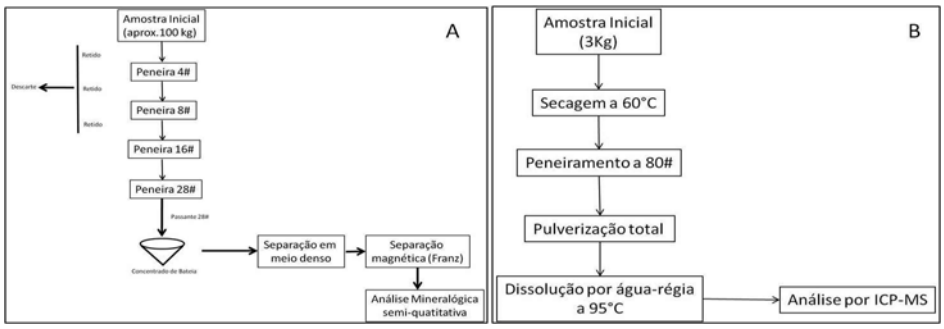


Figura 1: A) metodologia de preparação e análise dos concentrados de bateia. B) metodologia de reparação de amostras de concentrado ativo de sedimento de corrente.

4. Resultados e Conclusões

Este estudo apresenta uma síntese dos dados de geoquímica prospectiva, onde se procedeu a caracterização de associações geoquímicas relacionadas principalmente a possíveis mineralizações de ouro. Buscou-se estabelecer suas relações com a geologia e estrutura da área. Elementos como As, Se, Bi, Te, entre outros que costumam ocorrer associados ao ouro apresentaram poucas amostras com valores absolutos de análise acima do limite de detecção do ICP-MS. Metais básicos como Cu, Pb, Zn e Mo apresentaram valores absolutos anômalos que, apesar de terem sido considerados baixos, também foram avaliados para caracterização de possíveis associações com o ouro. Como resultado é apresentado o mapa geológico com o posicionamento das amostras de sedimento de corrente ativo anômalas para ouro (Au) associadas aos concentrados de bateia que apresentaram presença de pintas de ouro (Fig. 2). Avaliando o mapa gerado foram sugeridas três áreas passíveis de ocorrência de mineralizações de ouro, diferenciadas segundo geoquímica e geologia. A primeira área estaria associada diretamente às rochas vulcanossedimentares do Grupo Roosevelt, que se situam na folha Aripuanã, bordejando o Grupo Dardanelos a norte e a sul. Nesta assembléia de rochas além de valores expressivos de Au (ouro) ocorrem anomalias pontuais de Pb-Zn-Ag. A prata (Ag) mostra valores mais expressivos junto ao quadrante SE da folha, próximo às intrusões do Granito Rio Vermelho e do mesmo modo no quadrante NW junto ao limite da Reserva Indígena de Aripuanã. Mineralizações esperadas, neste sentido, poderiam ser do tipo VSM (*volcanic massif sulfide)*, sendo o melhor exemplo o depósito polimetálico (Zn-Pb-Cu-Ag-Au) de Aripuanã, que ocorre na Serra do Expedito. A segunda área favorável à ocorrência de mineralizações de ouro teria sua possível gênese relacionada à ação termal e remobilização de fluidos das intrusões graníticas tardias que ocorrem na área. Estas intrusões são representadas a norte pelo Granito Aripuanã e a sul pelo Granito Rio Vermelho. Nas amostras anômalas que foram identificadas neste grupo distinto, além do ouro, ocorrem também associações pontuais com arsênio (As) e prata (Ag). As zonas anômalas identificadas, geralmente mostram relação com presença de porções hidrotermalizadas, ricas em clorita e carbonato associadas a zonas de cisalhamento de direção preferencial N75°W, que possibilitaram a percolação do fluído mineralizante com remobilização do Au e o alojamento do mesmo em veios de quartzo. Os exemplos já conhecidos que ocorrem na Folha Aripuanã são os Garimpos do Mastigado I e II, que mostram mineralização de ouro em veios de quartzo concordantes com a zona de cisalhamento principal e em zonas transtensionadas (Albuquerque & Oliveira, 2007). Neste caso a mineralização que poderia ser esperada é do tipo *Orogenic Gold*. A terceira e menos expressiva área favorável à ocorrência de mineralizações de ouro têm sua

posição relacionada à presença de diabásios, gabros e basaltos da Formação Arinos junto aos pontos de sedimento de sedimento de corrente e ou concentrado de bateia positivos para Au, a associação Ni-Cu-Ag foi detectada. A presença pontual de cromita nos concentrados de bateia foi também detectada. Não existem registros de mineralizações de ouro junto a estas rochas, porém, o que poderia ser esperado nesta situação seriam mineralizações do tipo Ni-Cu-EGP em rochas intrusivas máfico-ultramáficas. A geoquímica regional, integrada aos dados geológicos, comprovou as áreas com mineralizações já conhecidas, como o depósito polimetálico (Zn, Pb, Ag, Cu, Au) de Aripuanã, ocorrências auríferas (Garimpos Mastigado I e II), bem como selecionou novos alvos anômalos com destaque para aqueles associados aos metassedimentos, especialmente às formações ferríferas e metavulcânicas do Grupo Roosevelt.

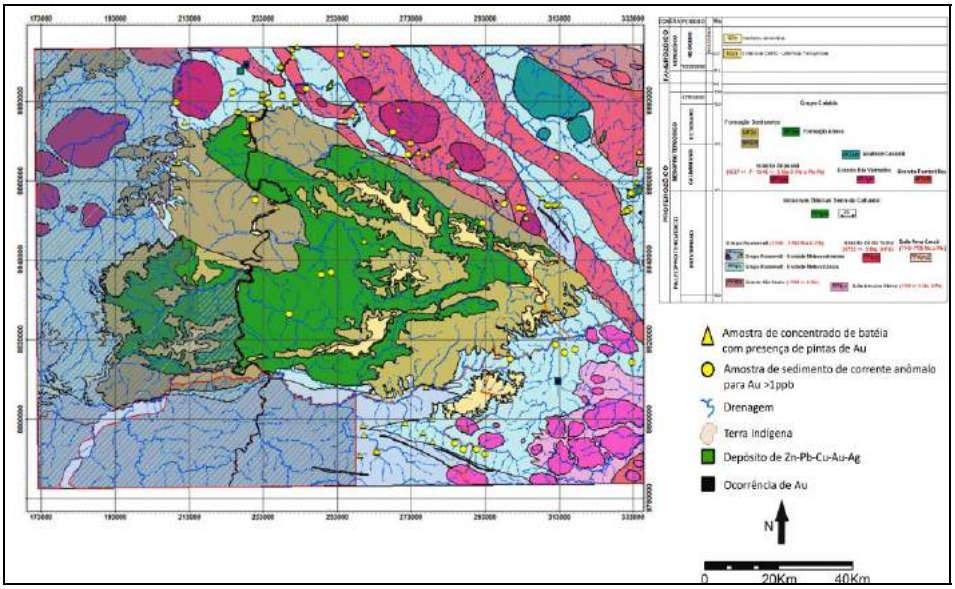


Figura 2: Mapa geológico da Folha Aripuanã com a posição das amostras anômalas para Au (ouro), considerando-se sedimento de corrente com concentrações acima de 1ppb e concentrados de bateia com pintas de ouro identificadas.

5. Referências Bibliográficas

Almeida F.F.M., Hasui Y., Brito Neves B.B., Fuck R.A. 1977. Províncias estruturais brasileiras. 1977. In: SBG/NE, Simp. Geol. NE, 8. Campina Grande, *Atas*, 363-391.

ALBUQUERQUE, M. C.; OLIVEIRA, C.C. Geologia e Recursos Minerais da Folha Aripuanã SC 21-Y-A.: texto explicativo do mapa geológico, escala 1:250.000. Cuiabá: CPRM, 2007. 1 CD-ROM. Programa de Geologia do Brasil".

Santos, J.O.S, Hartmann, L.A., Gaudette, H.E., Groves, D.I., McNaughton, N.J., Fletcher, I.R. 2000. A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of Field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Research*, **3**(4):453-488.

INTEGRAÇÃO DE DADOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS NA DELIMITAÇÃO DE ÁREAS COM POTENCIAL PROSPECTIVO PARA Sn, ETRs, Th, U, Cu, Au E EGP NA FOLHA MATA AZUL, GOIÁS.

Fernando Santos DIENER[1], Daliane B. EBERHARDT[1], Hugo José de Oliveira POLO[1], Luiz MORETON[1].

1 – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) – SUREG-GO- fernando.diener@cprm.gov.br; daliane.eberhardt@cprm.gov.br; hugo.polo@cprm.gov.br; luiz.moreton@cprm.gov.br

Resumo
O mapeamento geológico da Folha Mata Azul, localizada na porção NW do Estado de Goiás, integrado com dados geoquímicos (litoquímica, sedimentos de corrente e concentrado de bateia) evidenciaram regiões com potencial para diferentes recursos minerais. Na porção leste da folha, representada pelo embasamento paleo-mesoproterozóico da Faixa Brasília, há áreas com potencial para Sn, ETR, Th e U nos Granitos da Província Estanífera de Goiás (Granitos Serra Dourada e Serra do Encosto). Na porção oeste da folha, que contempla o Arco Magmático de Mara Rosa, os anfibolitos da sequência Mara Rosa e os gnaisses tonalíticos a granodioríticos da suíte Manoel Alves apresentam anomalias litoquímicas para Cu-Ag-Mo que são associadas a depósitos de ouro em regiões de arcos magmáticos. Nestes anfibolitos, o tratamento dos dados de sedimentos de corrente mostra também áreas anômalas para Co, Co-V-Fe-Ti e Cr-Ti que indicam potencial prospectivo para metais básicos e EGPs.

Palavras-chave: Folha Mata Azul, Sequência Mara Rosa, Granito Serra Dourada, Granito Serra do Encosto.

Abstract
The geologic mapping of Mata Azul area, located in the NW portion of the State of Goiás, integrated with geochemical data (litochemistry, stream sediments and concentrate panning) revealed potential regions for different mineral resources. The eastern portion of the area is represented by paleo-mesoproterozoic basement of the Brasília Belt that shows potential to Sn, REE, Th and U in Granites from the Tin Province of Goiás (granites Serra Dourada e Serra do Encosto). In the western portion of the study area, which covers the northern of the Goiás Magmatic Arc, the litochemistry of metabasites and tonalite gneisses show Cu-Ag-Mo anomalies, which associated with Gold deposits in magmatic arc regions. The stream sediments data in metabasites also shows anomalous areas for Co, Co-V and Ti-Fe-Cr-Ti, that indicate potential prospective for base metals and PGE.

Keywords: Mata Azul area, Mara Rosa Sequence, Granite Serra Dourada, Granite Serra do Encosto.

1. Introdução

A Folha Mata Azul está localizada na porção NW do Estado de Goiás e engloba a cidade de Montividiu do Norte e parte do município de Porangatu. Esta região está inserida no contexto da Faixa Brasília que juntamente com as faixas Araguaia e Paraguai configuram a Província Tocantins (Almeida et al., 1977). Nesta região afloram rochas do embasamento paleo-mesoproterozóicas (Grupo Serra da Mesa, Granito Serra Dourada, Granito Serra do Encosto e Complexo Alcalino de Peixe) e rochas da porção norte do Arco Magmático de Goiás de idade neoproterozóica (sequências metavulcanossedimentares e plutons associados).

A integração dos dados geológicos, geofísicos, estruturais, litoquímicos, análises químicas de concentrado de bateia e sedimento de corrente revelaram regiões com potencial para diferentes recursos minerais. Dentre os potenciais identificados estão Sn,

ETR, U e Th para rochas do embasamento (Granito Serra Dourada e Encosto) e de Au, EGP, Cu, Ag e Mo para rochas do Arco Magmático de Goiás (Sequência Mara Rosa e Suíte Manoel Alves).

2. Geologia

A folha Mata Azul é dividida em dois domínios tectônicos separados pela Zona de Cisalhamento Rio dos Bois, que é uma importante sutura compressional neoproterozóica decorrente da orogenia Brasiliana (Ramos Filho et al., 2003). A leste da Zona de Cisalhamento Rio dos Bois afloram rochas do embasamento paleo-mesoproterozóico representado pelo Grupo Serra da Mesa, constituído de rochas metassedimentares psamopelíticas metamofizadas em fácies xisto verde a anfibolito. Intrusivos neste grupo ocorrem o Complexo Alcalino de Peixe e dois granitos tipo A da Província Estanífera de Goiás (Granitos Serra Dourada e Serra do Encosto).

Na região a oeste da zona de cisalhamento, sobreposto tectonicamente ao embasamento, ocorrem rochas da porção Norte do Arco Magmático de Goiás. As unidades sin tectônicas reconhecidas na folha foram as sequências metavulcanossedimentares Mara Rosa e Santa Terezinha de Goiás. Justapostas tectonicamente a estas sequências ocorrem rochas plutônicas sin tectônicas representadas por gnaisses tonalíticos a granodioríticos da suíte Manoel Alves. Intrusivos na Sequência Mara Rosa ocorrem os corpos graníticos tardi tectônicos orientados da suíte Santa Tereza, compostos principalmente por biotita granitos foliados.

A suíte plutônica pós orogênica é representada por: *stocks* de biotita granitos da Suíte de Granitos Boa Esperança; granitos pegmatíticos da suíte Mata Azul; e por anortositos com gabros, quartzo dioritos e tonalitos subordinados da Suíte Córrego das Campinas.

3. Materiais e Métodos

O trabalho consistiu na cartografia geológica da folha na escala 1:100.000. Onde foram descritos 312 pontos, coletadas amostras de rocha, solo, sedimento ativo de corrente e concentrado de bateia. Esta coleta de dados permitiu realizar:

a) 97 análises litoquímicas para os elementos SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FE_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5 e perda ao fogo determinados por ICP-ES. Os elementos traços Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y e 14 ETR por ICP/MS a partir de fusão de $LiBO_2$ ambas realizadas pelo Laboratório SGS-Geosol.

b) 120 análises químicas de sedimento ativo de corrente e de concentrado de bateia para os elementos As, Au, Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb,Re, Rb,S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr,Ta, Th, Ti, U, V, W, Y Zn e Zr determinadas por ICP-MS no Laboratório SGS-Geosol.

c) Confecção e descrição de 117 lâminas delgadas de amostras de rocha selecionadas.

O tratamento dos dados geoquímicos foi realizado utilizando o método de estatística uni e multivariada. Os teores dos elementos analisados foram inseridos num histograma (*boxplot*) segmentado em quatro intervalos de distribuição (*quartis*). Os valores inclusos nos três primeiros campos foram considerados o *background* da área. Os teores mais elevados,

localizados no campo superior do *boxplot*, foram considerados anomalias. Para os dados litoquímicos, confeccionaram-se histogramas dos teores dos elementos para cada unidade. Neste caso, a determinação do background e anomalias foi obtida comparando o grau de enriquecimento dos teores nas diferentes unidades.

4. Resultados

A integração dos dados geológicos e químicos permitiu delinear as áreas com potencial para diferentes recursos minerais na folha Mata Azul (Figura 1). Deste modo, foram reconhecidos dois contextos geológicos promissores, um relacionado às anomalias de Sn-Th-U-ETR nos Granitos da Província Estanífera de Goiás e o outro a indícios de Cu-Au-Ag-Mo-EGP rochas anfibolitos do Arco Magmático de Goiás.

4.1 Granitos Serra Dourada e Serra do Encosto (Sn-Th-U-ETR) – Há vários indicadores prospectivos para estes elementos nestas unidades, entre eles: 1) Em garimpo desativado, na porção norte do Granito Serra Dourada, ocorrem faixas métricas, de direção norte sul, ricas em biotitas e cassiterita hospedadas em metatonalitos com teores de Sn variando entre 50-188 ppm; 2) A análise petrográfica de amostras dos granitos Serra Dourada e Encosto mostram a ocorrência de cassiterita e alanita como minerais acessórios. A cassiterita é um dos principais minérios de Sn e a alanita muitas vezes apresenta elevados teores de U, Th e ETR; 3) Em granitos anorogênicos estaníferos é comum a associação W-Ta-Nb-Sn. Histogramas comparativos de teores destes elementos para 50 resultados analíticos de rochas de diferentes unidades mostram padrões anômalos para estes elementos nos Granitos Serra Dourada e Serra do Encosto; 4) O tratamento dos resultados analíticos de 120 amostras de sedimento de corrente mostra duas áreas anômalas neste contexto, uma para Th-U-Ga-Sn-P na porção norte do Granito Serra Dourada e a outra de La-Nb-Zr-Ba-Th-U em torno do Granito Serra do Encosto; 5) O histograma comparativo do ΣTR dos resultados litoquímicos mostra enriquecimento de até 6 vezes o padrão de *background* em relação aos demais granitos da área de estudo. Além disso, em diversas bacias de captação com influência dos granitos Serra Dourada e Serra do Encosto os resultados analíticos de sedimentos de corrente mostram teores anômalos para La (300-924 ppm), Ce (500-740 ppm) e Y (91-169 ppm).

4.2 Sequência Mara Rosa e Manoel Alves (Cu-Au-Ag-Mo-EGP) – Há vários indicadores prospectivos para estes elementos nestas unidades entre eles: 1) Foram identificados 3 jazimentos primários de ouro em rochas metabásicas da Sequência Mara Rosa; 2) A intrusão dos corpos do Granito Boa Esperança e Suíte Córrego das Campinas nas metabásicas da Sequência Mara Rosa geraram auréolas de metamorfismo de contato com evidencias de processos de alterações hidrotermais como epidotização, saussuritização associados a sulfetação; 3) Nas amostras de anfibolitos da Sequência Mara Rosa comumente são observados sulfetos (pirita, calcopirita, bornita e arsenopirita); 4) A associação Cu-Ag-Mo é comum em depósitos auríferos em regiões de arcos magmáticos; 5) Histogramas comparativos dos teores de Cu-Ag-Mo para 55 amostras de rocha de diferentes unidades mostram padrões anômalos para as rochas das Sequência Mara Rosa e Suíte Manoel Alves; 6) O tratamento dos resultados analíticos das 120 amostras de sedimentos de corrente mostra 3 áreas anômalas, nas rochas basicas da Sequência Mara Rosa, para as seguintes elementos: Co, Co-V-Fe-Ti e Cr-Ti. Estes tipos de anomalias podem estar associadas a EGP como observados no *Sill* Máfico-Ultramáfico do Rio Jacaré

na Bahia, onde as assembléias Fe-Ti-V estão associadas a EGP (Brito, 2000). O Cr nas anomalias sugere a presença de rochas ultramáficas na Sequência Mara Rosa, todavia não há evidencias em campo que comprovem esta hipótese. Entretanto estas anomalias ampliam o potencial para jazidas de cromita podiforme nas rochas básicas da Sequência Mara Rosa.

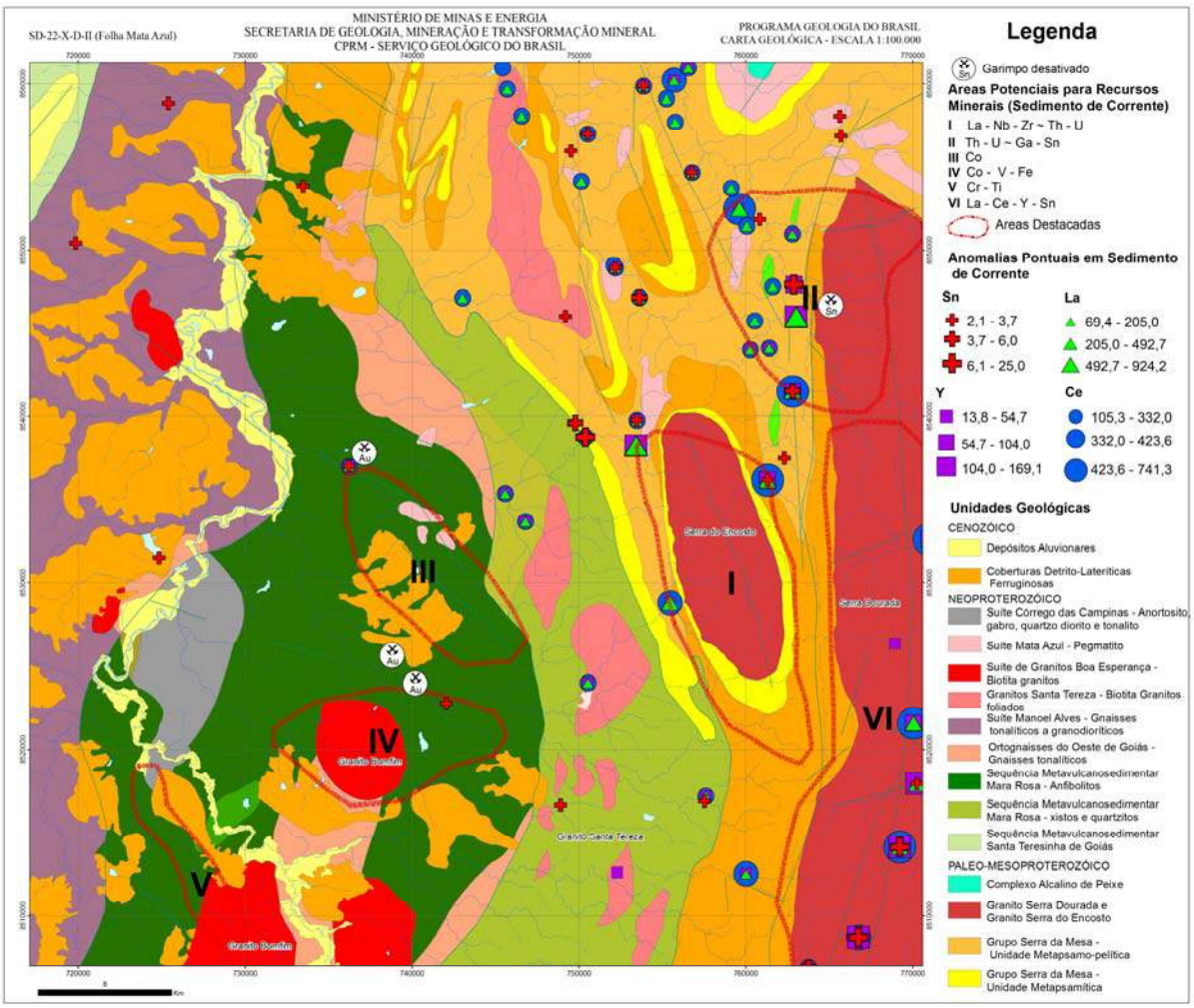


Figura 1. Potencial de recursos minerais na folha Mata Azul.

5.Bibliografia

Almeida F.F.M. de. et al. Províncias Estruturais Brasileiras. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 8, 1977, Campina Grande. Atas... Recife. Campina Grande: SBG – Núcleo Nordeste, 1977. p. 363-391.

Brito, R. DO S.C. Geologia e petrografia do sill máfico-ultramáfico do Rio Jacaré Bahia e Estudo das mineralizações de Fe-Ti-V e Platinóides Associados. 2000. Resumo expandido. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências. Universidade de Brasília, Brasília, 2000.

Ramos Filho, W.L.; Araújo Filho, J.O.; Kuyumjian, R.M.. Características da ambiência estrutural do depósito de Chapada, Goiás. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 33, n. 2, p.109-116, Jun. 2003.

GEOQUIMICA PROSPECTIVA APLICADA EM PROJETOS DA CPRM EXECUTADOS PELO DEPARTAMENTO DE RECURSOS MINERAIS-DEREM.

Francisco Valdir SILVEIRA[1], João Henrique LARIZATTI[2], Reinaldo Santana de BRITO[2], Maísa Bastos ABRAM[4], Ioná Cunha BAHIAENSE[5].

1- CPRM/Serviço Geológico do Brasil (RE) – Francisco.silveira@cprm.gov.br; 2- CPRM/Serviço Geológico do Brasil (RJ) – joao.larizzatti@cprm.gov.br; 3- CPRM/Serviço Geológico do Brasil (DF) – Reinaldo.brito@cprm.gov.br; 4- CPRM/Serviço Geológico do Brasil (SA) – maisa.abram@cprm.gov.br; 5- CPRM/Serviço Geológico do Brasil (SA).

Resumo
O mapeamento geoquímico vem sendo executado por várias décadas no Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Tradicionalmente são coletados os seguintes tipos de amostras: sedimentos ativos de corrente, concentrados de minerais pesados, solos e águas. Os dados obtidos têm sido utilizados principalmente na prospecção mineral e no mapeamento geológico. As amostras de sedimento de corrente e de solo passam por abertura com água régia e análise por ICPMS. A mineralogia dos concentrados de peneira/bateia é determinada de forma quantitativa e semiquantitativa com auxílio de lupa binocular. Os programas de geoquímica têm como objetivos e metas gerar dados consistentes e de alta qualidade. Desta forma, os levantamentos vêm passando por ajustes metodológicos de geoquímica prospectiva. Nos últimos cinco anos mudanças significativas que permitam um aumento na sua utilidade têm sido introduzidas e aplicadas em projetos de levantamentos geoquímicos executados no âmbito do Serviço Gológico do Brasil.

Palavras-Chave: Geoquímica, prospecção, amostras

Abstract
The geochemical Exploration is an important research tool that has been running for several decades in the Geological Survey of Brazil (CPRM). Traditionally is collected the following samples types: stream sediments, concentrated heavy minerals, soils and waters. The data have been mainly used in mineral prospecting and geological mapping. Samples of sediment and soils pass through of the opening with aqua regia and analysis by ICP-MS. The mineralogy analyses of the concentrates sieve/panning is picked quantitatively and semiquantitatively with the aid of binocular lens. Geochemical programs have as goals and targets to generate data consistent high quality. Thus, the surveys have been going through geochemistry prospective methodological adjustments. In the last five years significant changes that allow an increase in their utility have been introduced and applied in the design of geochemical surveys carried out under the Geological Survey of Brazil.

Keywords: Geochemical, prospecting, samples

1. Metodologia Aplicada

As novas metodologias aplicam conceitos mais atuais para serem usados na coleta de amostras aluvionares, e aprimorar com rigoroso controle de qualidade a coleta de amostras de sedimentos ativos executados na rede de drenagem, assim como amostras de solo, materiais alvos dos levantamentos. Estas ações modificadoras visam aprimorar o rastreamento de minerais pesados indicadores e identificação de anomalias geoquímicas sutis associadas com mineralizações.

Assim, os processos de coleta, preparação e análise das amostras devem cumprir critérios cada vez mais exigentes e padronizados. Em vista disso, o Departamento de Recursos Minerais (DEREM), tem implementado um programa de treinamento de seu corpo técnico envolvido na amostragem e preparação das amostras, bem como no tratamento e interpretação dos resultados analíticos, incluem-se:

- *Métodos de Amostragem e Preparação* – uniformização das metodologias utilizadas no SGB é fundamental. Embora as paisagens existentes no país sejam bastante diversificadas, há que se implantar um patamar mínimo de homogeneização de métodos. Temas como a idealização e programação da amostragem, controle de qualidade e materiais utilizados devem estar bem estabelecidos.
- *Métodos Analíticos* – a maioria dos geólogos não executa análises químicas propriamente; entretanto é chamado a recomendar métodos analíticos para suas amostras, sendo vital que tenha conhecimento das potencialidades e limitações dos métodos disponíveis.
- *Estatística, Análise e Interpretação de Dados* – levantamentos geoquímicos envolvem amostras de diferentes meios, granulometrias e métodos analíticos (Análises multielementares). A análise e exploração de dados através da Geoestatística, combinada a outros dados geológicos em ambiente GIS é o método ideal para identificação e modelagem de processos e padrões geológicos associados com mineralizações.
- *Geoquímica de Drenagens* – é o principal método de trabalho utilizado em levantamentos regionais no SGB. É eficiente na localização de áreas-alvo para futuros *follow-ups* e deve ser baseado em fundamentos sólidos de Geologia econômica e do comportamento geoquímico de minerais e elementos no ambiente supergênico.
- *Geoquímica de Solos* – processos de intemperismo e desenvolvimento da paisagem são fundamentais para a compreensão da dispersão geoquímica dos elementos no ambiente secundário. A determinação da história intempérica e o reconhecimento dos efeitos de climas atuais e pretéritos são essenciais para a interpretação de dados geoquímicos.
- *Softwares Específicos* – utilização de softwares específicos e padronização do tratamento, interpretação e apresentação dos resultados e produtos.

O volume de material coletado para amostras de sedimento de corrente ativo e de solo tem ficado em torno de 0,5-1 kg de sedimento com domínio da fração silte/argila, enquanto que, para amostras de sedimento aluvionar este valor pode ser flutuante, a depender das condições locais, ficando variando na faixa de 20-100 l, com domínio do volume de 20 l de

material tratado, embora haja exceções em que este volume possa ser maior, atingindo volumes de 300-500 l de material tratado. No campo, essas amostras são peneiradas e pré-concentradas excluindo-se toda parte grossa, considerada aqui como tudo com tamanho superior a 1 mm. O tratamento das amostras aluvionares é feito com uso de um conjunto de peneiras formado pelas malhas 4#, 8#, 16# e 28# *mesh,* que gera os pré-concentrados de minerais pesados (100 a 200 g em média), e para tal, foi usado procedimento de concentração gravimétrica manual realizada por um prospector de reconhecida experiência neste tipo de trabalho. Inicialmente coleta-se o concentrado obtido por concentração em peneira da fração entre 1 e 0,5 mm. Em seguida, os sedimentos finos composto pela fração < 0,5 mm será bateado (bateias de fundo plano ou cônico) e estes minerais pesados serão adicionados a amostra composta por todo conjunto de grãos de tamanho < 1mm.

As amostras de sedimento ativo e minerais pesados obtidas no campo, após a coleta são identificadas e lacradas para serem remetidas ao laboratório da CPRM-PA ou ao Laboratório comercial da SGSGeosol-BH, para procedimentos rotineiros (limpeza, peneiramentos, etc) e precedentes as análises para cada tipo de amostra. As amostras de sedimento de corrente são preparadas para serem analisadas pelo método ICP OES/ICP MS, pacote ICM14B do catálogo da SGSGeosol, que mede o teor de 53 elementos conforme contratado pela CPRM. Por sua vez, os pré-concentrados de minerais pesados também são limpos e peneirados em frações em 3 (três) intervalos granulométricos, para serem submetidos à separação magnética (imãs de mão e separador magnético tipo Frantz), seguido por separação em líquidos densos, onde obtém-se os concentrados de minerais pesados com densidades especificas. Os concentrados de minerais pesados não magnéticos obtidos, são então, levados para separação visual e caracterização morfológica dos minerais que se acredita ter origem em fonte no manto ou crustal. Para tal, usa-se lupa binocular e amostras representativas dos concentrados de minerais pesados obtidos a partir das amostras. Os concentrados são analisados e os minerais indicadores de interesse econômico (ex., minerais kimberlíticos (MIK), ouro) são catados e descritos em planilha de controle para serem objeto de estudos de química mineral subseqüentes.

Os minerais separados são distribuídos em uma malha regular e colados sobre fita adesiva de dupla face, seguido de imersão em um molde com resina epóxi, secagem e polimento da face contendo os grãos para exposição dos mesmos (secções polidas), para em seguida serem remetidas para análises. As análises estão sendo realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências das Unb, usando uma microssonda eletrônica, GEOLL, além de outras universidades brasileiras, usando condições analíticas de 20 kv 20 mA.

2. Resultados Esperados

Após os procedimentos de análise e aquisição dos dados, os mesmos serão comparados com modelos existentes e já consagrados na literatura. Para isso, faz-se uso de diagramas discriminantes de domínio publico já consagrados. Faz-se necessário enfatizar que os resultados obtidos nos programas geoquímicos têm como objetivo fornecer um entendimento das feições de grande escala do substrato rochoso e identificar regiões potencialmente favoráveis à ocorrência de mineralizações. O DEREM utiliza o ambiente GIS para a integração dos dados geoquímicos com informações geológicas,imagens de sensores remotos, dados geofísicos. Atualmente vem atuando em projetos especiais localizados nas principais províncias minerais brasileiras (Quadrilátero Ferrífero e Carajás) e em projetos de abrangência nacional a exemplo do Projeto Fosfato Brasil e Diamante Brasil.

Prospecção geoquímica por sedimentos de corrente na Bacia do Itajaí, SC

José Leonardo Silva ANDRIOTTI[1], João Angelo TONIOLO[1], Marcus Begossi GONÇALVES[1]
1- CPRM-Serviço Geológico do Brasil - jose.andriotti@cprm.gov.br; joao.toniolo@cprm.gov.br; marcus.begossi@cprm.gov.br

Resumo
Este trabalho apresenta o tratamento estatístico de 42 variáveis a partir dos valores analíticos obtidos da fração < 80 µm, com abertura 1:1:1 (HCl-HNO_3-H_2O) e leitura por ICP-MS, de 609 amostras de sedimentos ativos de corrente coletadas na Bacia do Itajaí. Um dos objetivos do trabalho, além da identificação das anomalias da área, foi a busca de possíveis associações de variáveis que pudessem identificar processos geológicos atuantes na região; buscou-se, também, relações de similaridades entre as ocorrências minerais amostradas na área. Estes últimos objetivos foram buscados pela aplicação da Estatística Multivariada aos dados disponíveis.
Palavras-chave: sedimentos de corrente, estatística multivariada

Abstract
Statistical treatment of 42 variables over 609 stream sediment samples was applied in the Itajaí Basin, Santa Catarina. Among the main goals of the Project are the definition of thresholds of some variables and the identification of groups of similarity of some variables, associating these groups to geological processes. Multivariate statistics was the adopted method (Principal Component Analysis was applied to the stream sediment data and Cluster Analysis to the mineral occurrences lithogeochemical results).
Keywords: stream sediment, multivariate statistics

1. Introdução

O objetivo deste trabalho é apresentar os dados da prospecção geoquímica de sedimentos ativos de corrente coletadas no Projeto Baneo - Metalogenia das Bacias Neoproterozóico-Eopaleozóicas do Sul do Brasil – Bacia do Itajaí, SC da CPRM-Serviço Geológico do Brasil. O modelo exploratório e preditivo da bacia estudada é o epitermal-pórfiro, associado a rochas magmáticas da série alcalina, visando à descoberta de novos depósitos de elementos metálicos em ambiente sedimentar-vulcano-plutônico deste período, preservados por selantes sedimentares pelíticos.

2. Síntese

A Bacia do Itajaí ocupa uma área aproximada de 700 km^2, estendendo-se por cerca de 80km na direção NE-SW, desde o litoral Atlântico, até ser encoberta pelos sedimentos da Bacia do Paraná em sua extremidade SW, onde atinge 30km largura. É constituída por um espesso pacote de rochas sedimentares, sendo composta por uma unidade continental basal de arenitos e conglomerados, sobreposta por uma unidade marinha de ritmitos turbidíticos com intercalações de siltitos e conglomerados, arenitos maciços a laminados e siltitos turbidíticos finos laminados (Basei *et al.*, 2008). No topo ocorrem vulcânicas félsicas na forma de intrusão e derrame. O leucosienogranito Subida representa a última atividade magmática a afetar os metassedimentos do Grupo Itajaí, com idade de 529 ± 16 Ma U-Pb (SHRIMP) em zircão (Basei *et al.*, 2008), colocando-se posteriormente as deformações das

unidades que constituem a bacia (duas fases de dobramentos, em condições de baixo grau metamórfico, afetam esses sedimentos). Resumidamente, as mineralização da bacia ocorrem na forma de veios e filonetes de quartzo e carbonatos (raros), portadores de metais preciosos (Au e Ag) e/ou metais base (Pb, Zn e Cu), encaixados em rochas sedimentares e hipoabissais ácidas do Grupo Itajaí, bem como nas rochas cristalinas do Complexo Granulítico de Santa Catarina, embasamento da Bacia. Os depósitos de veios portadores de ouro e prata conhecidos contêm menos de 150 kg. Atualmente o ouro é explorado, por garimpos rudimentares, principalmente nos aluviões depositados sobre as rochas do embasamento e, secundariamente, nos aluviões em meio às rochas sedimentares do Grupo Itajaí. (Projeto Arraial, 1986; Toniolo, 1988; Biondi *et al.*, 1992; 2001; Caldasso *et al.* 1995).

3. Avanços no conhecimento

Foram analisadas 42 variáveis (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn e Zr) em 609 amostras de sedimentos ativos de corrente. A análise multivariada deste conjunto de dados (pela aplicação da Análise de Componentes Principais aos dados disponíveis) evidenciou a presença de uma associação dos elementos Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Sc, Sr e Ca (em termos quantitativos relativamente à técnica utilizada, representando cerca de 28% da variabilidade total), esta associação mostra duas concentrações principais de valores elevados, uma delas no oeste da área e outra na porção centro-norte (Figura 1). Co, Mg e Ni ocorrem associados a rochas básicas/ultrabásicas, e o elemento Co mostra associação frequente com Cu e Ni (presentes nesta associação), e também com outros elementos em depósitos de sulfetos.

Uma segunda associação presente na área de Itajaí é a formada por Cs, Rb, Tl e Be e que demarca o Granito Português (Figura 2). As correlações mostram valores mais elevados nos locais em que estes elementos têm seus valores mais baixos, ou seja, esta associação se salienta em locais de baixa concentração dos mesmos, sendo digno de nota o fato de que estes locais coincidem, com os locais em que a associação anteriormente citada (Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Sc, Sr e Ca) tem seus valores mais elevados.

As amostras de sedimentos de corrente, que formam a primeira componente principal, foram coletadas em drenagens que cortam rochas do Complexo Granulítico de Santa Catarina, que contem entre seus diversos litotipos rochas básicas e ultrabásicas. Duas destas amostras, entretanto, foram coletadas no domínio das rochas sedimentares e vulcânicas. Uma delas foi coletada em drenagem que corta diques de rochas básicas hipabissais. A outra amostra apresenta assinatura de uma fonte básica cujo corpo não foi identificado no projeto. Esta constatação demonstra uma assinatura geoquímica diferenciada entre as rochas sedimentares e magmáticas da Bacia do Itajaí, com as do

Complexo Granulítico de Santa Catarina. Estes dados corroboram os trabalhos de Guadagnim (2007) e Basei *et al.,* (2008) que indicam pouca participação do Complexo Granulítico como fonte de sedimentos da Bacia do Itajaí**.** Estes autores, a partir de dados isotópicos de Nd, Sr e Pb, sugerem que os sedimentos depositados na bacia foram originados principalmente de litologias pertencentes ao Cinturão Dom Feliciano, e subordinadamente de litologias do Complexo Granulítico de Santa Catarina.

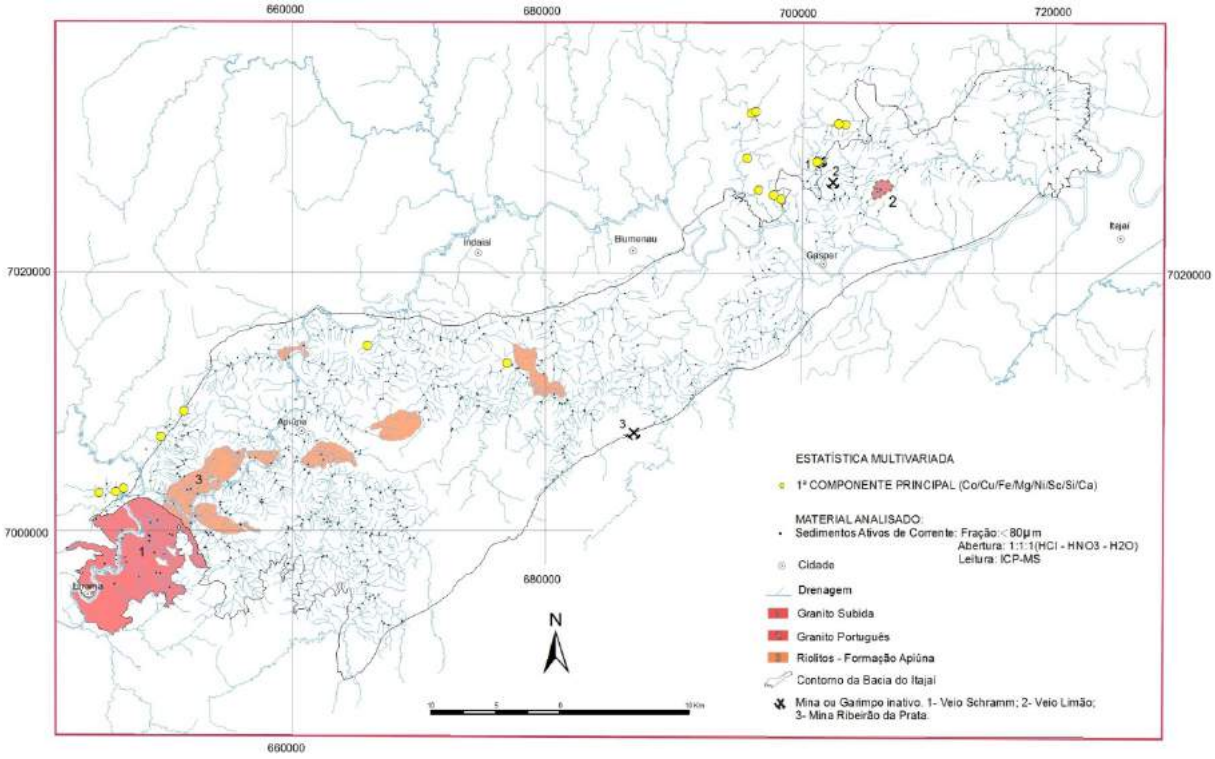


Figura 1– Análise multivariada de sedimentos de corrente coletados na Bacia do Itajaí e do seu embasamento imediato, com a localização dos valores mais elevados da 1ª componente principal.

Em termos de correlações lineares (Momento-Produto de Pearson), a associação Au – Ag, comum nos depósitos de veios de quartzo que cortam as rochas da Bacia do Itajaí, ocorre com valor de 0,94, refletindo a presença destes veios e prioriza a prospecção por reconhecimento geológico nas drenagens.

Também as ocorrências minerais presentes na região foram estudadas em termos de sua associação em grupos de ocorrências, pela aplicação da Análise de Agrupamentos aos dados litogeoquímicos de trinta amostras das ocorrências filoneanas de quartzo com Au e Ag, através de 40 variáveis, das 53 analisadas. Deste estudo foram ressaltadas três associações de similaridade litogeoquímica entre as ocorrências de metais preciosos, que permitiram agrupá-las. Entretanto existem amostras do mesmo veio (denominados Paulo e Limão) nos três grupos discriminados, além de outros casos em que amostras com mesma toponímia aparecem em dois grupos distintos. O fato do mesmo veio assumir características químicas diferenciadas e, consequentemente pertencerem a dois ou três grupos, corrobora para o modelo metalogenético preditivo adotado pelo projeto, no qual o fluido gerado no

processo mineralizador, por granitos e vulcânicas, envolve as rochas encaixantes alterando-as e modificando-se gradativamente conforme o grau de interação entre eles. Também a composição das rochas granulitizadas do embasamento da Bacia, encaixantes dos veios, que são de protólitos e dimensões variáveis, contribuem para a modificação do fluido mineralizador, ocasionando uma variação química no conteúdo metálico dos veios.

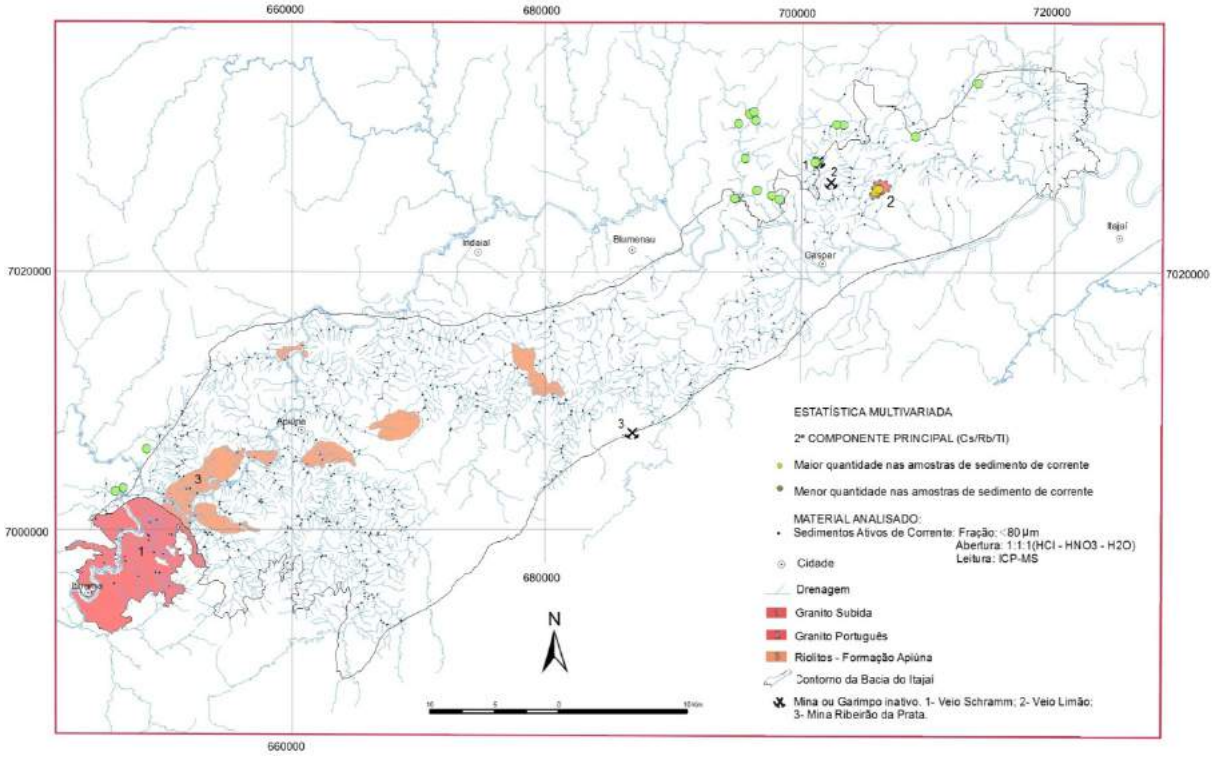


Figura 2 - Análise multivariada de sedimentos de corrente coletados na Bacia do Itajaí e do seu embasamento imediato com a localização dos valores mais elevados e mais baixos da 2ª componente principal.

4. Referências

BASEI, M.A.S.; DRUKAS, C.O.; SANTOS, P.R. dos; OSAKO, L.; ARCARO, N.P. Estratigrafia, idade e proveniência dos sedimentos da Bacia do Itajaí, SC, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 44, 2008, Curitiba. *Anais*: O Planeta Terra em nossas Mãos. Curitiba: SBG, 2008. p. 14

BIONDI, J.C.; FRANKE, N.D.; CARVALHO, P.R.S. de; VILLANOVA, S.N.; XAVIER, R.P. Geologia e Petrologia da Mina de Ouro Schramm, Gaspar *Revista Brasileira de Geociências*, v. 31, n. 3, p. 287-298, 2001.

BIONDI, J.C.; SHICKET, G.; BUGALHO, A. Processos mineralizadores em Bacias tardi-orogênicas. 1. influências das estruturas rígidas na geração dos depósitos da MINEPAR e do Ribeirão da Prata, Grupo Itajaí, SC. *Revista Brasileira de Geociências,* v.22, n.3, p. 275-288, 1992.

CALDASSO A.L.S., KREBS A.S.J. , SILVA M.A.S., CAMOZZATO E., RAMGRAB G.E. (Orgs) 1995. *Botuverá, folha SG.22-Z-D-I-2*: estado de Santa Catarina; escala 1: 50.000. CPRM/DNPM, Brasília. 303 p. il, 2 mapas. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB)

GUADAGNIN F. *Idade de deposição e proveniência das rochas sedimentares da Bacia do Itajaí.* 2007. Monografia(Conclusão do Curso de Geologia disciplina Projeto Temático em Geologia III). Porto Alegre: UFRGS, 2007. 119 f.

PROJETO ARRAIAL: 1º relatório integrado; substância ouro, Gaspar, SC. Florianópolis. MINEPAR/CPRM, 1986., v. 1.

TONIOLO, J.A. *Projeto de Ouro no Vale do Itajaí-Açu:* relatório final de pesquisa. Porto Alegre: CPRM, 1988. 67 p. (Inédito)

Prospecção hidrogeoquímica no carbonatito Três Estradas, RS

Carlos Antonio GRAZIA[1], João Angelo TONIOLO[1], Giovani PARISI[1], Edson Irineu MULLER[2], Valderi L. DRESSLER[2]
1– CPRM - Serviço Geológico do Brasil – carlosgrazia@terra.com.br; joao.toniolo@cprm.gov.br; giovani.parisi@cprm.gov.br; 2– Departamento de Química-Universidade Federal de Santa Maria – edson_muller@yahoo.com.br; valdres@quimica.ufsm.br

Resumo
Este trabalho apresenta os dados da amostragem hidrogeoquímica de detalhe do Projeto Agrominerais do RS, em área com corpo de carbonatito tabular aflorante intercalado com gnaisses e anfibolitos com veios de quartzo sulfetados. Os valores analíticos obtidos por cromatografia de íons, com limite inferior de detecção para fosfato de 20 µg/L, demonstraram que esse analito não é eficiente para ser utilizado na prospecção regional, principalmente quando comparado com os resultados analíticos de sedimentos de corrente. A hidrogeoquímica das terras raras mostrou-se promissora na prospecção de carbonatitos. O sulfato mostrou ser eficiente na detecção de sulfetos em prospecção regional.
Palavras-chave: hidrogeoquímica, carbonatito, fosfato, terras raras.

Abstract
The main purpose of this work was to evaluate geochemical data from surface waters from a sheet-like carbonatite structure hosted by gneisses and amphibolites with hydrothermal sulfite-bearing quartz veins. The anions PO_4, SO_4 and F were determinated by ion chromatography. The lower detection limit for PO_4 was 20 µg/L. The PO_4 wasn't efficient to detect carbonatites by hidrogeochemical regional surveys, although the light rare earths had an expected effect. The sulfate was efficient on sulfides searching.
Keywords: hidrogeochemical, carbonatite, phosphate, rare earths.

1. Introdução

A utilização da prospecção hidrogeoquímica teve como objetivo: 1- testar esse meio amostral para fosfato, sulfato, flúor e terras raras; 2- conhecer a faixa de valores desses analitos relacionados ao carbonatito aflorante, com teores de P_2O_5 de até 6% e localmente 20% na alteração da rocha (Toniolo *et al.*, 2010); 3- testar o novo equipamento cromatográfico, onde o limite inferior de detecção para fosfato era de 200 µg/L, baixou para 20 µg/L.

2. Metodologia

A amostragem foi executada durante dois dias consecutivos, no início de julho de 2010, após um período de seis dias frios e sem chuva. As águas foram coletadas diretamente em recipientes de polietileno, previamente enxaguados com ácido nítrico 65% Suprapur da Merck diluído em água deionizada, preservadas em caixas de isopor com gelo durante as coletas diárias e transferidas no fim do dia para refrigerador com temperatura próxima de 8º C. As coordenadas nas estações de amostragem foram lidas com GPS Garmin de 12 canais e datum horizontal WGS, para o fuso 21. Um dia após a coleta, as 89 amostras foram analisadas, para fosfato, fluoreto e sulfato usando-se cromatografia de íons no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais – LAQIA do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Com a finalidade de testar o equipamento de cromatografia a amostra GN-60, com teor em fosfato inferior a 20 µg/L e a amostra GN-09 com teor de 125 µg/L de fosfato foram analisadas para terras raras. O limite inferior de detecção do fosfato foi de 20 µg/L. Trinta e quatro amostras apresentaram teores de fosfato abaixo de 20 µg/L (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros das populações dos valores analíticos de amostras de água.

Águas superficiais de Três Estradas. Análises por Cromatografia de Íons				
Analito	Número de amostras	Amostras > limite inferior de detecção	Amostras < limite inferior de detecção	Intervalos de valores
PO_4	89	54	35	28 – 169 **(µg/L)**
F	89	89	0	78 – 596 **(µg/L)**
SO_4	89	89	0	1041 - 11165**(µg/L)**

3. Avaliações Estatísticas

3.1. Fosfato

Considerando-se um limiar de 100 µg/L para o fosfato, lido na tabela 2, vê-se que há três valores anômalos de fosfato, sobre a porção norte da Unidade Ortoderivada de Granitóides (Figura 1). O valor anômalo mais representativo é de 130 µg/L. Situa-se em pequena drenagem, com extensão de 100m, que nasce junto ao corpo carbonatítico e deságua em drenagem com extensão de 2 km, contendo quatro amostras, cujos valores de fosfato situam-se entre < 20 µg/L (amostra mais à montante), 39 µg/L, 66 µg/L e 69 µg/L. Esses valores mostram que a contribuição do fosfato proveniente do corpo carbonatítico, nas águas superficiais (130 µg/L) é baixo e rapidamente é diluído ao desaguar em drenagem maior. Esses dados analíticos mostram que para as condições geológicas da área (concentração de fosfato na rocha, topografia, fraturas) o meio amostrado não se mostra interessante.

Uma amostra de sedimento de corrente na fração menor que 80 *mesh* e abertura com água régia, compilada de Laux *et al.*, (inédito) junto a amostra hidrogeoquímica mais a jusante, na drenagem com extensão de 2 km, mostrou valor anômalo de 0,09% de fosfato. Fosfato em perfis de solo demarca claramente o carbonatito (Figura 1).

Outros cinco valores anômalos de fosfato de 100, 101, 107, 120 e 157 µg/L situados sobre a porção sul da Unidade Ortoderivada de Granítóides, com fraturas visíveis em foto aérea de direção nordeste-sudoeste, em drenagens com sentido de escoamento das águas para sudoeste, podem representar a presença de outros veios de carbonatito sob o solo coberto com pastagem. Perfis de solos nas cabeceiras dessas drenagens poderiam mostrar lateralmente outros corpos carbonatíticos. Outras duas anomalias de 106 µg/L e 141 µg/L, sobre a Unidade Ortoderivada Máfica, também podem representar veios carbonatíticos.

Tabela 2 - Parâmetros estatísticos hidrogeoquímicos do carbonatitoTrês Estradas.

Águas superficiais de Três Estradas. Análises por Cromatografia de Íons			
Analito	Média **µg/L**	Limiar µg/L	Observações
PO_4	46,93	100	Foram incluídos nos cálculos os 35 valores inferiores a 20 µg/L e distribuídos entre 9 e 19µg/L seguindo % de uma curva normal.
F	272	450	Não há correlação com o PO_4
SO_4	3300	8000	Usou-se dados logarítmicos por apresentarem curva log-normal.

3.2. Sulfato

Os valores de PO_4 e SO_4 na figura 2 mostram que há duas populações de sulfato limitadas pelo valor de 4800 µg/L. Mostram também que as variações dos valores da população de PO_4 relacionam-se a variações de valores de sulfato de até 4200 µg/L**,** ou seja, a valores de sulfato levemente acima da média, não havendo aumento proporcional dos teores de sulfato com o correspondente aumento dos teores de fosfato. Caso houvesse essa correlação a reta de regressão em vermelho teria uma inclinação maior. Por isso os valores elevados de sulfato parecem se relacionar mais à Unidade Ortoderivada de Granitóides do que ao carbonatito. Para fins de comparação, esses valores são aproximadamente três vezes superiores aos valores associados a veios piritosos da área de Valdo Teixeira, a sudeste de Lavras do Sul (Grazia & Pestana 2008).

Conforme a tabela 2, os valores anômalos para sulfato são superiores a 8000 µg/L. Dos quatro valores anômalos para sulfato dois situam-se na borda noroeste da Unidade Ortoderivada de Granitóides, próximas ao corpo de carbonatito, com 8191 µg/L e 10297 µg/L e da anomalia oeste de solos. As outras duas anomalias situam-se na borda norte-nordeste dessa Unidade com 10655 µg/L e 11165 µg/L em drenagens que cortam a anomalia norte-nordeste de solos. Parece-nos que a associação anômala de valores de sulfato com o corpo carbonatito seja circunstancial ou muito local uma vez que a **figura 2**

mostra que não há correlação positiva entre os valores de sulfato e fosfato e a origem dos valores anômalos de sulfato possa estar associada à Unidade Ortoderivada de Granitóides.

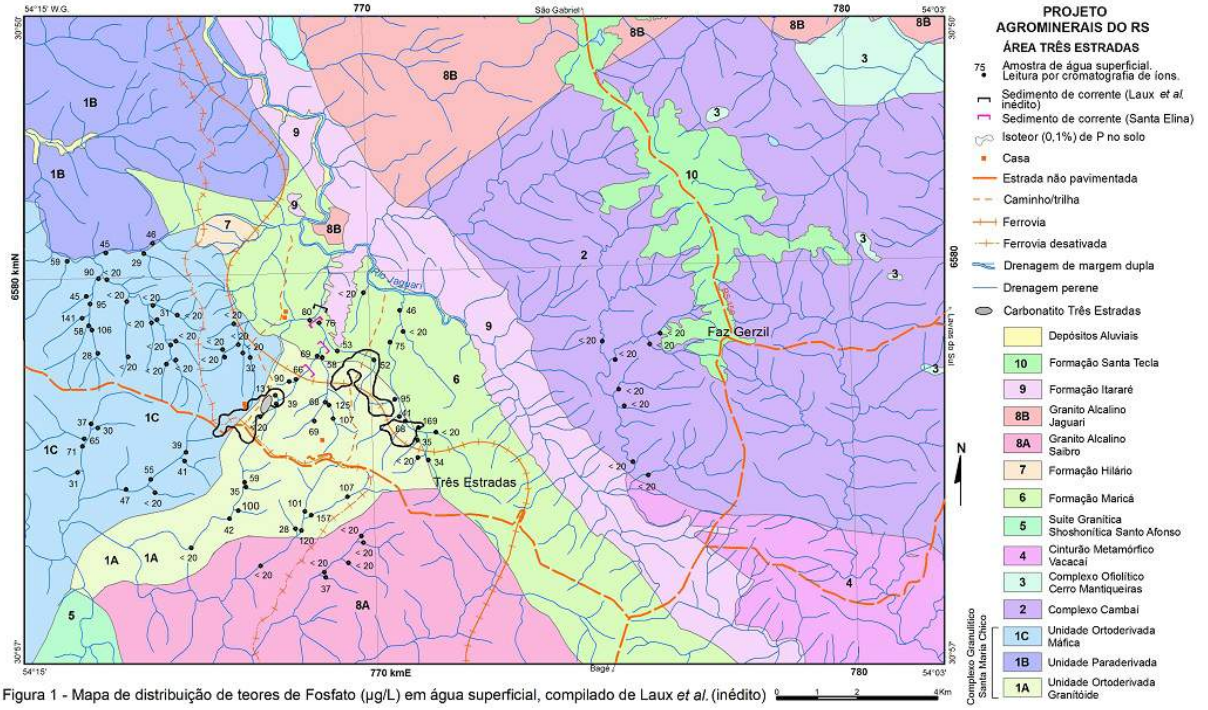


Figura 1 - Mapa de distribuição de teores de Fosfato (µg/L) em água superficial, compilado de Laux *et al.* (inédito)

3.3. Flúor

Na figura 3 vemos que os valores de flúor não se correlacionam com os valores de fosfato, mas as drenagens com valores elevados de flúor se correlacionam com os maiores valores de sulfato. Esta semelhança também ocorre na figura 4 onde temos a regressão linear entre o sulfato e flúor. Com os altos valores de sulfato na área, era de se esperar uma dissolução maior dos teores de fosfato, presente nos solos, para as águas superficiais. Isso deveria mostrar uma melhor correlação entre o sulfato e o fosfato. Entretanto isso não ocorre.

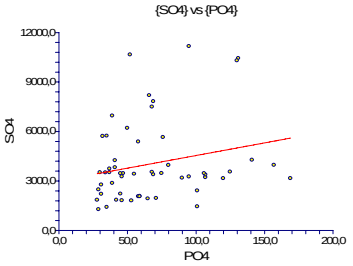


Figura 2– **D**ados analíticos hidrogeoquímicos de fosfato, no geral, possuem baixa correlação com os dados analíticos de sulfato.

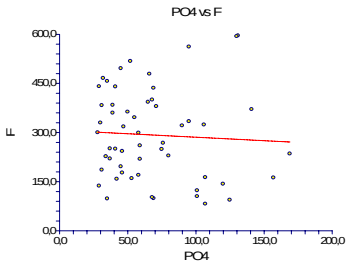


Figura 3 - Dados analíticos hidrogeoquímicos de fosfato, no geral, possuem baixa correlação com os dados analíticos de flúor.

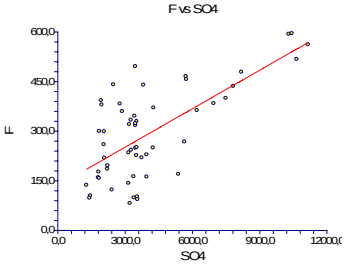


Figura 4 - Dados analíticos hidrogeoquímicos de sulfato possuem boa correlação com os dados analíticos de flúor.

3.4. Terras raras

Os teores hidrogeoquímicos entre Lantânio até Lutécio, nas amostras GN-60 com <20 **n**g/L e GN-09 com 125 **n**g/L de fosfato foram em média na GN-09, três a quatro vezes maiores do que na GN-60, com menor teor de fosfato. Nas duas amostras os elementos entre La e Nd, mostraram valores entre seis a oito vezes maiores que o restante dos elementos mais pesados. Esse enriquecimento nas terras raras leves reflete o que ocorre na

rocha carbonatítica e é interessante na prospecção hidrogeoquímica para fosfato, mesmo trabalhando-se na escala de ppt, as respostas são promissoras.

A tabela 3 mostra o enriquecimento das terras leves na amostra GN-09 com maior teor de fosfato 125 ng/L, em relação à amostra com teor de fosfato bem menor.

Tabela 3- Maiores teores de ETR em duas amostras de água superficial com teores de fosfato de <20 **n**g/L e 125 **n**g/L.

Nº atômico	Terras raras	GN-60 (ng/L)	GN-09 (ng/L)
139	La	95	213
140	Ce	139	418
141	Pr	50	125
143	Nd	145	471
146	Nd	156	505

4. Sedimentos de Corrente

O trabalho de prospecção para ouro com sedimentos de corrente, analisado na fração <125µ com abertura por fusão e leitura por ICP na região de Três Estradas efetuado pela Mineração Santa Elina Ltda mostrou na drenagem com 2,5 km de extensão, em cuja cabeceira situa-se o carbonatito, dois valores anômalos com 0,12% de fosfato e um com 0,23% e três valores anômalos de Ba com 1326, 979, e 1262 ppm, respectivamente. Essas anomalias também indicaram a presença do carbonatito. Ainda as regressões lineares entre Ba e La, e Ba e Sr mostraram boa correlação. As amostras de sedimentos mostraram que esse meio amostral funciona bem melhor que a hidrogeoquímica na detecção das anomalias regionais para fosfato. Outros quatro valores elevados de fosfato, a leste do carbonatito, junto à Fazenda Gerzil (Figura 1) e sobre rochas do Complexo Cambaí mostraram correspondência com valores elevados de cálcio. Entretanto, por não haver também altos valores de bário, como ocorre nas três amostras situadas na drenagem que nasce nas cabeceiras do carbonatito, podemos dizer que os valores altos de fosfato e cálcio, nessa fazenda, estão relacionados a falsas anomalias geoquímicas produzidas pela adubação em culturas agrícolas.

5. Conclusões

A prospecção hidrogeoquímica na área trabalhada mostrou que o analito fosfato não responde satisfatoriamente numa prospecção regional para fosfato. Por outro lado o sulfato mostrou ser eficiente na detecção de sulfetos e as terras raras promissoras para fosfato.

6. Bibliografia

GRAZIA, C.A.; PESTANA, M.H.D. **Mercúrio antrópico e outros elementos em drenagens associadas às minerações auríferas de Lavras do Sul.** Porto Alegre: CPRM, 2008. 60 p.

LAUX, J.H.; BONGIOLO, E.M.; KLEIN, C.; IGLESIAS, C.M.F. **Mapa Geológico da Folha Lagoa da Meia Lua/RS 1:100.000**. Porto Alegre: CPRM, inédito

MINERAÇÃO SANTA ELINA INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A. **Projeto Palma, RS**: Bloco Três Estradas, relatório final de pesquisa. São Paulo, 2008. 1 v. (Parceria MSE-MTS).

TONIOLO, J. A.; PARISI, G. N.; GRAZIA, C. A.; REISCHL, J. L. **Prospecção de fosfato na região de Três Estradas, Lavras do Sul, RS**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE EXPLORAÇÃO MINERAL, 4., 2010, Ouro Preto. [*Sessão Pôster*]. Ouro Preto: ADIMB, 2010.

Prospecção Geoquímica da Folha Paranatinga – Mato Grosso

Flávio Fernandes FALEIRO[1], Daliane B. EBERHARDT[2], Débora Regina Vieira dos SANTOS[3], João Olímpio SOUZA[4], Karine GOLLMANN[5].

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) - Serviço Geológico do Brasil – SUREG-GO; 1- flavio.faleiro@cprm.gov.br; 2- daliane.eberhardt@cprm.gov.br; 3- debora.santos@cprm.gov.br; 4- joao.olimpio@cprm.gov.br ; 5- karine.gollmann@cprm.gov.br .

RESUMO:
Este trabalho apresenta os resultados obtidos na prospecção geoquímica da Folha Paranatinga, escala 1:100.000, do Projeto Planalto da Serra realizada pela CPRM (Serviço Geológico do Brasil). No levantamento geoquímico da área foram amostrados sedimentos ativo de corrente; material aluvionar e solos, ambos concentrados em bateia. Dentre os resultados das análises destacaram-se os resultados mineralógicos. O estudo mineralógico visa estabelecer um *background* regional para minerais pesados de interesse econômico ou não, e conseqüente indicação de áreas que possam garantir trabalhos adicionais de exploração. Num total de 349 amostras que foram coletadas, 36 se mostraram positivas para a ocorrência de intrusões kimberliticas. De acordo com os resultados obtidos foi possível separar três áreas distintas para pesquisas adicionais de interesse a prospecção de diamantes.

Palavras-chave: Prospecção Geoquímica, Folha Paranatinga, Kimberlitos, Minerais Satélites, Diamantes.

ABSTRACT:
This paper presents the results obtained in geochemical exploration of Folha Paranatinga, scale 1:100,000, in the Planalto da Serra Project undertaken by CPRM (Geological Survey of Brazil). Geochemical survey in the area was sampled active current sediment; alluvial material and soils, both concentrated in panning. Mineralogical results were the most important of all analysed results. The present study aims to establish a regional background for heavy minerals of economic interest or not, and the consequent indication of areas that will secure additional exploration work. A total of 349 samples collected, 36 were positive for the occurrence of kimberlitic intrusions. According to the results it was possible to separate three distinct areas for further research interest in diamonds prospecting.

Keywords: Geochemical Prospecting, Folha Paranatinga, Kimberlitic, Mineral Satellites, Diamonds.

1. Introdução

A folha Paranatinga (SD. 21-Z-B-III), está inserida no Programa de Levantamentos Geológicos Básicos-PLGB, integra o Projeto Planalto da Serra e faz parte do Programa de Geologia do Brasil, da CPRM. A área do projeto localiza-se na porção centro-sudeste do Estado de Mato Grosso, entre os meridianos 54° 00'W e 54° 30'W e paralelos 14° 00'S e 14° 30'S. Abrange áreas indígenas e parte do município de Paranatinga. A região é drenada pelos rios Paranatinga, Batovi, e São Manoel.

O reconhecimento e a análise dos resultados geoquímicos visam embasar o contexto geológico e levantar dados sobre o potencial mineral na área, dotando a região de uma cartografia geológica atualizada e atraindo investimentos para a pesquisa e exploração mineral no estado.

No levantamento geoquímico da área foram amostrados sedimentos ativos de corrente, concentrados de bateia e solos.

2. Material e Métodos

A prospecção geoquímica da Folha Paranatinga, escala 1:100.000, Projeto Planalto da Serra foi realizada pela CPRM e constou da coleta de sedimentos de corrente e concentrados de bateia com amostragem sistemática de 1 amostra /10Km² e análise multielementar.

Foram coletadas 349 de concentrados de bateia e aluvião nas frações A e B. As análises mineralógicas, foram feitas uma parte no laboratório da SUREG-PA e outra na SGS-Geosol.

As amostras de concentrados de bateia foram coletadas de forma pontual, logo abaixo do ponto de coleta da amostra de sedimento de corrente, porém, nos trechos da drenagem com concentradores naturais propícios a acumulação de pesados (curvas, corredeiras, cachoeiras, marmitas)

O método de coleta dos concentrados é ilustrado na figura a seguir (Figura 1):

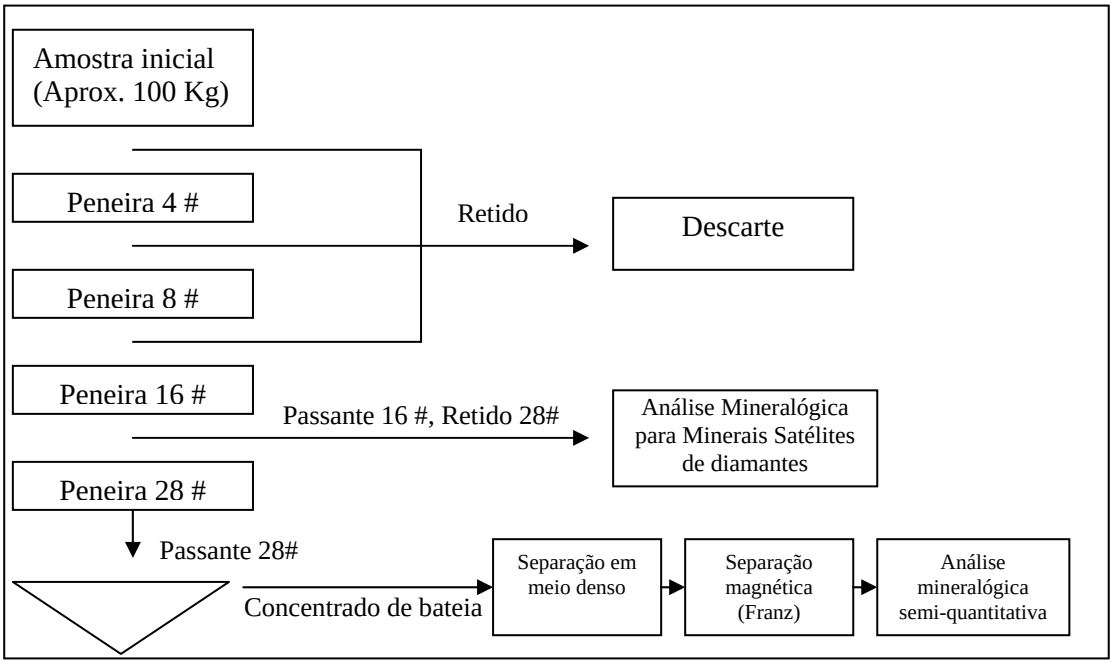


Figura 1 – Fluxograma do Método de Coleta e Análise dos concentrados.

3. Geologia

A Faixa Paraguai (Almeida, 1965), inserida na Província Tocantins (Almeida *et al.*, 1977), compreende unidades sedimentares depositadas em ambientes de margem passiva localizados ao sul e sudeste do Cráton Amazônico durante o Neoproterozóico. Posteriormente, e em parte, essas rochas foram submetidas a metamorfismo e dobramentos

durante a Orogênese Brasiliana, no Cambriano Inferior (Alvarenga & Trompette, 1992, 1993; Lacerda Filho *et al*., 2004). A litoestratigrafia da Faixa Paraguai inclui os Grupos Cuiabá (Hennies, 1966; Almeida, 1968), Araras (Nogueira *et al*. 2003; Alvarenga *et al*. 2004) e Alto Paraguai (Almeida, 1964) sendo apenas os dois últimos grupos aflorantes na área de estudo.

O Grupo Araras, segundo Almeida (1964), é composto na base por margas e calcários da Formação Guia e o restante da sucessão por dolomitos da Formação Nobres. A deposição inicialmente da sequencia carbonática é interpretada como de ambiente de plataforma profunda (Fm. Guia) passando a plataforma rasa e de sabkha (Fm. Nobres) no topo (Almeida, 1964; Nogueira *et al.*, 2007).

O Grupo Alto Paraguai é dividido em duas Formações: Raizama e Diamantino. A Formação Raizama (Almeida, 1964) consiste de quartzo-arenitos, médios a grossos, com níveis conglomeráticos, arcóseos e arenitos. O seu ambiente deposicional é interpretado como marinho raso na base passando a continental no topo, tendo influências eventuais de marés, ondas e tempestades. Os contatos com as Formações Araras e Diamantino são gradacionais (Lacerda Filho *et al*., 2004).

A Formação Diamantino compreende espesso pacote de folhelhos vermelhos e siltitos, micáceos, finalmente laminados e arcóseos finos subordinados. A deposição indica ambiente deltaico (Lacerda Filho *et al*., 2004) sendo os arenitos interpretados como depósitos de barras de desembocadura. Intrusões kimberlíticas na região ocorrem na nessa formação, principalmente na bacia do Rio Batovi e Jatobá.

4. Resultados

O estudo mineralógico visa estabelecer um *background* regional para minerais pesados de interesse econômico ou não, e conseqüente indicação de áreas que possam garantir trabalhos adicionais de exploração.

Das 18 amostras de solo coletadas com o objetivo de se checar anomalias aerogeofísicas, duas delas indicaram a presença de corpos ainda não conhecidos na região, coincidentes com as áreas já definidas como potenciais para a pesquisa de kimberlitos.

Do total de amostras de concentrados coletados, 36 se mostraram positivas para a ocorrência de intrusões kimberliticas. De acordo com os resultados obtidos foi possível separar três áreas distintas para pesquisas adicionais de interesse a prospecção de diamantes – Áreas A, B e C (Figura 02)

Na área A (Figura 02), os dados mineralógicos tiveram os resultados atribuídos às intrusões já conhecidas. Nas áreas B e C, os resultados indicam a possibilidade de existência de intrusões kimberlíticas ainda não conhecidas. Nestas áreas as amostras que

apresentaram resultados com dois ou mais minerais indicadores (granada+ilmenita; granada+ilmenita +espinelio) se traduzem em alvos a serem checados.

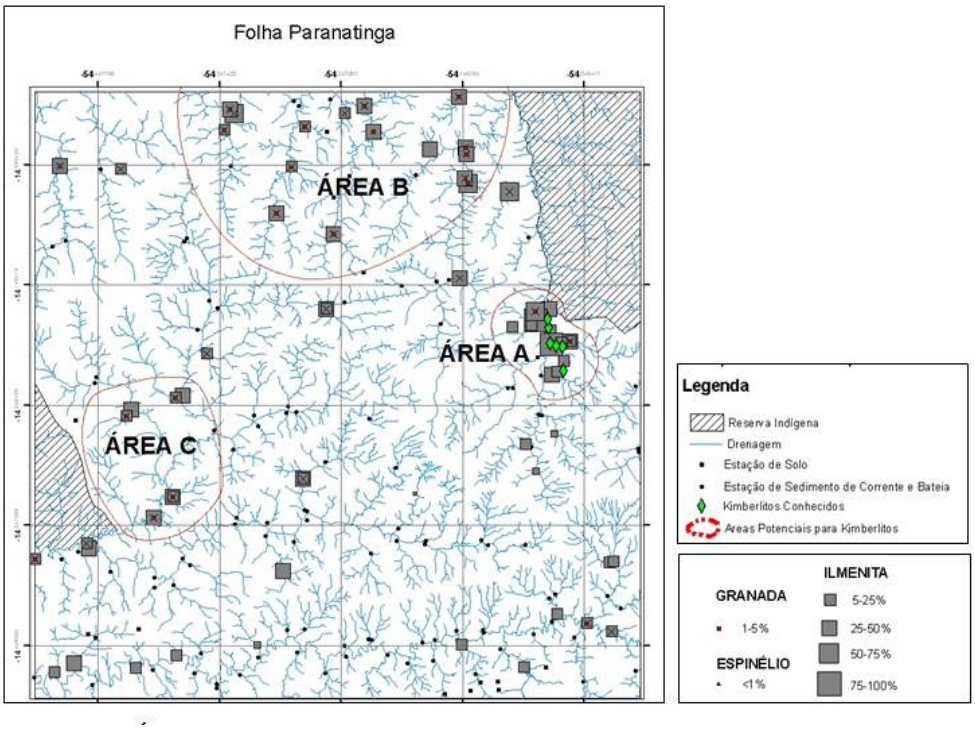


Figura 02 - Áreas interessantes para futuras pesquisas de diamantes.

4. Referências

Almeida F. F. M. 1964. Geologia do Centro-Oeste mato-grossense. Rio de Janeiro, DNPM/DFPM, Boletim, 215:137p.

_____. 1965. Geossinclínio Paraguaio. In: Semana de Debates Geológicos, 1, CAEG/UFRGS, Porto Alegre, 88-109.

_____. 1968. Evolução tectônica do centro-oeste brasileiro no Proterozóico Superior. Academia Brasileira de Ciências, Anais, 40:285-293.

_____; Hasui, Y.; Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. 1977. Províncias estruturais brasileiras. In: SIMP. GEOL. NORD., 8. Campina Grande, 1977. *Atas*... Campina Grande, SBG/NE. p. 363-391.

Alvarenga, C. J. S., & Trompette, R. 1992. Glacially influenced sedimentation in the later proterozoic of the Paraguay Belt (Mato Grosso, Brazil). Paleogeografia, Paleoclimatologia, Paleoecologia, 92:85-105.

_____; Trompette, R. 1993. Evolução Tectônica Brasiliana da Faixa Paraguai: A estruturação da região de Cuiabá, Revista Brasileira de Geociências, 23(1):18-30.

_____; Santos, R. V., Dantas E. L. 2004. C-O-Sr isotopic stratigraphy of cap carbonates overlying Marinoan-age glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. Precambrian Research, 131:1-21.

Hennies W. T. 1966. Geologia do Centro-Oeste Matogrossense. Dissertação de Doutorado em Engenharia. Departamento de Engenharia de Minas, Esc. Politécnica da Universidade de São Paulo, 96p.

Lacerda Filho J. V., Abreu Filho W.,Valente C. R., Oliveira C. C., Alburquerque M. C. 2004. Geologia e Recursos Minerais do Estado de Mato Grosso. CPRM/SICME-MT, Cuiabá, Escala 1:1.000.000, 200p.

Nogueira A. C. R. 2003. A plataforma carbonática Araras no sudoeste do Cráton Amazônico, Mato Grosso: Estratigrafia, contexto paleoambiental e correlação com os eventos glaciais do Neoproterozóico. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 173p.

_____; Riccomini C; Sial An; Moura C. A. V., Trindade Rif And Fairchild T. R. 2007. Carbon and strontium isotope fluctuations and paleoceanographic changes in the late Neoproterozoic Araras carbonate platform, southern Amazon craton, Brazil. Chem Geol 237: 186–208.

Geochemical Parameterization of Rock Formations in Prospection Cores: A Case Study from the Pernambuco Basin

Haydon P. MORT, Antionio BARBOSA, Maria Fernanda Maia BARROSO, Felipe SANTANA, Maurílio Amâncio de MARAES, João Adauto S. NETO, Adriana B. GARLIPP, Mário Ferreira L. FILHO, Virginio NEUNMANN

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) – haydon@ufpe.br; barboantbr@yahoo.com.br; fernandamaiageo@yahoo.com.br; lipegt@hotmail.com; amanciogeo@hotmail.com; adauto@ufpe.br; adrianabaggio@yahoo.com.br; mflf@ufpe.br; neumann@ufpe.br.

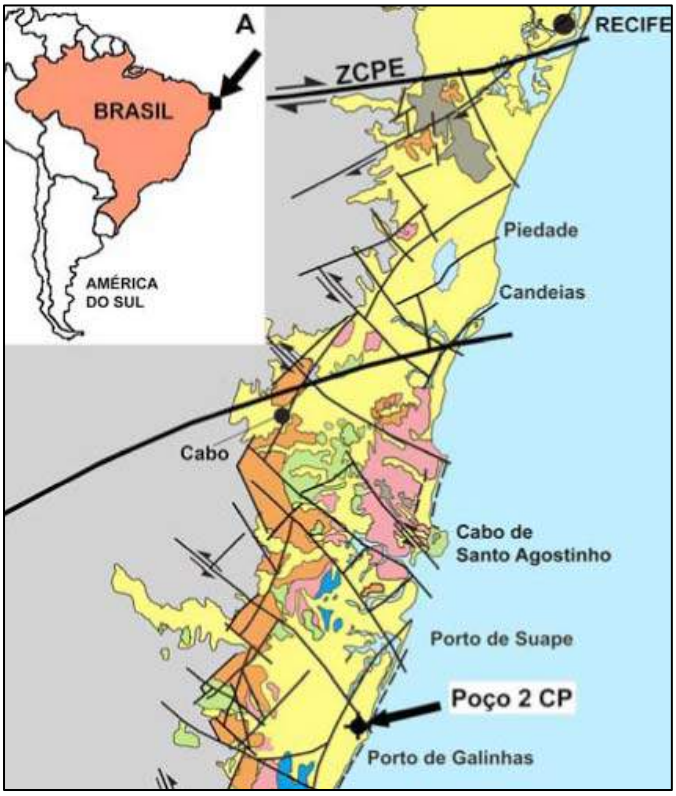
Abstract
The use of prospection cores, derived from the petroleum industry, for making sequence stratigraphic analysis is often limited due to large gaps in core-capture. This leads to large uncertainties regarding the timing and duration of palaeoenvironmental changes, which in turn, leads to errors in extrapolating stratigraphic correlations. We use novel mineralogical and geochemical correlations in order to characterize and separate two Cretaceous rock formations in the Pernambuco Basin that are thought to be present in a prospection core. The formations (Cabo and Suape) span the mid-upper Cretaceous and are linked to different tectonic-phases of Atlantic´s opening. We successfully differentiated the two formations and are now in the position to match their unique geochemical signatures to sediments deposited regionally. Our method of geochemically characterizing rock formations could be tested in other situations and petroleum exploration and may improve sequence stratigraphic interpretations in situations where little data is available.
Keywords: Mineralogy, Rare Earth Elements, Prospection Cores, Pernambuco Basin

Resumo
A utilização de testemunhos de sondagem, obtidos na pesquisa petrolífera, para estudos de estratigrafia de sequencias implica frequentemente em algumas limitações em virtude das lacunas na testemunhagem, que normalmente não é continua. Este efeito leva a incertezas relevantes na determinação do exato início e duração de algumas mudanças paleoambientais, o que resulta por sua vez na necessidade de extrapolação de algumas correlações, que são dependentes da amostragem, tais como perfis químicos. Foram utilizadas correlações geoquímicas e mineralógicas com o objetivo de separar e caracterizar duas formações de idade cretácea na Bacia de Pernambuco. Estas unidades estratigráficas eram antes interpretadas como uma única sequencia deposicional, e esta foi atravessada por um poço estratigráfico executado na faixa costeira da bacia. As formações (Cabo e Suape) abrangem o Cretáceo médio e superior e cada uma está ligada a uma fase tectono-sedimentar do rifteamento Atlântico que gerou a bacia. A partir de amostras deste poço, foi obtido sucesso na diferenciação das duas unidades e no momento está sendo realizado o processo de correlação da assinatura geoquímica de cada uma delas com depósitos de ocorrência regional em superfície. O método de caracterização geoquímica das formações poderá ser testado em outras situações envolvendo pesquisa exploratória, e poderá auxiliar a aplicação da estratigrafia de sequencias em casos onde poucas amostras de sondagem estiverem disponíveis.
Palavras-chave: Bacia de Pernambuco, Análise geoquímica de testemunhos, mineralogia, Elementos Terras Raras

Introduction

Stratigraphic correlations are a crucial part of identifying potential source rocks in locations yet to be explored. Prospection drilling yields high-resolution geophysical data that can aid the interpretation of seismic profiles. However, important palaeoenviroment trends are normally lost due to gaps of up to hundreds of meters in core capture samples. This makes it extremely difficult to construct meaningful sequence stratigraphic correlations within

corresponding rock formations within the region. We use a 3 kilometer prospection borehole (2 CP well, Fig. 1) with 13 core captures, in which the gap between core capture was up to 631 meters. The core, situated in the coastal zone of the Pernambuco Basin, is primarily comprised of the Cabo and Suape Formations, which document the opening of the South Atlantic (mid to upper Cretaceous). However the ability to identify palaeoenvironmental changes is hampered by the sampling resolution inherent in borehole drilling. In particular the rift and drift phases have been recognized elsewhere but remain ambiguous within the core sediments. This limits the use of the core in improving our understanding of the regional tectono-stratigraphic evolution of the area.



Methodology

Using multiple-proxies we constructed cross-plot-area correlations from the core captures in order to separate sediments into their distinctive rift and drift phases (the Cabo and Suape Formations respectively). These proxies included mineralogy (X-ray diffractometry), elemental composition (ICP-MS/AES), and an inorganic - organic phosphorus speciation (using spectrophotometry). Sediments registering the distinctive drift phase signatures labeled as part of the Suape Formation (Barbosa et al, 2009).

Results and Discussion

Siliciclastic content of the newer drift sediments (Suape Formation) is considerably more variable and likely reflects a switch in sediment source. This is best exemplified by assessing the average and standard deviations of major terrigenous components from both formations (Table 1). Average quartz content in the Cabo Formation is slightly higher in the Suape Formation (77.9 and 64.0 wt% respectively), however the delivery of quartz into the system is much more variable in the latter, reflected by a very high standard deviation (21). Likewise, K-Feldspar standard deviations are much higher in the Suape Formation.

Table 1. Average, AV, (weight percentage, wt%) and standard deviations (SD) of mineralogical components that exhibit major inter-formational differences.

Formation	Quartz		K-Feldspar		Dolomite	
	Av	***SD***	***Av***	***SD***	***Av***	***SD***
Suape	64.9	21.0	12.2	10.4	9.8	23.8
Cabo	77.9	7.3	9.8	4.2	1.2	0.8

The ratio of the standard deviations of quartz between the two formations (21/7.3) is 2.8. For K-feldspar the ratio is 2.4. The similarity of these ratios suggests the delivery of quartz and K-feldspar is dependent on similar shifts in sedimentary regime. Dolomite content is also much higher in the Suape Formation. This may indicate either a shift in porewater chemisty that allowed for the formation of secondary calcite (which later recrystallized into Dolomite) or the presence of periodic marine incursions that delivered enhanced carbonate into the system. The delivery of calcite and dolomite by this means is coherent with our current understanding of the regional geology present at the time of deposition. During the Albian, shallow marine megasequences started on the Brazilian margins, but this was minimized in the Pernambuco Basin coastal zone due the presence of a structural high that separated the coastal zone from the platform and the Pernambuco Plateau Zone.

In a similar way to the mineralogy, Rare Earth Elements (REEs) exhibits strong inter-formational variation (Fig. 2), with the Suape Formation more generally enriched especially in Gd, Eu and Dy. The concentration of REEs in sediments is largely dependent on sediment source and how close a locality is to a deposit that is rich in REE-rich minerals, such as Monazite. Variability may also be affected by direct volcanic fallout and/or reworking of volcanic horizons in a sedimentary succession. These latter possibilities can be safely ruled-out as there is no evidence for significant reworking near to the volcanic layers deposited in this prospection core. Monazite mineral-bearing formations are well-known in the more interior regions of the Pernambuco Massif, which surrounds the Pernambuco Basin (Santos et al, 2003; da Souza et al, 2006; Beurlen et al, 2009) and it is therefore likely that the differences in REE signature reflect a change in sediment provenance.

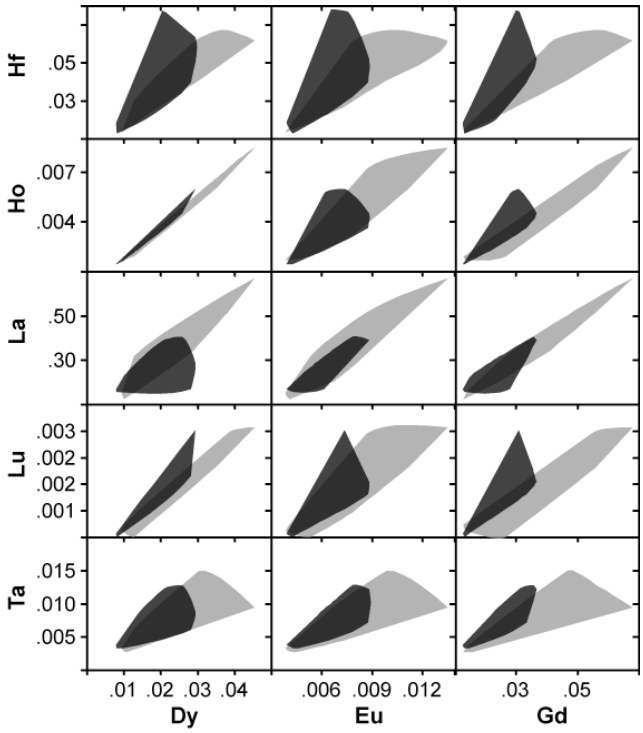


Figure 2. Area cross-plots of REEs that exhibit large inter-formational variations in concentrations. All units are in μmol/g.

Conclusions

Using the correlation types presented in this abstract, we have shown that mineralogical and elemental correlations can be successfully employed to separate rock formations in prospection cores. The ability to distinguish different rock formations in this way will increase the relevance of prospection cores in constructing sequence stratigraphic correlations. The direct implications of this work mean that we are now in a position to identify matching geochemical signatures in other outcrops in Pernambuco Basin and to make different correlations which will make it possible to validate the conclusions outlined in this abstract. This methodology could be used as a tool to help improve our understanding of the regional tectono-sedimentary evolution of Brazilian marginal basins during the opening of the South Atlantic. The methodology has the potential to be applied to regions where scarce data is available and/or where differentiation between deposits related to different tectono-phases is difficult.

References

Barbosa, J.A. et al., 2009. Depósitos Albianos da Faixa Costeira da Bacia de Pernambuco: Proposição de uma Nova Unidade Estratigráfica, A Formação Suape, 5º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. PDPETRO, Fortaleza, pp. 8.

Beurlen, H. et al., 2009. The Borborema Pegmatite Province, NE-Brazil Revisited. Estudos Geológicos,, 19(2): 62-66.

de Souza, Z.S. et al., 2006. Electron microprobe dating of monazite from high-T shear zones in the São José de Campestre Massif, NE Brazil. Gondwana Research, 9(4): 441-455.

Santos, T.J.S., Santos, A.A., Dantas, E.L., Fuck, R.A. and Parente, C.V., 2003. Nd Isotopes and the provenance of metasediments of the Itataia Group, northwest Borborema Province, NE Brazil, IV South American Symposium on Isotope Geology, Salvador, pp. 286-289.

GEOQUÍMICA PROSPECTIVA DA PORÇÃO NORDESTE DO MATO GROSSO – SUDESTE DO CRÁTON AMAZONAS

José Luciano STROPPER[1], Daliane B. EBERHARDT[1], Cleber Ladeira ALVES[1], André Menezes SABÓIA[1], Edson Gaspar MARTINS[1].

1. CPRM – Serviço Geológico do Brasil – SUREG-GO. jose.stropper@cprm.gov.br, daliane.eberhardt@cprm.gov.br, cleber.alves@cprm.gov.br, andre.saboia@cprm.gov.br, edson.martins@cprm.gov.br.

Resumo: A área localiza-se na porção NE do estado do Mato Grosso, porção sul do Cráton Amazonas, a área é formada por quatro províncias geotectônicas que abrangem grande diversidade geológica e estrutural. Amostras de sedimento de corrente integradas a dados geológicos, geofísicos e estruturais forneceram importantes perspectivas relacionadas principalmente a depósitos magmáticos ligados a rochas máficas, além de depósitos hidrotermais do tipo pórfiro e IOCG.

Palavras Chaves: Geoquímica prospectiva, Cráton Amazonas, potencial mineral.

Abstract The area is located in the NW portion of the state of Mato Grosso, southern portion of the Amazon Craton, the area is comprised of four provinces covering diverse geotectonic and structural geology. Samples of stream sediment data integrated with geological, geophysical and structural provided important minerals perspectives related mainly to deposits with mafic magmatic affinity, and hydrothermal deposits of porphyry and IOCG type.

Keywords: Prospective geochemistry, Amazon Craton, mineral potential.

1. Introdução

Este foi o primeiro trabalho de geoquímica regional realizado nas Folhas SC.22-Y-A (São José do Xingu) e SC.22-Y-B (Rio Comandante Fontoura), nordeste do Estado do Mato Grosso, porção sudeste do Craton Amazônico.

Com base em levantamentos geoquímicos, geofísico e mapeamento em escala 1:250.000 foi possível reformular a cartografia geológica, além de subsidiar dados relevantes na determinação do potencial mineral da região. O principal objetivo é a divulgação de informações relativas ao potencial mineral das áreas a partir da análise dos dados geoquímicos integrados às informações geológicas e geofísicas.

2. Geologia

Desenvolvido pela CPRM, o Projeto NE do Mato Grosso permitiu a identificação de rochas correlacionáveis a quatro províncias geocronológicas do Cráton Amazônico segundo Santos (2003) e Vasquez & Rosa-Costa (2008): Transamazonas marcado pelas rochas gnáissicas-migmatíticas do Complexo

Santana do Araguaia; Tapajos-Parima representada pela Suíte Intrusiva Vila Rica e Formação Jarinã, com características geoquímicas de arco magmático (Alves et al. 2010); Amazônia Central é composta pela seqüência vulcânica ácida a intermediária do Grupo Iriri e pela litotipos de afinidade alcalina da Suíte Intrusiva Rio Dourado; Província Rondônia-Juruena caracterizada na região por rochas plutono-vulcânicas de afinidade cálcio-alcalina de alto K e representadas pela Suíte Colíder e Granito Teles Pires. Na porção centro-sul, já nos domínio da Bacia dos Parecis, ocorrem siltitos e arenitos finos da Formação Salto das Nuvens. Recobrindo extensas áreas desta bacia, ocorrem depósitos superficiais inconsolidados de idades cenozóicas das formações Ronuro e Araguaia, pertencentes às bacias do Xingu e Araguaia respectivamente.

3. Materiais e Métodos

Neste levantamento foram tratadas 131 amostras de sedimento ativo de corrente e 128 amostras de concentrados de bateia de aluvião. As análises foram feitas pelo método ICP-MS do Laboratório SGS-Geosol e as analises mineralométricas dos concentrados foram feitas de forma semi-quantitativa pelo mesmo laboratório.

A interpretação dos dados de sedimento de corrente obtidos foi realizada em duas etapas: a primeira consistiu no ordenamento dos resultados analíticos através de tratamento estatístico utilizando teste da variância, cálculo dos estimadores da população, estatística univariada e multivariada básica; A segunda etapa foi a interpretação dos dados geoquímicos à luz dos dados geológicos tratados sobre uma base geológica simplificada com ênfase na litologia e no arcabouço estrutural e relacionada com as ocorrências minerais pertinentes.

4. Resultados

Observou-se a ocorrência de 7 zonas anômalas que, quando comparadas, apresentam pouca variações de elementos permitindo que as mesmas sejam descritas de forma conjunta de acordo com o maior interesse geológico-prospectivo:

Anomalias I, II, III e IV: o conjunto anômalo de Ni-Co-Cr-Cu-Fe, com alguns valores pontuais de Mn-Ti. Devem-se a influência de diques e corpos máfico-ultramáficos, por vezes mapeáveis somente por aerogeofísicas na porção do embasamento.

Valores pontuais de Mn-Ti podem indicar a presença de carapaças lateríticas na área.

Anomalias V e VI: a associação geoquímica V é composta por Ag-Ba-Nb-K-Rb-Sr-Th-Zr e a VI é por Sn. Estas assembléias anômalas representam muito bem o conjunto de granitos que compõe a região (Granitos Indiferenciados) com possível presença de corpos mais diferenciados (alcalinos). A presença de Ag e Ba sugere a ocorrência de veios de metais-base com influência hidrotermal.

Valores pontuais anômalos de Ni, Cr, Mg, Fe, Mn, e V foram verificados em drenagens da Bacia do Parecis. Em áreas com pacote sedimentar pouco espesso localizados na porção central da área, estas anomalias podem ser explicadas como sendo oriundas do embasamento.

Integrando características como dados geoquímicos, geofísicos e ambiência geotectônica foi possível agrupar três associações litoquímicas:

- Granitos tipo I: pertencentes à Província Tapajós, as rochas de ambiente de arco continental da Suíte Intrusiva Vila Rica, apresentam potencial para mineralizações do tipo pórfiro de cobre, molibdênio e ouro, além de chumbo, zinco e prata. Ocorrência de minerais como clorita, epidoto e, além de intensa oxidação (possível zona propílitica), assim como potassificação, zonas ricas em magnetita e presença de sulfetos em diversos outros locais, são indícios de alteração favorável a estes tipos de mineralizações. Anomalias em sedimento de corrente de Cu, Ag, Co e Ba podem ser relacionados a depósitos do tipo IOCG. Ocorrências de garimpos a norte da cidade de Vila Rica reforçam o potencial da área. Cúpulas graníticas podem gerar mineralizações ligadas a pegmatitos, como é o caso do ponto SK-220 onde ocorrem ametistas em veios extensionais de uma estrutura em *stockwork*.
- Granitos tipo A: característicos de ambiente pós-tectônico, os granitos Teles Pires na folha São José do Xingu e a Suíte Intrusiva Rio Dourado apresentam forte contraste estrutural com as rochas encaixantes e ausência de deformação dúctil penetrativa. Indícios como os altos teores de Nb, Y, ETR, valores anômalos de Sn, além da presença de fluorita (granito Teles Pires) fazem destes granitos potenciais portadores de mineralizações de cassiterita, columbita e fluorita. Sua correlação com granitos tipo A das províncias

Rondônia-Juruena e Amazônia Central, por exemplo, Suíte Velho Guilherme, reforçam o potencial para mineralizações estaníferas.

- Associação máfica-ultramáfica: composta predominantemente por gabros, a Suíte Intrusiva Santa Inês se apresentam na forma de corpos e diques de dimensões variadas com estrutura de acamadamento críptico, textura cumulática e contaminação crustal bem marcada pela litoquímica com fortes indícios para mineralizações de Ni, Cu, EGP. Ocorrência de sulfetos (pirita, calcopirita e pirrotita), grande variedade textural e ambiente sem evidências de metamorfismo favorecem este tipo de mineralização. Acamadamento rítmico, forte magnetismo, ocorrência de rutilo e titanita como mineral acessório, além de leucoxênio e anatásio como minerais resistatos em concentrado de bateia, são indícios de possíveis mineralizações do tipo Fe-Ti-V.

Dificuldades de acesso, principalmente em terras indígenas restringiram a coleta de dados em determinadas áreas, dificultando substancialmente um melhor detalhamento do potencial mineral das áreas em estudo.

Bibliografia

ALVES, Cleber Ladeira; SABÓIA, André Menezes;MARTINS, Edson Gaspar; STROPPER, José Luciano. **Folhas São José do Xingu e Rio Comandante Fontoura**. Escala 1:250.000. Goiânia: CPRM, 2010. il.+mapas (Convênio CPRM/SICME-MT).

SANTOS J. O. S. Geotectônica dos Escudos da Guiana e Brasil Central. In: BIZZI, L.A., SCHOBBENHAUS C, VIDOTTI R.M., GONÇALVES J.H. (eds.) **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil.** Texto, mapas e SIG. Brasília: CPRM, 2003. il. p.169-226.

VASQUEZ, M. L.; ROSA-COSTA, L. T. da (Org.). **Geologia e recursos minerais do Estado do Pará:** texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais do Estado do Pará. Belém: CPRM, 2008. 328 p. il. color. escala 1:1.000.000. Programa Geologia do Brasil (PGB).

Dados de Geoquímica Prospectiva da Folha Sumaúma, SE do estado do Amazonas.

Marcely P. NEVES[1], Carlos A. LINS[1], Marcelo E. ALMEIDA[1], Ulisses P. COSTA[1], Fabio SPLENDOR[1], Leandro BETIOLLO[1], Nelson REIS[1], Ruy BAHIA[1], Antônio C. OLIVEIRA[1]

1- Serviço Geológico do Brasil (CPRM); marcely.neves@cprm.gov.br; carlos.lins@cprm.gov.br; marcelo.esteves@cprm.gov.br; ulisses.costa@cprm.gov.br; fabio.splendor@cprm.gov.br; leandro.betiollo@cprm.gov.br; nelson.reis@cprm.gov.br; ruy.bahia@cprm.gov.br; charles.oliveira@cprm.gov.br

Resumo: A folha Sumaúma localiza-se no SE do estado do Amazonas, e esta inserida no interior da Província Rondônia-Juruena. Os resultados químicos de sedimentos de correntes nos permitiram, através de analises de gráfico de correlação, identificar algumas associações entre elementos: 1) Al-Ga-Hg-Pb-(Sc-P-Fe-U), sugerindo uma ligação com lateritos bauxíticos; 2) Ce-La-U-Y (Th), típica de rochas alcalinas; e 3) Sn-Mo, de associação granitófila. Para elaboração do mapa geoquímico foram considerados os elementos mineralizantes e associados baseados na expectativa metalogenética para a área que são: 1) Au-Pt-Hg; 2) Ce-La-Y-U-Th-P; 3) Cr-Ni-Cu-Pb; 4) Mn; 5) Sn-Mo; e 6) Nb. Para concentrados de bateia foram considerados minerais de minério e associados mais importantes como ouro, cassiterita, columbita-tantalita, topázio e gorceixita. Este último sendo de grande importância por ser um mineral associado à carbonatitos, rochas alcalinas e areias diamantíferas.
Palavras-chave: Folha Sumaúma, Gorceixita, carbonatitos.
Abstract: The samaúma sheet is located in the SE of the state of Amazonas, and is inserted within the Rondônia-Juruena province. The stream-sediment geochemistry allowed us identify some associations: 1) Al-Ga-Hg-Pb-(Sc-Fe-P-U), suggesting a link with laterites bauxitic, 2) Ce-La-UY (Th), typical of alkaline and related rocks, and 3) Sn-Mo association from specialized granites. For preparation of the statement were considered the geochemical elements mineralizing and associates, based on the expectation to metallogeny of the area: 1) Au-Pt-Hg, 2) Ce-La-YU-Th-P, 3) Cr-Ni-Cu- Pb, 4) Mn; 5) Sn-Mo and 6) Nb. For panning concentrates were considered ore minerals and associated more important as gold, cassiterite, columbite-tantalite, topaz and gorceixita. The last one is of great importance as a mineral associated with carbonatites, alkaline rocks and sands diamond.
Keywords: Samaúma sheet, Gorceixita, carbonatites.

1. Introdução

O presente trabalho apresenta resultados geoquímicos da Folha Sumaúma (SB.20-Z-D, 1:250.000), localizada na região sudeste do Estado do Amazonas (Fig 1) e incluída no Programa de Geologia Básica conduzido pela Diretoria de Geologia e Recursos Minerais (DGM) e pelo Departamento de Geologia (DEGEO) do Serviço Geológico do Brasil (CPRM – Superintendência Regional de Manaus).

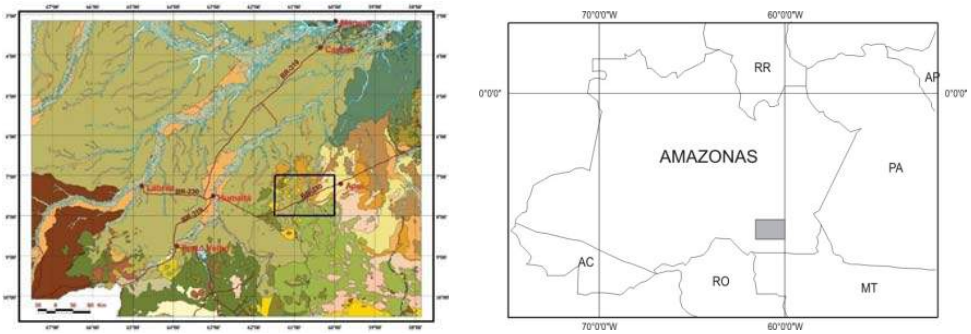


Figura1: Mapa de localização da área.

2. Contexto Geológico

O Cráton Amazônico está limitado a leste e sudeste pela Província Tocantins, a sudoeste, oeste e noroeste pelo Sistema Andino e ao norte e nordeste pelas bacias da Margem Atlântica Equatoriana. A Folha Sumaúma esta inserida na Província Rondônia-Juruena (Santos *et al.* 2006). Os principais estudos voltados à geologia da área são, na sua

maioria, oriundos de levantamentos geológicos básicos efetuados por Liberatore *et al*. (1972), Santos *et al*. (1975) e Bizinella *et al*. (1980).

3. Metodologia

Foram analisadas 46 amostras para sedimento de corrente (SC) e 41 de concentrado de bateia (CB), além de reanalisadas 94 amostras de SC de Liberatore *et al*. (1972) e consideradas 95 análises qualitativas de CB de Bizinella *et al*. (1980).

Sedimentos de Corrente

As amostras foram analisadas pelo laboratório ACMELAB, obedecendo aos seguintes procedimentos analíticos: 1) amostras secadas a 60°C e peneiradas a 80 mesh; 2) pulverizadas e digeridas com água régia e; 3) analisadas para 53 elementos traços por ICP-MS e ICP-AES (Au, Ag, Al*, As, B*, Ba*, Be*, Bi, Ca*, Cd, Ce*, Co, Cr*, Cs*, Cu, Fe*, Ga, Ge*, Hf*, Hg, In, K*, La*, Li*, Mg*, Mn*, Mo, Na*, Nb*, Ni*, P*, Pb, Pd, Pt, Rb*, Re, S*, Sb, Sc*, Se, Sn*, Sr*, Ta*, Te, Th*, Ti*, Tl, U*, V*, W*, Y*, Zn, Zr*). A solubilidade dos elementos assinalados com asterisco (*) foi limitada pelas espécies minerais presentes (geralmente resistatos).

Concentrados de Bateia

As amostras coletadas foram inicialmente secadas e tiveram suas frações magnéticas identificadas em um separador magnético FRANTZ. O restante do material foi passado através de líquido denso e as alíquotas formadas pelos minerais de densidade abaixo de 2,97 foram descartadas. As frações pesadas obtidas seguiram para o estudo analítico através de lupa binocular e microscópio.

4. Tratamento dos Dados e Resultados Obtidos

4.1 Sedimentos de Corrente

Os dados analíticos obedeceram a um processo de interpretação seqüencial: cálculo dos estimadores estatísticos; estudo do tipo de distribuição (Box-whiskers, correlações e análise de agrupamentos); análise da distribuição espacial dos elementos; cálculo e consistência das anomalias.

Sumário dos estimadores

As anomalias foram determinadas a partir de limiar calculado [$MGxDG^2$ (MG=média Geométrica, DG= desvio Geométrico)] ou limiar gráfico, a partir dos Box-Whiskers (Fig. 2). A partir da análise dos estimadores (Tab. 1) foram selecionados 32 elementos para elaboração dos Box-Whiskers (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Th, U, V, Y, Zn). Os demais elementos foram descartados da interpretação devido à baixa detecção ou por serem elementos associados a minerais constituintes de rocha sem importância metalogenética direta.

Correlações e agrupamentos

Para o cálculo das correlações diretas entre elementos foi selecionado o Au, além dos 32 elementos citados acima. Na análise do gráfico de correlação destacam-se algumas associações com correlações significativas (Fig. 3). As principais associações são: 1) Al-Ga-Hg-Pb-(Sc-P-Fe-U), que sugere uma associação com lateritos bauxíticos; 2) Ce-La-U-Y (Th), típica de rochas alcalinas, que se torna interessante nesta área pela presença de gorceixita entre os concentrados de bateia e; 3) Sn-Mo, associação granitófila específica.

Distribuição dos elementos e estabelecimento das anomalias

No estabelecimento dos valores limiares foram utilizadas duas formas distintas de abordagem, e dependendo do elemento, utilizou-se o valor mais adequado à expectativa metalogenética da área (Tab. 1).

Para elaboração do mapa geoquímico (Fig. 4) foram considerados aqueles elementos mineralizantes e seus elementos associados: 1) Au-Pt-Hg; 2) Ce-La-Y-U-Th-P; 3) Cr-Ni-Cu-Pb; 4) Mn; 5) Sn-Mo; e 6) Nb. Os valores anômalos foram representados apenas por estações pontuais anômalas devido à dispersão ampla dos pontos de coleta.

4.2 Concentrados de bateia

Foram considerados neste trabalho apenas os minerais-minério e associados mais importantes, no caso ouro (Au), cassiterita (cs), columbita-tantalita (col-tan), topázio (tpz) e gorceixita (gcx). Este último mineral é um fosfato de bário, presente como mineral secundário em carbonatitos, em zonas de alteração hidrotermal argílica em greisens com topázio e como favas em sedimentos diamantíferos (Anthony *et al.*, 2003).

Tabela 1. Sumário dos estimadores.

ORDEM		LIMITE INF. DET.	VALORES	INF LIM DET	AMPLITUDE	MÉDIA ARIT.	MÉDIA GEOM.	DESVIO ARIT.	DESVIO GEOM.	LIMIAR (MGx	LIMIAR GRÁFICO	ANOMALIAS
1	Ag - ppb	2	140	0	2 - 120	20,76	15,16	18,366	2,232	75,6	56,9	4*
2	Al - %	0,01	140	0	0,03 - 2	0,513	0,355	0,4259	2,46	2,15	1,66	2
3	As - ppm	0,1	77	63	0,1 - 1,8	0,397	0,329	0,2805	1,849	1,12	1	3
4	Au - ppb	0,2	75	65	0,2 - 11,3	0,951	0,512	1,9932	2,337	2,8	-	4
5	B - ppm	20	0	140	0 - 0						-	0
6	Ba - ppm	0,5	140	0	1,4 - 159,6	37,71	25,15	34,307	2,554	164	111	9
7	Be - ppm	0,1	116	24	0,1 - 1,8	0,463	0,369	0,3317	1,98	1,44	1,3	3*
8	Bi - ppm	0,02	108	32	0,02 - 0,63	0,112	0,09	0,0919	1,923	0,33	0,28	3*
9	Ca - %	0,01	68	72	0,01 - 0,09	0,023	0,019	0,0162	1,807	0,06	-	3
10	Cd - ppm	0,01	102	38	0,01 - 0,13	0,034	0,026	0,0257	2,066	0,11	0,1	1
11	Ce - ppm	0,1	140	0	1,5 - 91,9	23,95	16,5	19,468	2,512	104	91	1
12	Co - ppm	0,1	133	7	0,1 - 7,4	1,962	1,161	1,7624	3,212	12	6,8	5
13	Cr - ppm	0,5	135	5	0,7 - 64	7,876	5,341	8,2292	2,445	31,9	23,6	5
14	Cs - ppm	0,02	139	1	0,06 - 2,72	0,647	0,392	0,5793	2,989	3,51	2,43	2
15	Cu - ppm	0,01	140	0	0,46 - 19,96	3,849	3,207	2,6308	1,823	10,7	8,9	8
16	Fe - %	0,01	140	0	0,01 - 2,23	0,479	0,326	0,401	2,653	2,29	1,54	5
17	Ga - ppm	0,1	140	0	0,3 - 14,9	3,124	2,026	2,8392	2,697	14,7	12,8	3
18	Ge - ppm	0,1	2	138	0,1 - 0,2	0,15	0,141	0,0707	1,633	0,38	-	1
19	Hf - ppm	0,02	111	29	0,02 - 0,56	0,122	0,089	0,1085	2,213	0,44	-	4
20	Hg - ppb	5	135	5	5 - 252	63,69	45,77	44,752	2,542	296	204	2
21	In - ppm	0,02	49	91	0,02 - 0,11	0,032	0,029	0,0157	1,458	0,06	-	2
22	K - %	0,01	95	45	0,01 - 0,07	0,025	0,021	0,0146	1,773	0,07	-	2
23	La - ppm	0,5	140	0	0,9 - 72,7	12,05	8,424	10,205	2,455	50,8	72,7	1*
24	Li - ppm	0,1	135	5	0,1 - 6,5	1,471	0,926	1,4795	2,704	6,77	4,5	11
25	Mg - %	0,01	70	70	0,01 - 0,09	0,027	0,022	0,0161	1,822	0,07	-	1
26	Mn - ppm	1	140	0	3 - 324	65,29	37,14	67,683	3,163	372	208	8
27	Mo - ppm	0,01	140	0	0,03 - 0,78	0,125	0,102	0,1011	1,816	0,34	0,27	5*
28	Na - %	0,001	99	41	0,001 - 0,006	0,002	0,002	0,001	1,582	0,01	-	0
29	Nb - ppm	0,02	139	1	0,04 - 2,69	0,313	0,234	0,3126	2,109	1,04	0,86	5
30	Ni - ppm	0,1	138	2	0,1 - 6,8	1,665	1,202	1,205	2,483	7,41	5,3	2
31	P - %	0,001	140	0	0,001 - 0,066	0,014	0,011	0,0109	2,131	0,05	0,035	8
32	Pb - ppm	0,01	140	0	1,37 - 29,83	8,555	6,857	5,4756	2,012	27,7	25,21	2
33	Pd - ppb	10	0	140	0 - 0						-	
34	Pt - ppb	2	21	119	2 - 4	2,381	2,321	0,5896	1,251	3,63	2	7
35	Rb - ppm	0,1	140	0	0,1 - 16,6	3,77	2,18	3,8642	3,032	20	-	-
36	Re - ppb	1	14	126	1 - 2	1,071	1,051	0,2673	1,204	1,52	-	-
37	S - %	0,02	24	116	0,02 - 0,12	0,036	0,031	0,0255	1,684	0,09	-	-
38	Sb - ppm	0,02	99	41	0,02 - 0,31	0,055	0,044	0,0492	1,819	0,15	0,11	5*
39	Sc - ppm	0,1	140	0	0,2 - 5,9	1,489	1,028	1,2614	2,445	6,14	4,8	2
40	Se - ppm	0,1	105	35	0,1 - 1,5	0,3	0,264	0,1726	1,661	0,73	1,5	1*
41	Sn - ppm	0,1	140	0	0,1 - 4,9	0,855	0,664	0,6951	2,055	2,8	1,8	9
42	Sr - ppm	0,5	135	5	0,5 - 10,2	2,202	1,723	1,7163	1,991	6,83	-	-
43	Ta - ppm	0,05	0	140	0 - 0						-	-
44	Te - ppm	0,02	11	129	0,02 - 0,04	0,025	0,025	0,0069	1,291	0,04	-	-
45	Th - ppm	0,1	140	0	0,3 - 50,3	5,58	3,787	6,34	2,435	22,5	16,4	7
46	Ti - %	0,001	139	1	0,001 - 0,078	0,009	0,006	0,0114	2,253	0,03	-	-
47	Tl - ppm	0,02	81	59	0,02 - 0,19	0,076	0,062	0,048	1,929	0,23	-	-
48	U - ppm	0,1	140	0	0,1 - 4,5	0,993	0,723	0,8166	2,286	3,78	3,2	5
49	V - ppm	2	131	9	2 - 83	11,9	8,224	12,144	2,318	44,2	37,9	5
50	W - ppm	0,1	0	140	0 - 0						-	-
51	Y - ppm	0,01	140	0	0,38 - 50,77	6,633	4,566	6,067	2,498	28,5	50,77	1*
52	Zn - ppm	0,1	140	0	0,8 - 35,5	13	9,394	9,0743	2,453	56,5	-	0
53	Zr - ppm	0,1	140	0	0,3 - 20,8	3,794	2,541	3,699	2,57	16,8	-	-

(*) - utilizado limiar calculado, demais limiar gráfico

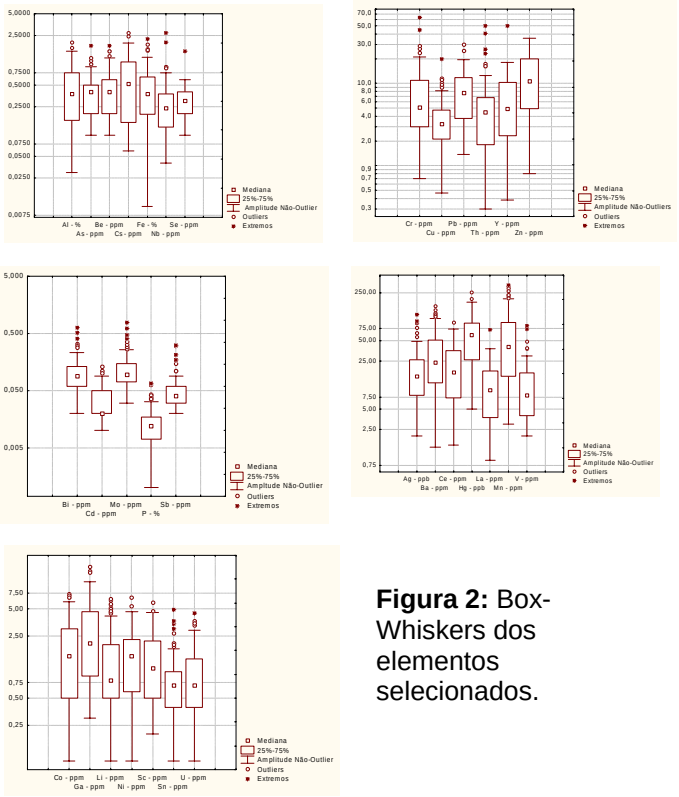


Figura 2: Box-Whiskers dos elementos selecionados.

5. Conclusões

Um importante resultado obtido foi à (SUGIRO a) presença da gorceixita, mineral associado à (SUGIRO a) carbonatitos, rochas alcalinas e areias diamantíferas. Presença de estações com ouro, columbita-tantalita e cassiterita indicam a presença de objetos geológicos factíveis de mineralização. Os indícios de ouro se localizam em drenagens mais distantes do garimpo do Rio das Pombas (NE da área), sendo que esta distribuição sugere que as acumulações primárias se localizam preferencialmente em rochas mais antigas que 1,5Ga, uma vez que não há anomalias em amostras de drenagens que cortam rochas mais jovens. Os destaques mineralógicos de cassiterita e columbita-tantalita a sudeste a (da) área evidencia (evidenciam) a presença de granitóides enriquecidos nesses minerais a sul e sudeste da Folha Sumaúma.

	Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Hg	La	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	P	Pb	Sb	Sc	Se	Sn	Th	U	V	Y	Zn
Ag	1,00	0,65	-0,25	-0,12	0,42	-0,14	-0,40	-0,20	0,35	-0,14	0,04	0,70	0,38	0,17	0,68	0,50	0,32	-0,01	-0,04	0,58	-0,07	-0,06	0,47	0,71	-0,24	0,44	-0,34	0,46	0,24	0,64	0,03	0,31	0,07
Al		1,00	-0,40	-0,09	0,55	-0,21	-0,46	-0,29	0,54	-0,05	0,15	0,76	0,42	0,55	0,92	0,72	0,47	-0,09	0,13	0,57	0,01	-0,06	0,56	0,73	-0,27	0,82	-0,29	0,42	0,34	0,66	0,13	0,48	-0,28
As			1,00	0,07	-0,30	0,21	0,08	0,22	-0,19	0,12	0,04	-0,33	-0,08	-0,44	-0,37	-0,32	-0,14	0,17	-0,15	-0,32	0,10	-0,02	-0,35	-0,22	0,16	-0,35	-0,08	-0,12	-0,09	-0,19	0,15	-0,16	-0,37
Au				1,00	-0,19	0,20	0,14	0,31	-0,13	0,13	0,02	-0,16	-0,25	-0,06	-0,05	-0,10	-0,05	0,09	-0,19	-0,07	0,09	0,00	-0,13	-0,11	0,18	-0,17	0,07	-0,09	-0,11	-0,10	0,12	-0,06	-0,17
Ba					1,00	-0,28	-0,35	-0,33	0,72	-0,11	0,12	0,67	0,36	0,44	0,35	0,39	0,63	-0,09	0,57	0,19	-0,07	-0,03	0,66	0,68	-0,41	0,63	-0,30	0,05	0,19	0,50	-0,04	0,58	0,48
Be						1,00	-0,07	0,44	-0,32	0,34	-0,15	-0,27	-0,19	-0,25	-0,15	-0,09	-0,30	0,41	-0,31	-0,17	0,20	0,27	-0,27	-0,19	0,06	-0,27	-0,09	-0,05	-0,19	-0,27	0,24	-0,28	-0,42
Bi							1,00	0,30	-0,40	0,00	0,04	-0,48	-0,13	-0,14	-0,47	-0,49	-0,37	-0,02	-0,04	-0,23	-0,05	0,08	-0,22	-0,52	0,46	-0,45	0,53	-0,35	-0,30	-0,39	-0,16	-0,39	0,19
Cd								1,00	-0,38	0,14	-0,20	-0,33	-0,20	-0,27	-0,27	-0,26	-0,33	0,17	-0,23	-0,21	0,13	0,05	-0,30	-0,30	0,36	-0,36	0,25	-0,21	-0,23	-0,28	0,12	-0,34	-0,20
Ce									1,00	-0,16	0,10	0,67	0,39	0,50	0,43	0,30	0,95	-0,12	0,44	0,33	-0,06	-0,09	0,57	0,74	-0,43	0,69	-0,29	0,25	0,53	0,70	-0,07	0,88	0,43
Co										1,00	0,14	-0,15	-0,06	-0,04	-0,04	0,05	-0,15	0,41	-0,09	-0,05	-0,02	0,28	-0,13	-0,10	0,21	-0,12	-0,10	0,07	-0,07	-0,10	0,54	-0,11	-0,11
Cr											1,00	0,05	0,05	0,13	0,15	0,10	0,08	-0,08	-0,01	0,02	-0,03	-0,06	0,01	0,04	0,05	0,17	-0,15	0,02	0,03	0,06	0,30	0,03	-0,09
Cs												1,00	0,31	0,40	0,70	0,51	0,64	-0,09	0,21	0,47	-0,06	-0,06	0,47	0,74	-0,33	0,67	-0,35	0,38	0,41	0,77	0,00	0,62	0,30
Cu													1,00	0,32	0,30	0,17	0,29	-0,06	0,26	0,39	-0,09	-0,01	0,64	0,49	-0,23	0,51	-0,11	0,30	0,20	0,29	0,06	0,31	0,41
Fe														1,00	0,52	0,30	0,48	-0,14	0,50	0,63	-0,07	-0,06	0,42	0,43	-0,24	0,61	-0,06	0,36	0,47	0,40	0,07	0,53	0,60
Ga															1,00	0,70	0,40	-0,06	-0,02	0,71	0,03	-0,06	0,39	0,65	-0,24	0,70	-0,31	0,59	0,43	0,62	0,18	0,43	0,11
Hg																1,00	0,27	-0,02	0,05	0,39	0,05	-0,02	0,39	0,51	-0,19	0,51	-0,27	0,31	0,16	0,43	0,13	0,29	0,06
La																	1,00	-0,12	0,37	0,35	-0,06	-0,10	0,46	0,70	-0,37	0,57	-0,29	0,27	0,52	0,76	-0,08	0,92	0,35
Li																		1,00	-0,12	-0,07	-0,02	-0,04	-0,10	-0,04	0,15	-0,09	-0,12	0,03	-0,09	-0,11	0,41	-0,09	-0,13
Mn																			1,00	0,06	-0,06	-0,05	0,38	0,29	-0,12	0,33	0,10	0,01	0,32	0,20	-0,10	0,35	0,64
Mo																				1,00	-0,04	-0,05	0,38	0,51	-0,17	0,36	-0,20	0,70	0,59	0,56	0,07	0,38	0,25
Nb																					1,00	-0,02	-0,09	-0,06	-0,06	-0,02	0,14	0,01	-0,04	-0,03	0,01	-0,04	-0,10
Ni																						1,00	-0,06	-0,07	0,04	-0,05	-0,06	0,01	-0,06	-0,09	0,17	-0,07	-0,05
P																							1,00	0,62	-0,30	0,56	-0,17	0,10	0,08	0,42	-0,07	0,49	0,51
Pb																								1,00	-0,40	0,69	-0,39	0,47	0,46	0,78	0,00	0,67	0,30
Sb																									1,00	-0,33	0,36	-0,24	-0,21	-0,21	0,24	-0,33	-0,01
Sc																										1,00	-0,21	0,29	0,35	0,57	0,15	0,64	0,46
Se																											1,00	-0,24	-0,17	-0,29	-0,14	-0,26	0,26
Sn																												1,00	0,64	0,46	0,14	0,26	0,06
Th																													1,00	0,62	0,03	0,43	0,21
U																														1,00	0,01	0,68	0,29
V																															1,00	-0,02	-0,14
Y																																1,00	0,44
Zn																																	1,00

> 0,7 - Correlação

> 0,5 - Correlação Regular

Figura 3: Gráfico de correlação.

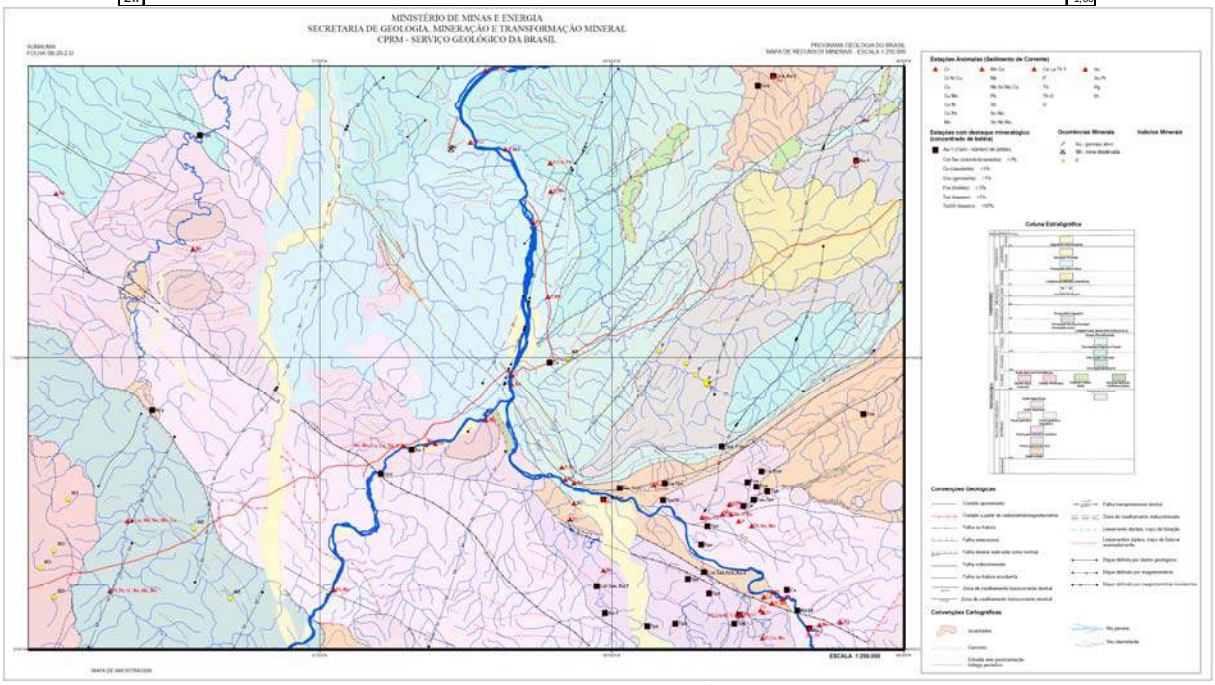


Figura 4: Mapa geoquímico.

Referências Bibliográficas

Anthony, J.W. et al. (Ed.) **Handbook of mineralogy:** elements, sulfides, sulfosalts. Chantilly, Virgínia: Mineralogical Society of America, 2003. V. 1. Disponível em: <http://www.handbookofmineralogy.org/>. Acesso em: 13 maio 2011.

Bizinella G.A., Santiago A.F., Melo A.F.F. de, Santos A. dos, Borges F.R., Godoy H.K., Yamaguti H.S., Oliveira J.R. de, Carmona J.R.M., D'Antona R. de J.G., Oliveira R.L. 1980. Projeto Tapajós – Sucunduri. In: BRASIL, Ministério das Minas e Energia. Convênio DNPM/CPRM, Relatório Inédito (s. ident.) 8 v.

Liberatore G., Alecrim J.D., Medeiros J.B. de, Malouf R.F., Pinheiro S. da S., Achão S.M., Santos J.O.S. 1972. *Projeto Aripuanã – Sucundurí*. In: BRASIL, Ministério das Minas e Energia. Convênio DNPM/CPRM, Relatório Inédito (s. ident.), 8 v.

Santos D.B. dos, Fernandes P.E.C.A., Dreher A.M., Cunha F.M.B. da, Basei M.A.S., Teixeira J.B.G. 1975. Geologia da Folha SB.21-Tapajós. In: BRASIL, DNPM. Projeto RADAMBRASIL. *Cap. I - Geologia*. Rio de Janeiro. (Levantamento de Recursos Naturais, 7).

Santos J.O.S, Hartmann L.A., Faria M.S.G, Riker S.R., Souza M.M., Almeida M.E., McNaughton N.J. 2006. A compartimentação do Cráton Amazonas em províncias: avanços ocorridos no período 2000-2006. *In*: SBG-NO, Simp. Geol. Amaz., 9 Belém, CD-Rom.

Validação da metodologia utilizada pela CPRM para levantamentos geoquímicos regionais por sedimento de corrente: Folha Currais Novos

Paulo Roberto Bastos LEITE

CPRM - Serviço Geológico do Brasil – paulo.leite@cprm.gov.br

Resumo

A Folha Currais Novos está situada na Província Scheelitífera do Seridó e abriga várias ocorrências minerais há muito tempo já exploradas. O levantamento geoquímico por sedimento de corrente realizado na folha, seguindo a metodologia utilizada pela CPRM em levantamentos dessa natureza, revelou algumas áreas anômalas absolutamente compatíveis com as mineralizações já conhecidas. Dentre estas, as mais significativas são as anomalias de Mo e W na região de Currais Novos onde está situada a mina de Brejuí.

Palavras-chave: metodologia, CPRM, geoquímica, sedimento de corrente

Abstract

The Currais Novos sheet is located in the Seridó Scheelite Province and hosts various known and exploited mineral occurrences. The geochemical survey of stream sediment realized in the sheet, following the methodology used by CPRM in surveys of this nature, has revealed some anomalous areas compatible with the known mineralizations. Among these, are anomalies of Mo and W in the region of Currais Novos, where is the Brejuí mine.

Keywords: methodology, CPRM, geochemistry, stream sediment

1. Introdução

O presente trabalho tem como objetivo constatar a validade da metodologia empregada pela CPRM nos levantamentos geoquímicos regionais, através dos resultados obtidos na Folha Currais Novos, região com ocorrências minerais já conhecidas.

A Folha Currais Novos está localizada na porção norte da Província Borborema, região nordeste do Brasil, e é delimitada pelas coordenadas 06°00´- 06°30´ de latitude sul e 36°30´- 37°00´ de longitude oeste. Na área afloram ortognaisses e paragnaisses do Complexo Caicó e do Grupo Seridó, granitóides e suítes intrusivas de afinidades cálcico-alcalinas de alto K, além de corpos e diques pegmatíticos. Sob o ponto de vista dos recursos minerais, a Folha Currais Novos está inserida na Província Scheelitífera do Seridó e tem dentro de seus limites diversas ocorrências minerais que são exploradas há décadas. Dentre as mais importantes podemos citar as ocorrências de W e Mo na região de Currais

Novos. O levantamento geoquímico regional empreendido pela CPRM nesta folha revelou anomalias geoquímicas compatíveis com a geologia e os recursos minerais já conhecidos.

2. A metodologia da CPRM para levantamentos geoquímicos regionais

A metodologia utilizada pela CPRM em levantamentos geoquímicos regionais por sedimento de corrente desenvolve-se em quatro etapas: planejamento, coleta de amostras, análises químicas e tratamento de dados. O planejamento corresponde principalmente a distribuição em mapa das estações de amostragem. A densidade de amostragem para levantamentos na escala 1:100.00 é de 1 amostra/10-20km^2 e para levantamentos na escala 1:250.000 é de 1 amostra/40-60km^2. Os mapas de serviço são previamente elaborados e, quando necessário, nos casos de impossibilidade de amostragem (p/ex: estação de amostragem à jusante de açudes), modificados no campo, com o deslocamento da estação para um local mais apropriado. A distribuição das estações de amostragem é feita tendo como critério a representação da maior área possível dentro da folha. A cada 10 estações são coletadas duplicatas de campo para teste de variância. As amostras (compostas) de sedimento de corrente são coletadas nos trechos mais retilíneos do canal ativo do curso d'água, em 5 a 10 porções, dentro de um raio máximo de 50 metros. Todo o material utilizado para amostragem e embalagem é plástico. Depois de secadas a 60°C e peneiradas a 80 mesh, as amostras são pulverizadas e as alíquotas digeridas com água régia (0,5 g de amostra em 3 ml de 2-2-2 HCl-HNO_3-H_2O a 95°C por uma hora). Depois de diluídas para 10 ml, as amostras são então analisadas para 53 elementos (Au, Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pd, Pt, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr). Os resultados analíticos são tratados estatisticamente, com o objetivo de se identificar anomalias geoquímicas. O limiar é definido por MGxDG^2 (MG= média geométrica, DG= desvio padrão geométrico). Uma vez identificadas, as anomalias geoquímicas são plotadas em mapa e avaliadas quanto à distribuição geográfica e relação com a geologia.

3. A geoquímica de sedimento de corrente e as ocorrências minerais da folha Currais Novos

O levantamento geoquímico por sedimento de corrente realizado pela CPRM-Serviço Geológico do Brasil na Folha Currais Novos revelou 129 pontos de anomalias, a partir de 435 estações de amostragem. Dentre os grupos de anomalias significativas detectados pelo levantamento geoquímico, três estão relacionados com ocorrências minerais já conhecidas: Mo±Bi±W, U±Th e Cu±Fe±V.

As anomalias de Mo±Bi±W estão distribuídas no quadrante sudeste da folha, onde são encontradas rochas pertencentes ao Grupo Seridó. Paragnaisses e calcissilicáticas da Formação Jucurutu e micaxistos da Formação Seridó são os litotipos conhecidos na região como portadores de molibdenita (minério de molibdênio) e scheelita (minério de W). As anomalias geoquímicas de molibdênio em sedimento de corrente são corroborada pelas ocorrência de Brejuí, em Currais Novos (RN). Este depósito, bastante conhecido pelas mineralizações de scheelita (W), está situado dentro da área anômala delimitada. Os minérios (scheelita e molibdenita) encontram-se encaixados em rochas calcossilicáticas estratiformes da Formação Jucurutu. Não há registro de mineralizações associadas de Bi, mas este aparece sistematicamente associado aos outros dois (Mo e W) nas anomalias em sedimento de corrente.

As anomalias de U±Th estão distribuídas na porção sudeste da folha, onde é possível delimitar duas áreas anômalas. Elementos terras raras, principalmente La e Ce, estão associados com freqüência a essas anomalias. Nas áreas de drenagem das áreas anômalas encontram-se granitos, granodioritos e quartzo-monzogranitos de afinidade cálcio-alcalina de alto-K, associados à dioritos/gabros, além de diques pegmatíticos associados principalmente ao magmatismo que deu origem ao Granito de Acari. Encontra-se na área uma ocorrência de U, nas proximidades da Mina Brejuí, na qual óxidos secundários de urânio aparecem em forma de filmes ou preenchendo pequenas fraturas (veios) que cortam o granito. Assim, as anomalias corroboram a existência de corpos enriquecidos em urânio no quadrante sudeste da folha.

As anomalias de Cu±Fe±V estão distribuídas na porção noroeste da folha onde são encontrados gnaisses e quartzitos da Formação Seridó e micaxistos da Formação Jucurutu. Encaixados nessas sequências encontra-se metaultramáficas, anfibolitos e formações ferríferas. Ocorrências de Cu na região são verificadas próximo a Sítio Fechado, onde sulfetos de cobre são encontrados em veios de quartzo.

4. Discussão e conclusões

O objetivo principal de um levantamento geoquímico regional através de amostras de sedimento de corrente é identificar áreas anômalas de elementos ou grupos de elementos que possam eventualmente estar relacionados a rochas enriquecidas, com potencialidade para a exploração econômica. Uma vez identificadas as áreas anômalas, os passos seguintes são o adensamento da amostragem de sedimento de corrente e concentrado de bateia e um detalhamento maior da geologia da área, no sentido de localizar a litologia ou associação litológica responsável pelas anomalias. No caso particular da Folha Currais Novos essas litologias já são bastante conhecidas e o objetivo do levantamento em questão

era localizar outras eventuais ocorrências. O resultado do levantamento mostrou uma coerência entre as áreas anômalas identificadas e as ocorrências minerais já conhecidas, em particular na porção sudeste da folha onde o levantamento revelou um área anômala de Mo±Bi±W na mesma região onde estão mineralizações, há muito tempo já exploradas, de scheelita e molibdenita. Os dados aqui apresentados mostram que a metodologia utilizada pela CPRM para este tipo de levantamento geoquímico está em absoluta compatibilidade com os seus objetivos.

Correlação Entre os Resultados do Levantamento Regional por Concentrado de Bateia e a Geologia das Folhas Rio Guariba e Rio Aripuanã, Noroeste de Mato Grosso 1:250.000

Pedro Sérgio Estevam RIBEIRO[1], Tiago Bandeira DUARTE[1], e Daliane Bandeira EBERHARDT[1]

1 – Serviço Geológico do Brasil (CPRM - SUREG-GO) – pedro.ribeiro@cprm.gov.br, tiago.duarte@cprm.gov.br daliane.eberhardt@cprm.gov.br

Resumo

As amostras de concentrado de bateia coletadas durante o mapeamento geológico das Folhas 1:250.000, Rio Guariba e Rio Aripuanã revelaram a presença de ouro, prata, minerais satélites de diamante e diamante, entre outros minerais de interesse econômico e geológico. Foram identificadas 26 amostras com pintas de ouro e sete de prata na folha Rio Guariba e 10 amostras com pintas de ouro na folha Rio Aripuanã. As amostras localizadas na porção nordeste da folha Rio Aripuanã são indicativas de prospectos para jazimentos de ouro em ambiente pórfiro nos granitos da Suíte Intrusiva Paranaíta e nas vulcânicas do Grupo Colíder. Os demais indícios desta folha assim como àqueles localizados na folha Rio Guariba, são indicativos de áreas para prospecção de ouro orogênico associados às rochas metamórficas do Complexo Juruena. Os minerais satélites de diamante e o diamante encontrado estão relacionados às províncias kimberlíticas Aripuanã e Madeirinha.

Palavras-chave: ouro, diamante, concentrado de bateia, Cráton Amazônico

Abstract

The pan concentrate samples collected during the geological survey in Rio Guariba and Rio Aripuanã 1:250.000 quadrangles revealed the presence of gold, silver, diamond satellite minerals and diamond among others minerals of economic and geologic interest. Were identified 26 samples containing gold dust and seven containing silver dust at Rio Guariba quadrangle and 10 samples with gold dust at Rio Aripuanã quadrangle. The samples located at the Rio Aripuanã quadrangle northeastern portion are indicative prospects for porphyry gold deposits hosted in Paranaíta Intrusive Suite granites and Colíder Group volcanic rocks. The other traces in this quadrangle, as well those located in Rio Guariba quadrangle, indicates areas for orogenetic gold prospect associated with Juruena Complex metamorphic rocks. The diamond satellite minerals and the diamond found are related to the Aripuanã and Madeirinha kimberlitic provinces.

Keywords: gold, diamond, pan concentrate, Amazon Craton

1. Introdução

Este trabalho apresenta uma síntese dos resultados parciais da amostragem geoquímica por concentrado de bateia, realizada durante o mapeamento geológico das folhas Rio Guariba e Rio Aripuanã e a contextualização destes resultados em relação a geologia da área. Estas folhas, juntamente com outras três folhas do corte cartográfico internacional na escala 1:250.000 (folhas Porto dos Gaúchos, Comandante Fontoura e São José do Xingu) integram o Projeto Noroeste – Nordeste de Mato Grosso, que foi concebido a partir de um convênio firmado entre a CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais e a SICME – Secretaria de Indústria, Comércio e Mineração do estado de Mato

Grosso, como parte do Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - Subprograma Geologia da Amazônia. A área total do projeto (90.000 Km²) está dividida em 3 blocos: folhas Rio Guariba/Rio Aripuanã, na porção Noroeste do Mato Grosso, Comandante Fontoura/São José do Xingu na porção nordeste e folha Porto dos Gaúchos na porção centro norte do estado.

2. Geologia

As folhas Rio Guariba e Rio Aripuanã estão inseridas no contexto do Arco Magmático Juruena. Os litotipos gerados durante a fase inicial de evolução do arco estão representados por rochas plutonovulcânicas deformadas em regime rúptil, formadas em ambiente de margem continental ativa, com química similar à de Arco Andino e idades U-Pb ao redor de 1800 Ma. Este par plutonovulcânico é composto por granitos do tipo I oxidados, cálcico-alcalinos de alto K, predominantemente metaluminosos da Suíte Intrusiva Paranaíta e por rochas vulcânicas do Grupo Colíder, de química similar às rochas plutônicas. Este conjunto encontra-se em contato tectônico com o Complexo Juruena, porção do arco deformada em regime dúctil, formada por rochas que de uma série expandida com tendência cálcico-alcalina de médio a alto potássio, metaluminosa a peraluminosa, metamorfisada na fácies anfibolito e reequilibrada na fácies xisto verde com idades U-Pb entre 1787 Ma e 1764 Ma. O complexo é formado pelas seguintes unidades: Suíte Plutônica Vitória (tonalito, granodiorito e quartzodiorito) com U-Pb 1787 Ma; Granitos São Pedro e São Romão (monzogranito e sienogranito) com idades U-Pb entre 1786 Ma a 1774 Ma; Suíte Máfica Vespor (gabro e diorito) com idade U-Pb de 1764 Ma e Granito Apiacás (± silimanita ± granada granitos). As rochas vulcânicas (tufos, ignimbritos, riolitos, riodacitos e dacitos), com idades U-Pb entre 1772 Ma a 1748 Ma foram incluídas no Grupo Roosevelt. Magmatismo pós-orogênico está representado pelos granitos (monzogranitos e sienogranitos) e gabros do tipo A da Suíte Intrusiva Serra da Providência com idades U-Pb entre 1537 Ma e 1505 Ma. A formação da bacia do tipo graben na qual se depositaram os sedimentos fluviais da Formação Palmeiral, o vulcanismo alcalino de idade K-Ar de 1200 Ma da Formação Nova Floresta e as intrusões graníticas da Suíte Intrusiva Rondônia (monzogranitos e sienogranitos) com idades U-Pb em torno de 980 Ma estão relacionados à fase extensional do Orógeno Sunsas-Aguapei. Os diques Mesozóicos fazem parte de um enxame de diques continentais de direção aproximada N-NE da Província Magmática Atlântica Central (MARZOLI et al., 1999). No Cretáceo ocorrem intrusões de *clusters* de kimberlitos e pequenos corpos máficos relacionados ao lineamento 125°.

3. Materias e métodos

Os concentrados de minerais pesados foram analisados no Laboratório da SGS-GEOSOL e na Superintendência da CPRM em Porto Alegre, conforme o fluxograma da Figura 1:

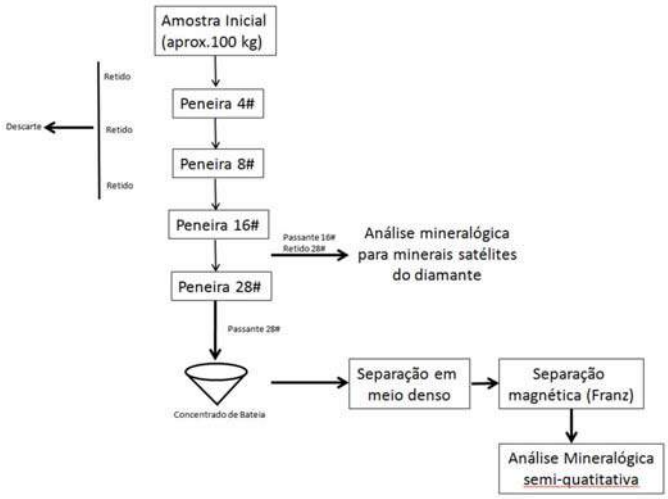


Figura 1– Fluxograma de coleta, preparação e análise das amostras de concentrado de bateia.

4. Resultados

Os concentrados de bateia indicaram a presença de minerais de interesse econômico e geológico. Neste trabalho serão privilegiados os resultados referentes a ouro, prata e diamante. Foram identificadas 36 amostras com pintas de ouro, na folha Rio Guariba e 10 na folha Rio Aripuanã. As amostras localizadas na porção nordeste Folha Rio Aripuanã, estão associadas ao principal metalotecto da região. Trata-se de um cinturão aurífero com aproximadamente 600 km de comprimento e 50 a 60 km de largura, onde estão localizados inúmeros jazimentos de ouro e foi responsável, nas últimas quatro décadas pela produção de aproximadamente 120 a 150 toneladas de ouro. As mineralizações estão geneticamente relacionadas a um magmatismo calcioalcalino com características de arco magmático de idade ao redor de 1800 Ma. São monzogranitos e sienogranitos do tipo I oxidados pertencentes à Suíte Intrusiva Paranaíta e riolitos, riodacitos e dacitos do Grupo Colíder. As informações coletadas durante o mapeamento geológico, aliadas àquelas de trabalhos anteriores, indicam que a área de influência das drenagens nas quais as amostras de concentrado de bateia apresentaram pintas de ouro, possuem potencial para prospecção de depósitos de ouro em ambiente pórfiro. O restante das amostras de concentrado com pintas de ouro, localizadas no restante da folha Rio Aripuanã e aquelas localizadas na porção sudeste da folha Rio Guariba, estão em drenagens que cortam rochas deformadas em regime dúctil a dúctil-rúptil, também com assinatura de arco magmático, de composição predominantemente intermediária a básica, pertencentes à Suíte Máfica Vespor (gabros,

piroxênio gabros e piroxenitos) e à Suíte Plutônica Vitória (granodioritos e tonalitos). A área de influência das drenagens nas quais foram identificadas pintas de ouro em rochas deformadas foram sugeridas para prospecção de depósitos de ouro orogênico. Os indícios de ouro em amostras de concentrado, localizadas na porção oeste da folha Rio Guariba, estão relacionados aos granitos estaníferos da Suíte Intrusiva Rondônia. Os indícios de prata, todos localizados na folha Rio Guariba, estão provavelmente associados á depósitos de ouro orogênico. Os concentrados de bateia revelam a presença de minerais satélites de diamante, tanto na folha Rio Guariba quanto na folha Rio Aripuanã e de um diamante na folha Rio Aripuanã. A presença de diamante, juntamente com granada kimberlítica, abre potencial para pesquisa deste mineral. A Figura 2 apresenta uma síntese da geologia da área e a localização das amostras de concentrado de bateia.

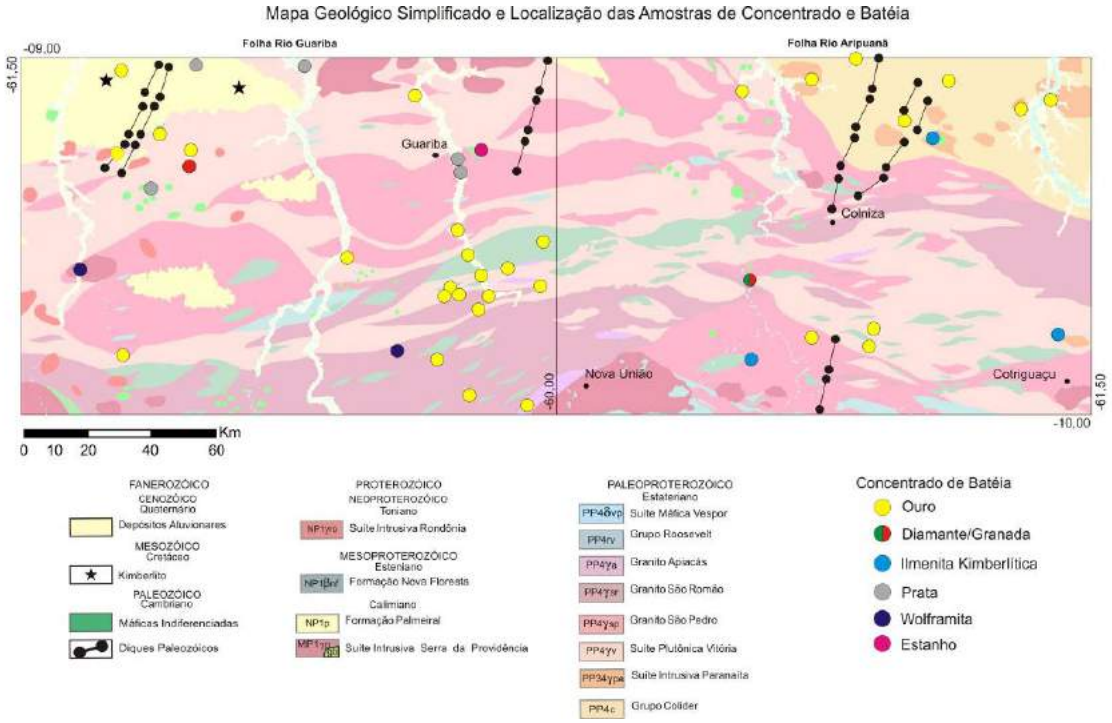


Figura 2– Mapa geológico simplificado das Folhas Rio Guariba (esquerda) e Rio Aripuanã (direita) com a localização das amostras de concentrado de bateia com indícios de minerais de interesse econômico.

5. Bibliografia

Marzoli, A., Renne, P.R., Piccirillo, E.M., Ernesto, M., Belliene, G., Min, A.D. Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. Sience, [S.l], v. 284, p. 616 – 618, 1999.

Geoquímica Prospectiva da Folha Porto dos Gaúchos, Noroeste do Estado de Mato Grosso

Sheila Soraya Alves KNUST[1], Daliane Bandeira EBERHARDT[1]

1. Serviço Geológico do Brasil (CPRM) - sheila.knust@cprm.gov.br; daliane.eberhardt@cprm.gov.br

Resumo
Este trabalho apresenta os resultados obtidos na prospecção geoquímica da Folha Porto dos Gaúchos (SC.21-Y-D) e teve como principal objetivo prover informações relativas ao potencial mineral da região. Os resultados analíticos, provenientes da coleta de sedimentos ativos de corrente e concentrados de bateia, foram processados, submetidos a análises estatísticas específicas e integrados com as informações geológicas pré-existentes. Como resultado evidenciou-se quatro zonas anômalas com as seguintes associações geoquímicas: Ni-Cr-Mo-Ag, Co-Cu-Pb-Fe-Cr-V e La-Y-Ce.

Palavras-chave: Geoquímica prospectiva, Cráton Amazônico, Sedimento de Corrente, Concentrado de Bateia.

Abstract
This article presents the prospective geochemistry results obtained at Porto dos Gaúchos quadrangle (SC.21-Y-D) whose main goal was to provide information relative to the region mineral potential. The analytical results from the active stream sediments and panning concentrate sampling were processed, submitted to specific statistical analyses and integrated with the pre-existence geological information. As a result, four anomalous areas became evident and have the follow geochemistry association (Ni-Cr-Mo-Ag, Co-Cu-Pb-Fe-Cr-V and La-Y-Ce).

Keywords: Prospective geochemistry, Amazon Craton, stream sediments, pan concentrate.

1. Introdução e Objetivos:

Este trabalho contém parte dos resultados obtidos através do Projeto Noroeste-Nordeste de Mato Grosso, inserido no Programa Geologia do Brasil/ Subprograma Mapeamento Geológico Básico e objeto de convênio entre o Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e a Secretaria de Estado de Indústria, Comércio, Minas e Energia de Mato Grosso (SICME/MT).

Além de proporcionar o aprimoramento do conhecimento geológico desta região ainda pouco estudada, este projeto teve como objetivo fomentar a pesquisa mineral da região, onde são conhecidas ocorrências de manganês, ouro, rochas ornamentais e jazimentos de cassiterita. Como produto final, os seguintes temas foram abordados na Folha Porto dos Gaúchos (SC.21-Y-D): mapeamento geológico básico em escala 1:250.000, geocronologia, litoquímica, geoquímica de concentrados de bateia e de sedimentos de corrente e análises mineralométricas (Knust 2010). Cabe a este trabalho apresentar os resultados obtidos na prospecção geoquímica.

2. Geologia

A Folha Porto dos Gaúchos, situada no sudoeste do Cráton Amazônico, engloba ao sul parte da Bacia dos Parecis e ao norte uma pequena porção da Província Rondônia-Juruena.

Doze unidades litoestratigráficas foram mapeadas no Projeto Noroeste-Nordeste de Mato Grosso (Knust, 2010): (i) Suíte Plutônica Vitória (quartzo dioritos e tonalitos de granulação fina à média), (ii) Granito São Pedro (monzogranitos a sienogranitos porfiroclásticos de granulação grossa), (iii) Granito São Romão (monzogranitos a sienogranitos de granulação fina), (iv) Suíte Máfica Vespor (gabros e anfibolitos cálcio-alcalinos e toleiíticos de arco), (v) Grupo Roosevelt (riolitos a riodacitos, por vezes brechados e porfiríticos), (vi) Granito Serra da Providência (monzogranitos a sienogranitos porfiríticos a porfiroclásticos, granulação grossa e textura rapakivi freqüente), (vii) Charnockito São Roque (charnockitos de composição sienogranítica a granodiorítica de granulação grossa), (viii) Gabro Juína (gabros e anfibolitos associados com a Suíte Intrusiva Serra da Providência), (ix) Formação Fazenda da Casa Branca (conglomerados, siltitos, argilitos e arenitos), (x) Diques Mesozóicos (olivina-diabásio e gabros indeformados), (xi) Cobertura Detrito-Laterítica (lateritos e concreções ferruginosas) e (xii) Depósitos Aluvionares Recentes (cascalho, areia, silte e argilas).

3. Materiais e Métodos

No levantamento foram tratadas 121 amostras de sedimento ativo de corrente e 191 amostras de concentrados de bateia e aluvião.

As amostras de sedimento de corrente foram coletadas em trechos retilíneos no leito ativo do rio, de forma composta, em 5 a 10 porções dentro de um raio máximo de cerca de 50 metros. As amostras de concentrados de bateia foram coletadas de forma pontual, logo abaixo do ponto de coleta da amostra de sedimento de corrente, porém, nos trechos da drenagem com concentradores naturais (curvas, corredeiras, cachoeiras, marmitas). Em 15 estações também foram coletadas duplicatas de campo coletadas nos mesmos trechos das amostras de rotina.

A metodologia adotada para a execução deste trabalho está esquematizada nos fluxogramas da Figura 01.

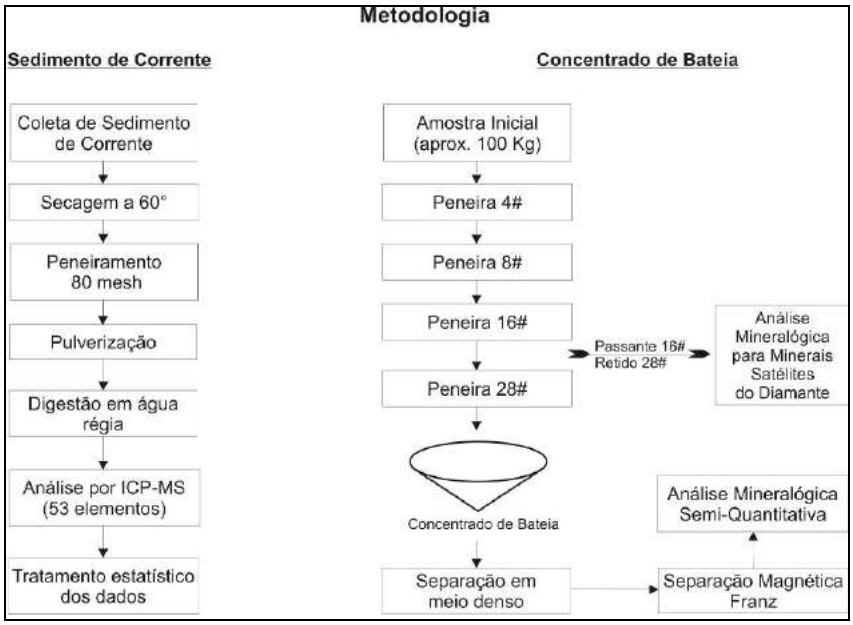


Figura 01 – Metodologia utilizada na análise dos sedimentos de corrente e concentrados de bateia.

Todas as informações de campo foram registradas para posterior arquivamento, juntamente com os resultados analíticos, na base de dados geoquímicos da CPRM no GEOBANK. Os dados analíticos produzidos estão disponibilizados, de forma que podem ser retomados e reinterpretados.

4. Resultados

Quatro áreas de alta favorabilidade, ou zonas anômalas, foram definidas através das análises dos materiais coletados (Figura 02):

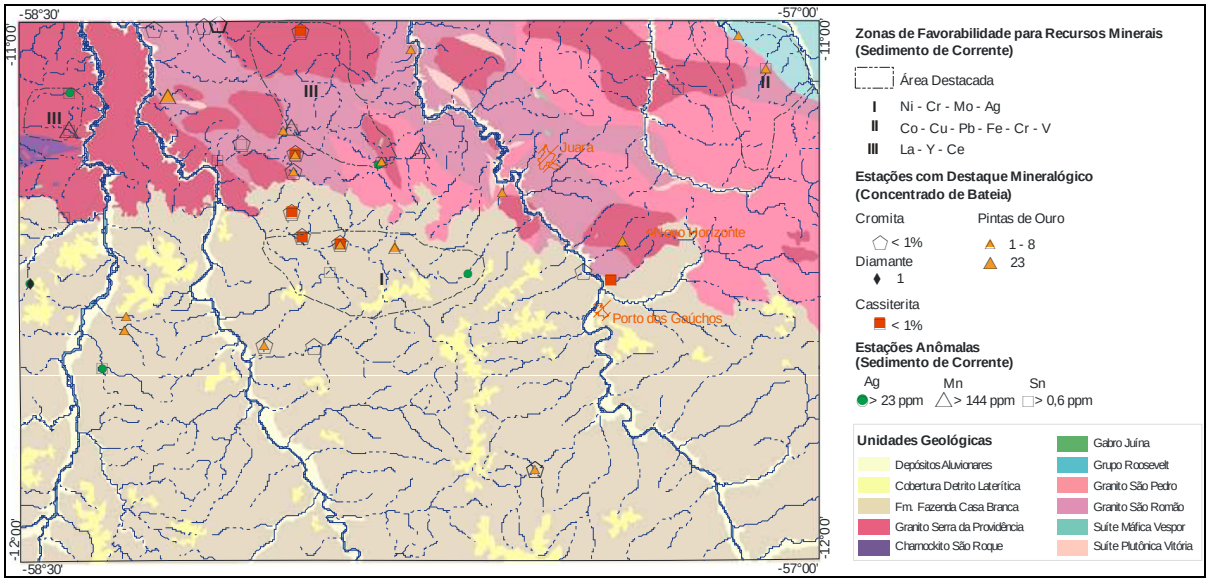


Figura 02 – Zonas anômalas e destaques mineralométricos da Folha Porto dos Gaúchos.

Anomalia tipo I: a área de abrangência da anomalia I está localizada na porção central da área de estudo. É caracterizada pela associação geoquímica anômala de Ni-Cr-Mo-Ag, que podem estar relacionada a intrusões máficas/ultramáficas nas rochas sedimentares terrígenas da Formação Fazenda da Casa Branca. A presença de Mo sugere a ocorrência de veios de metal-base com alguma influência hidrotermal, fato este, que pode ser reforçado pela presença de anomalias pontuais de Ag e do mesmo modo pela grande quantidade de lineamentos estruturais que afetam esta parte da folha. Nesta mesma área foram registradas as ocorrências de pintas de ouro e cassiterita recuperados em bateia;

Anomalia tipo II: a área de abrangência da anomalia II está localizada na porção NE da Folha, caracterizada pela associação geoquímica anômala de Co-Cu-Pb-Fe-Cr-V que reflete a associação vulcânica e sedimentar do Grupo Roosevelt e também o conjunto de granitóides que dominam esta porção da Folha (Suíte Intrusiva Serra da Providência, Granito São Pedro e Granito São Romão). Os valores destes elementos indicam a ocorrência de corpos mais básicos, possivelmente de diques gabróicos, nesta porção da Folha. Nesta mesma área foram registradas ocorrências de pintas de ouro, recuperados em bateia;

Anomalia tipo III: as áreas de abrangência da anomalia III estão localizadas nas porções NW e centro-oeste da Folha, com a associação dos elementos La-Y-Ce. Esta assembléia anômala representa muito bem o conjunto de granitos que compõe a região (Granito São Romão e Suíte Intrusiva Serra da Providência).

Além destes elementos, o diamante recuperado pode provir tanto de depósitos primários (corpos kimberlíticos encaixados em falhas paralelas ao lineamento de azimute 125°, ou secundários, dos conglomerados da Formação Fazenda da Casa Branca ou aluviões recentes cartografados nesta área. Ocorrências de ouro observadas podem estar relacionadas à percolação de fluidos em zonas de falhas e fraturas e abre um potencial para futuras pesquisas na região.

As ocorrências pontuais de manganês registradas nos dados de sedimento de corrente e concentrado de bateia na área centro-norte da Folha, estão certamente associadas às zonas de falhas com veios preenchidos por quartzo e manganês.

Referências Bibliográficas

KNUST, S. S. A. **Geologia e Recursos Minerais da Folha Porto dos Gaúchos:** escala 1:250.000. Goiânia: CPRM, 2010. Projeto Noroeste -Nordeste de Mato Grosso. Programa Geologia do Brasil – PGB.

Resultados do Levantamento Geoquímico Prospectivo da Folha Rio Aripuanã (SC.21-V-C) – Sudoeste do Cráton Amazônico

Tiago Bandeira DUARTE[1], Daliane Bandeira EBERHARDT[1], Pedro Sérgio Estevam RIBEIRO[1]

1– Serviço Geológico do Brasil (CPRM) – tiago.duarte@cprm.gov.br, daliane.eberhardt@cprm.gov.br, pedro.ribeiro@cprm.gov.br

Resumo
O tratamento dos resultados das análises químicas de sedimento de corrente da Folha Rio Aripuanã levou a identificação de seis zonas favoráveis, que podem conter jazimentos minerais: Zona I – Associação U-Th-La-Nb-Zr-Mo indicativo de jazimentos de ETR; Zonas II, III e VI – Associação Ni-Cr-Cu-V-Fe-Co-Zn indicativo de jazimentos metálicos hospedados em rochas máficas e Zonas V e VI – Com duas associações distintas, Pb-Sn-P-Sr-R e Fe-Co, localizadas na região onde afloram rochas plutonovulcânicas metassomatizadas. Através da análise das alíquotas de concentrado de bateia foram identificados minerais satélites do diamante, diamante, ouro, prata nativa, óxidos de cromo e titânio além de minerais índice metamórficos.

Palavras Chaves: Geoquímica prospectiva, Cráton Amazônico, recursos minerais

Abstract
The treatment of the Rio Aripuanã quadrangle stream sediments chemical analyses results led to the identification of six favorable zones, which may host mineral deposits: Zone I – U-Th-La-Nb-Zr-Mo association, an indicative of REE deposits; Zones II, II and IV – Ni-Cr-Cu-V-Fe-Co-Zn association, indicative of metallic mineral resources hosted in mafic rocks and Zones V and VI – With two distinctive associations, Pb-Sn-P-Sr-R and Fe-Co, located in the region were plutonic-volcanic metasomatized rocks occur. Through the panning concentrate aliquots analysis were identify diamond satellite minerals, diamond, gold, native silver, chrome and titanium oxides besides metamorphic index minerals.
Keywords: Geochemical exploration, Amazon Craton, mineral resources

1. Introdução

O trabalho de levantamento geoquímico prospectivo realizado em conjunto com o mapeamento geológico, de recursos minerais e geofísico foram o escopo principal do projeto de cartografia de cinco quadrículas 1:250.000, denominado Noroeste-Nordeste de Mato Grosso (NW-NE de MT), executado pelo Serviço Geológico do Brasil - CPRM em convênio com a Secretaria de Estado de Indústria, Comércio, Minas e Energia de Mato Grosso - SICME-MT e finalizado no final de 2010. Na Folha Rio Aripuanã foram coletadas 165 amostras de sedimento de corrente e concentrado de bateia em pontos de amostragem que estão distribuídos de maneira a atender a densidade de pontos imposta pela escala do mapeamento. Os resultados analíticos das amostras de sedimento de corrente foram interpretados considerando a geologia mapeada, fazendo a correlação entre os conjuntos de associações químicas anômalas dos sedimentos com a rocha fonte do material amostrado, o que por sua vez permitiu a definição de áreas ou zonas que podem conter depósitos minerais. Os resultados das análises mineralométricas dos concentrados de bateia

mostraram locais onde ocorrem minerais satélites do diamante, minerais de interesse econômico (gemas, metálicos e industriais) e minerais índice metamórficos.

2. Geologia

A Folha Rio Aripuanã, integrante do projeto NW-NE de MT, está localizada no noroeste do estado de Mato Grosso, na porção sudoeste do Cráton Amazônico e basicamente, a quase totalidade da geologia da área esta inserida no contexto do Arco Magmático Juruena onde afloram granitóides deformados do Complexo Juruena (Ribeiro & Duarte 2010) representados pela Suíte Plutônica Vitória (metatonalito e metagranodiorito), Granitos São Pedro e São Romão (metamonzogranito) e pela Suíte Máfica Vespor (metagabro) deformados e por rochas vulcânicas do Grupo Colíder e Roosevelt (metadacito e metariolito) com idade Estateriana. Subordinadamente afloram granitos da Suíte Intrusiva Serra da Providência (monzo e sienogranito) de idade Calimiana e sedimentos da Formação Palmeiral depositados em bacias do tipo *rift* no Toniano. O registro estratigráfico termina com a intrusão de extensos diques com direção NE-SW associados a Província Magmática Atlântica Central (Marzoli et al 1999) e com pequenas intrusões de corpos máficos do período Cretáceo denominados informalmente de Diques Mesozóicos e Máficas Indiferenciadas, que foram cartografados por meio de anomalias geofísicas magnéticas características.

3. Metodologia de Amostragem e Análises Laboratoriais

3.1. Sedimento de Corrente

As amostras compostas de sedimento de corrente foram coletadas no leito ativo, em trechos retilíneos do rio, em 5 a 10 porções ao longo de uma distância máxima de cerca de 50 metros. As amostras de concentrados de bateia foram coletadas pontualmente, logo abaixo do ponto de coleta da amostra de sedimento de corrente nos trechos da drenagem com concentradores naturais. Para controle das análises e da amostragem foram coletadas duplicatas de algumas amostras.

A preparação, análise e tratamento dos resultados das amostras de sedimento ativo de corrente seguiram os seguintes procedimentos: a) secagem à 60°C, peneiramento à 80 mesh e pulverização, b) digestão com água régia e diluição, c) análise para 53 elementos por ICP-MS, d) tratamento geoestatístico (teste da variância, cálculo dos estimadores de população, estatística univariada e multivariada básica), e) Correlação entre os resultados tratados e a geologia, f) Elaboração dos mapas da distribuição dos elementos químicos de interesse econômico e de importância para o entendimento geológico.

3.2. Concentrado de Batéia

Rotineiramente foi coletado um volume de 20 litros. Em áreas com possibilidade da presença de kimberlitos, foi utilizada metodologia específica para a pesquisa de diamante com a coleta de 100 litros de material. O material foi concentrado e classificado no campo utilizando-se bateia e um conjunto de peneiras de malhas #4, #8, #16, #28 *mesh*.

Os concentrados de minerais pesados foram analisados no Laboratório da SGS-GEOSOL e na Superintendência da CPRM em Porto Alegre, conforme a seguinte metodologia: as amostras foram deslamadas e colocadas em estufa para secagem e posteriormente quarteadas (quarteador Jones). A alíquota a ser analisada foi peneirada e classificada em leves e pesados utilizando líquido denso (bromofórmio), feita a separação magnética com o imã de mão, analisada sob luz ultravioleta a fim de verificar a presença de minerais fluorescentes e finalmente procedeu-se com a análise mineralógica semiquantitativa em lupa binocular. Os minerais de difícil identificação foram analisados em microscópio eletrônico de varredura.

4. Resultados

4.1. Sedimento de Corrente

A coleta de sedimento de corrente foi realizada muitas vezes em estações de amostragem localizadas em drenagens de até terceira ordem. Provavelmente estas drenagens cortam mais de um litotipo o que gera interferência entre diferentes associações geoquímicas anômalas e dificulta a correlação entre os resultados geoquímico-geológicos.

Considerando-se a ressalva acima, o processamento dos resultados das análises de sedimento de corrente culminou com a proposição de seis áreas anômalas:

Área I: Localiza-se no extremo SW da Folha Rio Aripuanã. A associação geoquímica é composta pelos elementos U-Th-La-Nb-Zr-Mo. Esta assembléia é indicativa de jazimentos de ETR que podem estar associados a 3 tipos de ambientes: a) séries granitóides calcioalcalinas, b) zonas de cisalhamento em terrenos granito-gnaisse de alto grau metamórfico ou c) Pegmatitos granitóides mineralizados em ETR. Admite-se a possibilidade de relação com pequenos corpos alcalinos não cartografados; Áreas II, III e IV: Parte central da Folha Rio Aripuanã. A associação geoquímica é composta pelos elementos Ni-Cr-Cu-V-Fe-Co-Zn e estão claramente associadas às rochas da Suíte Máfica Véspor; Áreas V e VI: Localiza-se na porção NE da Folha Rio Aripuanã. Duas associações distintas foram detectadas: Pb-Sn-P-Sr-Rb e Fe-Co. A primeira (Pb-Sn-Sr-Rb) pode estar relacionada a

rochas metassomatizadas do Grupo Colíder e da Suíte Intrusiva Paranaíta. Os valores de P podem significar a presença de rochas de composição mais alcalinas. A segunda associação, Fe-Co esta relacionado à ocorrência de andesitos não cartografados na escala do mapeamento.

4.2. Concentrado de Batéia

a) Minerais Satélites do Diamante - Identificado um diamante incolor, translúcido e uma granada (piropo) em amostra coletada em drenagem próxima do Rio Aripuanã além de três estações com ilmenita kimberlítica.
b) Minerais de Interesse Econômico - Dez estações apresentaram pintas de ouro. As amostras localizadas na porção nordeste da folha são indicativas de prospectos para ouro e prata em ambiente pórfiro (Suíte Intrusiva Paranaíta e Grupo Colíder). As demais estações são locais prospectáveis para ouro orogênico associados às rochas do Complexo Juruena. Os minerais de titânio (anatásio e leucoxênio) estão presentes em mais de 40% das drenagens com destaque para a faixa central da folha onde os mesmos ocorrem com um conteúdo de até 25% do total dos pesados na maior parte das alíquotas. A vasta ocorrência destes minerais pode estar ligada à presença de rochas cálcio-alcalinas, comuns na área. Os minerais ferrosos como magnetita, limonita e hematita ocorrem em mais de 80% das drenagens com conteúdo médio de 25% do total dos pesados.
c) Minerais Índice Metamórficos - Os minerais cianita, silimanita e granada estão juntos em 3 estações nas porções oeste e centro-sul da folha refletindo presença de rochas paraderivadas. No restante desta folha, estes minerais ocorrem separadamente em mais de 30% das drenagens. Estes minerais são indicativos das condições de temperatura e pressão a que foram submetidas às rochas do Complexo Juruena.

5. Bibliografia

Marzoli, A., Renne, P.R., Piccirillo, E.M., Ernesto, M., Belliene, G., Min, A.D. Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. Sience, [S.l], v. 284, p. 616 – 618, 1999.
Ribeiro P.S.E & Duarte T.B. 2010. Projeto Noroeste - Nordeste de Mato Grosso. Texto explicativo das Folhas Rio Guariba e Rio Aripuanã, escala 1:250.000. Goiânia: CPRM, 2010. (Convênio CPRM/SICME-MT).

ANALISE DE PRINCIPAIS COMPONENTES APLICADOS A PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA DA FOLHA CRATEUS – CE

Bruno de O. CALADO[1], Felipe G. COSTA[1], Antonio M. de VASCONCELOS[1]

1- Serviço Geológico do Brasil (CPRM/REFO) – bruno.calado@cprm.gov.br; felipe.costa@cprm.gov.br; maurilio.vasconcelos@cprm.gov.br

Resumo
Analise de principais componentes é uma técnica eficiente na compreensão das relações geoquímicas entre os elementos químicos e sua distribuição espacial. Os resultados destas análises em sedimentos de corrente da folha Crateús permitiram selecionar fatores que explicam uma variabilidade dos dados e correlacioná-los com a geologia e prospecção mineral, simplificando um numero muito grande de observações e variáveis.
Palavras-chave: prospecção geoquímica, sedimentos de corrente

Abstract
Analysis of major components is an effective technique in understanding the geochemical relationships between chemical elements and their spatial distribution. The results of these tests in stream sediments of the sheet Crateús allowed to select elements that explain a variability of the data and correlate them with the geology and mineral prospecting, simplifying a very large number of observations and variables.
Keywords: geochemical prospecting, stream sediments

1. Introdução

Este trabalho apresenta os resultados da analise de principais componentes dos resultados analíticos de sedimento de corrente da folha Crateús, região oeste do Estado do Ceará, que foi realizado pelo Serviço Geológico do Brasil, Residência de Fortaleza.

Análise de componentes principais é uma tecnica para identificar os principais fatores que controla a distribuição elementar e contribui na interpretação do comportamento geoquímico dos elementos selecionados (Muller et.al., 2008).

Esta análise é uma forma de identificar padrões nos dados e expressa-los de modo a ressaltar suas similaridades e diferenças, com a vantagem de que uma vez identificados estes padrões pode-se reduzir o numero de dimensões sem muita perda de informação. Com a análise dos componentes principais é possível identificar novas variáveis significativas, que podem representar processos geológicos atuantes, associações litológicas ou eventos causadores de mineralização (Andriotti, 2010).

2. Materiais e Métodos

Na folha Crateús foram analisados 432 sedimentos de corrente por ICP-MS para 53 elementos maiores e traços através do método de digestão parcial em água régia no laboratório SGS Geosol LDTA. Os resultados analíticos menores que os limites de detecção foram multiplicados pela constante 0,7 para tratamento estatístico dos resultados. Em

seguida, utilizou-se do software *STATISTICA 7* para a análise de principais componentes após a normalização dos resultados.

3 Resultados obtidos

Andriotti (2010) indica o uso de mapas com os escores obtidos para representar o processo geológico associado à componente principal (ou ao fator) retido. Neste estudo, em particular, foram gerados mapas de interpolação dos escores de cada amostra para os quatro primeiros fatores, ilustrados na figura 1. O método de interpolação foi o inverso da distância ponderada (IDW), que é um interpolador determinístico rápido, exato, com poucas decisões a tomar em relação aos parâmetros do modelo, e pode ser um primeiro olhar da superfície interpolada. No entanto, não há uma avaliação de erros de previsão, e pode produzir "olhos" em torno das posições dos dados.

Os elementos Ga, Al, Sc, Zn, Ba, Mg e Rb apresentou valores negativos < -0,9 no fator 1, seguidos de Tl, K, Li, Y, Co, Fe, Cs e Be, que responde por 46,9% da variabilidade total dos resultados. Estes elementos possuem afinidade para silicatos e estão concentrados na crosta terrestre (Levinson, 1974). As amostras de sedimento com escores negativos neste fator estiveram associadas principalmente ao Complexo Canindé do Ceará. Ao contrário, os escores positivos neste fator, representam empobrecimento relativo destes elementos nos sedimentos de corrente, que estiveram associados aos sedimentos provenientes das rochas sedimentares do Grupo Serra Grande, Formação Jaícos, constituído predominantemente de arenitos e conglomerados basais, e os depósitos sedimentares inconsolidados, interpretados como retrabalhamento dos sedimentos do Grupo Serra Grande.

O fator 2 com 6,82% da variabilidade dos dados apresentou os elementos de K, Ni, Mg, Cr e Ti, com valores positivos. As amostras de sedimento do Complexo Canindé do Ceará, principalmente na região de ocorrência dos stocks de gabro-dioritos, metabásicas e metacalcário, região leste e sudeste da folha, apresentaram escores positivos neste fator. O Metadiorito Xavier também imprimiu scores positivos para estes elementos. Estes elementos Distintamente, os escores negativos se devem aos elementos U, Th, La e Ce, que esteve associados ao Complexo Tamboril Santa Quitéria, região centro-leste e sudeste da folha, e na área de influência dos leucogranitos Graciosa no Complexo Canindé do Ceará, região leste e nordeste. Também apresentaram escores negativos às amostras inseridas na área de exposição de gnaisses cálcio-silicáticos, hornblenda gnaisses e metatufos riolíticos, pertencentes à Unidade Morro dos Torrões.

O fator 3 com 4,61% da variabilidade dos dados apresentou os elementos Th, Ce, La e Cr com fatores negativos. As amostras de sedimentos do Complexo Canindé do Ceará,

principalmente na região dos gabro-dioritos, intrusivos neste complexo na região leste da folha, e dos granitóides do Complexo Tamboril Santa Quitéria, região centro-nordeste da folha, apresentam escores negativos neste fator. Ao contrário, os elementos Hg, Mo, As e Sb com fatores positivos, esteve nas amostras de sedimentos inseridas no Grupo Serra Grande. Este grupo apresentou uma pinta de ouro em concentrado de bateia, sugestivo de que estes elementos químicos possam ser farejadores da presença de ouro nestas seqüências sedimentares.

O fator 4 com 4,39% da variabilidade dos dados está representado pelos elementos Hf, Zr, V e P com fatores positivos. Estes elementos representam minerais resistatos como zircão e apatita, e foi coerente com as amostras situadas no Grupo Serra Grande que imprimiram scores positivos neste fator. No Grupo Serra Grande os destaques para zircão e rutilo em concentrado de bateia são as fontes prováveis dos elementos Zr, Hf, Ti e V nos sedimentos. Ainda com escores positivos, porém em menores áreas, estão amostras associadas aos metacarbonatos do Complexo Canindé do Ceará, região centro-leste da folha, e os gabro-dioritos intrusivos neste complexo. Ao contrário, os fatores negativos, representados pelos elementos Nb, Pb, Tl, Rb, Cd e Se estiveram associados principalmente ao Complexo Canindé do Ceará e parcialmente no Complexo Tamboril Santa Quitéria. Estes elementos estão inseridos na estrutura cristalina de feldspatos (Levinson, 1974), e devem ser a provável fonte destes elementos nos sedimentos de corrente.

4 Conclusões

Em prospecção geoquímica regional com objetivo de identificar anomalias associadas à mineralizações é notável a aplicabilidade das analises de principais componentes. Esta técnica permitiu distinguir associações de elementos químicos indicadores de processos mineralizantes e sua distribuição espacial, correlacionados às unidades litoestratigraficas. Apenas nos 4 primeiros fatores, que explica 62,7% da variabilidade dos resultados, foi possível reconhecer domínios geoquímicos em função das principais unidades litoestratigráficas mapeadas.

5 Referências bibliográficas

Andriotti, J.L.S., 2010. Interpretação de dados de prospecção geoquímica com auxílio de estatística. Porto Alegre:CPRM,2010. 73p., ilust.

Muller J., Kylander M., Martinez-Cortizas A., A.J. Wu¨ st R., Weiss D., Blake K., Coles B., Garcia-Sanchez R., 2008. The use of principle component analyses in characterising trace and major elemental distribution in a 55 kyr peat deposit in tropical Australia: Implications to paleoclimate. Geochimica et Cosmochimica Acta 72 (2008) 449–463.

Levinson, A.A., 1974. Introduction to Exploration Geochemistry. 924p.

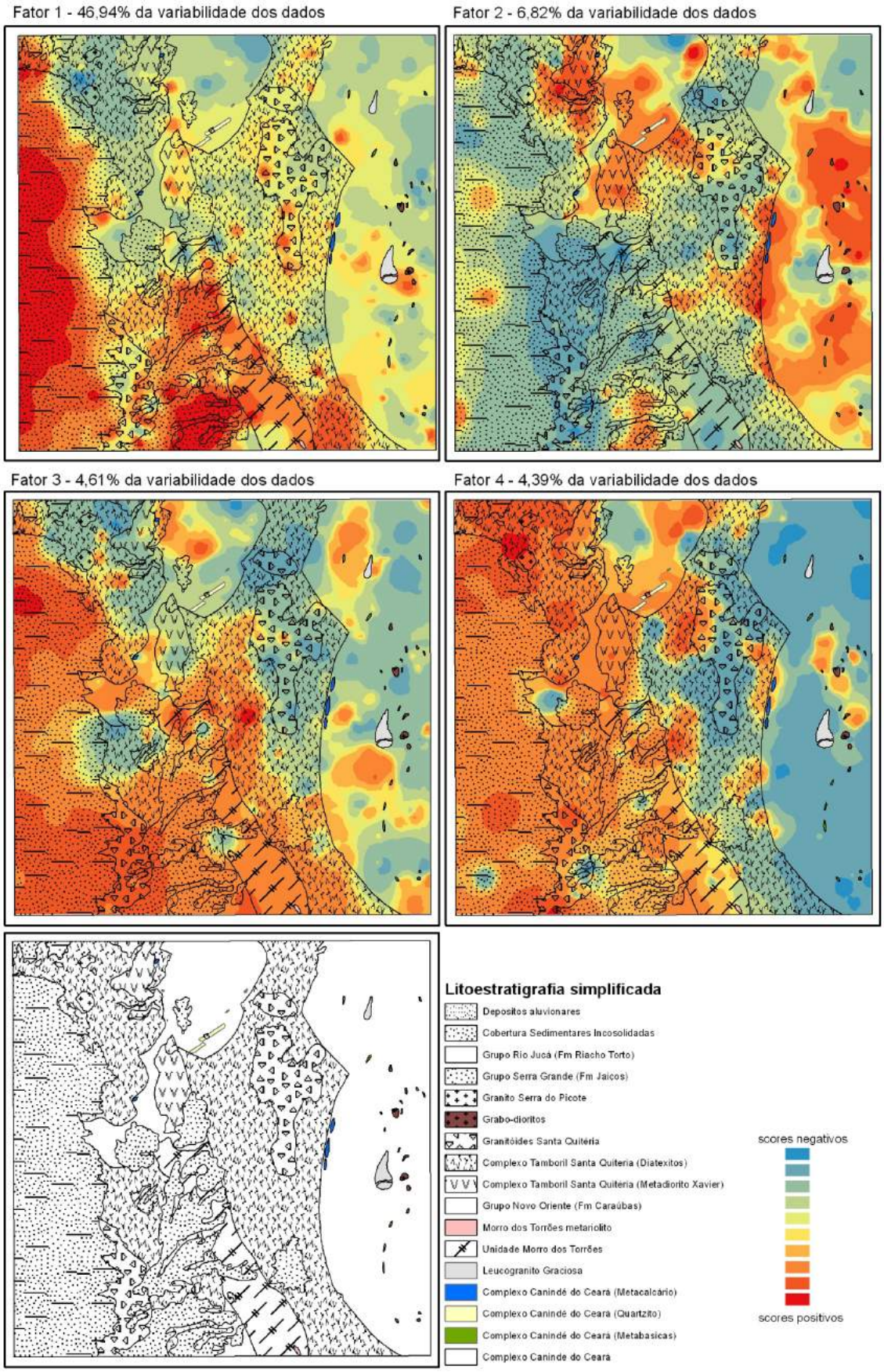


Figura 1– Mapas de interpolação dos *scores* das amostras nos fatores 1, 2, 3 e 4 da análise de principais componentes.

Prospecção geoquímica da Folha Vila Oeste, MT.

Cassiano Costa e CASTRO[1]

1- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) – cassiano.castro@cprm.gov.br

Resumo
Os dados apresentados são resultados do levantamento geoquímico regional executado pela CPRM (Residência de Porto Velho) dentro do Projeto Vila Oeste. A Folha homônima ao projeto (SD.21-V-C-IV), na escala 1:100.000, localiza-se na região sudoeste do Estado do Mato Grosso. Neste trabalho, foram realizadas 127 análises químicas de sedimento de corrente e 60 análises de minerais pesados de concentrado de bateia. Os resultados permitiram delinear quatro zonas geoquímicas anômalas de: Au, La+Ce+Y+U±Th, Fe±V+Cr±Sc+Sb±As e Zn+Co+Mn+Cr+Ti+Al+Ga+Sc+Sr+P+Cs+Rb+Be+Li±Cu±Fe±V±Ni±Ca±K±Mg±Ba±Bi±Hg±Tl±Sn±Hf ±Zr. Embora apresentem uma correlação com a geologia, é importante que sejam realizados levantamentos geoquímicos e geofísicos em uma escala maior em tais áreas.

Palavras-chave: Prospecção geoquímica; Sedimento de corrente, Concentrado de bateia, Folha Vila Oeste.

Abstract
The data presented are the results of the regional geochemical survey developed by CPRM (Porto Velho residence) within the Project Vila Oeste. The sheet, which is homonym to the project (SD.21-V-C-IV), in the 1:100.000 scale, is located in the southwesernt part of Mato Grosso state. This work presents 127 chemical analyses in stream sediment and 60 analyses in concentrated heavy minerals. The results had allowed delineating four anomalous geochemical zones of: Au, La+Ce+Y+U±Th, Fe±V+Cr±Sc+Sb±As e Zn+Co+Mn+Cr+Ti+Al+Ga+Sc+Sr+P+Cs+Rb+Be+Li±Cu±Fe±V±Ni±Ca±K±Mg±Ba±Bi±Hg±Tl±Sn±Hf±Zr. Although present a correlation with geology, it is important to accomplish geochemical and geophysical surveys in a higher scale within the anomalous areas.

Keywords: Prospection geochemistry, Stream sediment, concentrated heavy mineral; Folha Vila Oeste.

1. Introdução

Este trabalho apresenta os resultados da prospecção geoquímica da Folha Vila Oeste (SD.21-V-C-IV), na escala de 1:100.000, localizada na região sudoeste do Estado do Mato Grosso. Este levantamento integra o Programa de Cartografia da Amazônia. O principal objetivo é apresentar as anomalias de sedimento de corrente e de minerais pesados e através destas discutir como a geologia interfere no relevo geoquímico.

2. Métodos de trabalho

O levantamento geoquímico consistiu na coleta de 127 amostras de sedimentos de corrente (SC) e 60 amostras de concentrados de bateia (CB) em aproximadamente 2.054 km^2, obtendo-se uma densidade média de 1 (uma) amostra/16km^2 para SC e 1 (uma) amostra/34km^2 para CB. Não foi realizada amostragem em aproximadamente 30% da área da folha, em função desta corresponder às áreas das reservas indígenas, Vale do Guaporé e Nambikwara.

A amostragem de sedimento de corrente foi do tipo composta. Foram coletadas de três a cinco porções da fração fina (<1mm), depositada na calha principal da drenagem. As amostras foram enviadas para análise química de 53 elementos (Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, S, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, La, Cr, Ba, B, W, Sc, Tl, Se, Te, Ga, Cs, Ge, Hf, Nb, Rb, Sn, Ta, Zr, Y, Ce, In, Be, Li, Ag, Au, Hg, Re, Pd, Pt) no ACME *Analytical Laboratories Ltd*., Vancouver, Canadá, onde as amostras foram secadas a 60ºC e peneiradas a 80 *mesh*, pulverizadas e digeridas com água régia (0,5 g com 3 ml 2-2-2 HCl-HNO_3-H_2O a 95°C por uma hora, diluída para 10 ml) e analisada por ICP-MS.

Os concentrados de bateia foram coletados, principalmente nos leitos ativos das drenagens, contudo, foram coletadas amostras em drenagens com leitos secos. Estas amostras foram peneiradas no local e bateadas em córregos próximos. Especificamente neste projeto, coletou-se 15 amostras com trado manual, das quais 14 na planície aluvionar do rio Piolhinho. Nos pontos em leitos ativos, lavou-se 20 litros de material. E nas drenagens com leitos secos e nos pontos de trado, lavou-se 10 litros de material. Em todos os pontos utilizou-se uma peneira com 5mm de abertura. As amostras de concentrado de bateia foram preparadas e analisadas no laboratório de apoio à pesquisa de diamante (LAPD) da SGSGEOSOL. As amostras passaram por análise mineralométrica semi-quantitativa em lupa binocular. Em todas as amostras houve a contagem de pintas de ouro e exame com a lâmpada ultravioleta (*mineralight*).

Os dados de sedimentos de corrente foram divididos em duas populações: uma com 64 amostras que drenam exclusivamente rochas da Formação Utiariti e outra com 63 amostras que possuem alguma influência das rochas do embasamento.

Neste trabalho, consideram-se anomalia os valores acima do valor limiar, que foram estimados utilizando-se a estatística univariada convencional (média geométrica multiplicada pelo desvio geométrico ao quadrado). As zonas geoquímicas anômalas foram definidas através da análise da distribuição espacial das anomalias. Onde, respeitando os preceitos metodológicos, foram definidas como zonas geoquímicas anômalas, aquelas compostas por pontos que representem duas ou mais bacias contíguas anômalas. Os demais foram caracterizados como anomalias pontuais. Utilizou-se ainda a estatística multivariada básica (matriz de correlação e análise de agrupamento) para consistência das anomalias definidas na estatística univariada.

Os minerais pesados foram divididos em três grupos: minerais metamórficos, acessórios e de alteração. Foram considerados destaques mineralógicos os pontos com grandes concentrações de minerais metamórficos, acessórios e de alteração. Assim como no sedimento de corrente, utilizou-se duas ou mais bacias contíguas com destaques mineralógicos para delimitar uma zona enriquecida em minerais pesados.

3. Resultados obtidos

O tratamento estatístico univariado revelou nos dois domínios 28 pontos anômalos. Destes, 12 pertencem ao embasamento e 16 a Formação Utiariti. Foram delimitadas quatro zonas geoquímicas anômalas. São estas: Au, La+Ce+Y+U±Th, Fe±V+Cr±Sc+Sb±As e Zn+Co+Mn+Cr+Ti+Al+Ga+Sc+Sr+P+Cs+Rb+Be+Li±Cu±Fe±V±Ni±Ca±K±Mg±Ba±Bi±Hg±Tl± Sn±Hf±Zr.

A zona anômala no elemento Au não aparece na estatística multivariada. Ela ocorre na parte noroeste da folha, e é composta por bacias que drenam áreas onde aflora o quartzo-arenito da Formação Utiariti e coberturas lateríticas do Planalto do Parecis.

A zona anômala La+Ce+Y+U±Th aparece na estatística univariada e na estatística multivariada, nos dois domínios (Embasamento e Formação Utiariti). Ela ocorre na parte mais ao sul da folha, e é composta por bacias que drenam rochas do Complexo Rio Galera, da Suíte Intrusiva Pindaituba, da Formação Utiariti e as coberturas lateríticas do Planalto do Parecis. Esta anomalia, provavelmente, reflete a mineralogia acessória, possivelmente a allanita dos monzogranitos pertencentes à Suíte Intrusiva Pindaituba.

A zona anômala Fe±V+Cr±Sc+Sb±As ocorre na parte central da folha. É composta por bacias que drenam áreas onde afloram o quartzo-arenito da Formação Utiariti e coberturas lateríticas do Planalto do Parecis. Na estatística multivariada aparece somente a forte correlação (>0,98) entre o Fe-V.

A assinatura geoquímica de Fe±V+Cr±Sc+Sb±As possivelmente está relacionada às coberturas lateríticas do Planalto do Parecis. O aumento dos teores de Fe±V+Cr em sedimento de corrente indica que, nesta área, houve um enriquecimento de óxidos e hidróxidos de ferro. Os elementos Sb e As, comumente utilizados em pesquisas para se identificar zonas auríferas, muito provavelmente, neste caso, não indicam a presença das mesmas.

A quarta zona anômala Zn+Co+Mn+Cr+Ti+Al+Ga+Sc+Sr+P+Cs+Rb+Be+Li±Cu ±Fe±V±Ni±Ca±K±Mg±Ba±Bi±Hg±Tl±Sn±Hf±Zr localiza-se na parte oeste da folha. Esta anomalia é dividida em 5 associações geoquímicas no tratamento estatístico multivariado. As associações Co-Mn-Ni e Ba-Rb-Li-Sr-Cs pertencem ao domínio da Formação Utiariti, já as associações Mg-K-Tl-Rb-Li-Cs, Al-Ga-Zn-Co-Sc e Hf-Zr pertencem ao domínio do embasamento.

As associações Ba-Rb-Li-Sr-Cs, Mg-K-Tl-Rb-Li-Cs e Hf-Zr possuem afinidades geoquímicas com rochas de características ácidas, e provavelmente, refletem a mineralogia acessória do Granito Praia Alta pertencente à Suíte Intrusiva Pindaituba. Enquanto que, as associações Co-Mn-Ni e Al-Ga-Zn-Co-Sc possuem afinidades geoquímicas com rochas de características básicas, possivelmente indicam uma maior presença de enclaves máficos

associados ao Granito Praia Alta nesta porção da folha. Estas anomalias também podem estar relacionadas à presença de rochas máficas do Complexo Rio Galera.

Para os concentrados de bateia, classificou-se 46 pontos como destaques mineralógicos. A metade destes encontra-se no embasamento e a outra as bacias drenam exclusivamente a Formação Utiariti. A bacia do rio Piolhinho, na parte central da folha, possui três pontos com picroilmenita e um com a presença de granada piropo. Na aeromagnetometria (campo total) foram detectados dois dipolos na cabeceira deste rio. Possivelmente, pode se tratar de diatremas kimberlíticos encobertos pela Formação Utiariti.

Os demais destaques mineralógicos estão relacionados à variação litológica, não possuindo nenhuma relação com processos mineralizadores.

4. Considerações finais

Sugere-se que, para uma melhor caracterização da zona Fe±V+Cr±Sc+Sb±As devam ser necessários estudos orientativos através da litogeoquímica das lateritas que compõem a Cobertura Laterítica Depressão do Guaporé.

A presença de minerais satélites kimberlíticos sugere que a localidade de Comodoro possa ser mais um campo kimberlítico, assim como, Paranatinga e Juína, localizado na borda da Bacia do Parecis. Recomenda-se um adensamento da malha de amostragem (*follow-up*) na bacia do rio Piolhinho utilizando-se trado manual para recuperar o paleoaluvião. Recomenda-se ainda a utilização de magnetometria terrestre para melhor delimitação e estimativa de profundidade dos dipolos presentes nas cabeceiras do rio Piolhinho.

As análises petrográficas foram de grande utilidade no auxílio à caracterização da anomalia geoquímica U-Th-Ce-La-Y, já que nas amostras de concentrados de bateia não foi constatada a presença de allanita. Esta só foi diagnosticada na lâmina dos monzogranitos da Suíte Intrusiva Pindaituba.

Por fim, embora as anomalias normalmente apresentem uma boa correlação com a geologia é importante que sejam realizados levantamentos geoquímicos em uma escala maior para uma melhor caracterização das zonas anômalas.

GEOQUÍMICA PROSPECTIVA DA FOLHA MACAPÁ- PORÇÃO NORTE DO CRÁTON AMAZÔNICO

César Lisboa CHAVES[1], Carlos Alberto LINS[2], Jaime dos Passos BARBOSA[3]

1- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM-BE) cesar.chaves@cprm.gov.br, 2- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM-RE) carlos.lins@cprm.gov.br, 3- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM-BE) jaime.barbosa@cprm.gov.br

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da geoquímica prospectiva realizada na Folha Macapá (1:250.000), no estado do Amapá. A análise multielementar de sedimento de corrente e semiquantitativa de concentrado de bateia demonstrou que as principais anomalias estão relacionadas a corpos máfico-ultramáficos, favoráveis para prospectos de Ni e Cr, associação característica de granitóides uraníferos e especializados em ETR (Th - La -Ce -U e Y), associação columbita-tantalita-cassiterita com possibilidade para granitóides/pegmatitos especializados nestes minerais-minérios, além da presença de pintas de ouro na maioria das amostras, abrindo possibilidade para novos prospectos desse bem mineral.

Palavras-chave: Folha Macapá, prospecção geoquímica, sedimento de corrente, concentrado de bateia

Abstract

This paper presents the results of geochemical prospection held in Folha Macapá (1:250,000), in Amapá state. Multielement analysis of stream sediment and semiquantitative concentrate panning showed that the main anomalies are related to mafic-ultramafic bodies favorable prospects for Ni and Cr, association characteristic of uraniferous granitoids and specialized in REE (Th - La- Ce - U and Y), Association columbite-tantalite-cassiterite with possibility for granites / pegmatites specializing in these minerals, ores, and the presence of specks of gold in most samples, opening the possibility for new prospects of the mineral.

Keywords: Macapá, geochemical prospection, stream sediment, panning concentrate

1. Introdução

O estado do Amapá vem ganhando destaque no cenário nacional e internacional em função do seu grande potencial mineral, como se tem visto nos últimos anos através da implantação de importantes empreendimentos minerais, como as minas de ferro da *Anglo Ferrous* e da UNANGEM, a mina de cromita da mineração Vila Nova e a de ouro da *Beadell Resources Limited*. Neste sentido, a CPRM-Serviço Geológico do Brasil realizou nos anos de 2007 e 2008 o levantamento geológico, geoquímico e de recursos minerais da Folha Macapá (NA-22-Y-D), na escala de 1:250.000, a qual abrange as principais ocorrências minerais do estado. Neste trabalho são apresentados os resultados do levantamento geoquímico de sedimento de corrente e concentrado de bateia realizado nesta folha.

2. Geologia

A geologia da área é constituída por um embasamento arqueano retrabalhado no paleoproterozóico, que inclui gnaisses e rochas de alto grau dos complexos Guianense (2,65 Ga), Tumucumaque (2,85 Ga), Baixo Mapari e da Suíte Metamórfica Tartarugal Grande (2,58 Ga). Rochas paleoproterozóicas relacionadas ao Evento Transamazônico são representadas pela seqüência metavulcanossedimentar do Grupo Vila Nova (> 2,22 Ga),

granitóides sin a tardi-colisionais (Granito Mungubas, Diorito Santo Antonio, Granito Riozinho, Granito Tapagem, Monzogranito Capivara, Granito Amapari, Granito Anauerapucu de idades estimadas no intervalo de 2,0 a 2.2 Ga), Suíte Intrusiva Igarapé Careta (2,06 Ga), plútons charnoquíticos (2,05 Ga) e pelo granito anorogênico Porto Grande (1,85 ga), além do Complexo máfico-ultramáfico Bacuri (~2,2 Ga). Na porção leste e centro norte da Folha Macapá as unidades pré-cambrianas são recobertas por rochas fanerozóicas do Grupo Barreiras/Formação Alter do Chão e Lateritas Maturas respectivamente (Figura 1).

3. Materiais e Método

Foram coletadas e analisadas 118 amostras de sedimento de corrente e 112 amostras de concentrado de bateia (Figura 1). As amostras de sedimento de corrente foram coletadas a partir dos leitos ativos das drenagens de ordem mais baixa. Cada amostra foi coletada de modo composto em pequenas porções obtidas de forma espaçada entre 10 e 30 m, até se chegar à quantidade aproximada de 5 litros de material. Preferencialmente se buscou material nas frações silte e argila com ausência de matéria orgânica. As amostras de concentrado de bateia foram coletadas em determinados pontos das drenagens nos quais a concentração de minerais pesados se dá de forma natural, como em meandros, corredeiras e “panelas”. Foram coletados cerca de 20 litros de material, de forma composta e reduzidos a aproximadamente 300g após bateamento.

A preparação inicial das amostras de sedimento de corrente ficou a cargo do laboratório da SUREG-BE. Neste laboratório, as amostras foram secadas a 60ºC, peneiradas a -80# e quarteada. Após o quarteamento, uma alíquota foi enviada ao laboratório para análise no laboratório da ACME Analítica Laboratórios LTDA (107 amostras) e SGS GEOSOL (11 amostras). Nesses laboratórios, as amostras foram pulverizadas e digeridas com água régia e depois dosadas por ICP-MS e ICP-OS. As amostras de concentrado de bateia foram secas a 60ºC, no laboratório da SUREG-BE, e depois enviadas para análise semiquantitativa. Os laboratórios utilizados para essa análise foram os da Superintendência Regional de Porto Alegre (SUREG-PA), o qual analisou 101 amostras e da SGS GEOSOL com 11 amostras analisadas.

4. Tratamento dos Dados

Os resultados analíticos de sedimento de corrente do Projeto Macapá foram tratados nos softwares Excel 2003, Statistic 7.0, Oasys Montaj 7.2.1 e Arc Gis 9.3. Para a análise univariada, o tratamento dos dados obedeceu à seguinte seqüência de atividades: estudo da variância dos elementos, cálculo dos estimadores estatísticos, análise de histogramas, *box plot*, diagrama de probabilidade e matriz de correlação. Já para o tratamento multivariado foi utilizada a análise de agrupamentos; e finalmente, para integração geologia-geoquímica, análise da distribuição espacial dos elementos.

A análise preliminar dos histogramas e sumário estatístico dos elementos permitiu eliminar 24 elementos da continuidade do tratamento dos dados. Esse corte deu-se em função desses elementos não terem atingido 70% dos valores válidos do total de amostras. Au, Pd e Pt são as exceções, principalmente em se tratando do Au, em virtude deste minério apresentar-se em diversas ocorrências, garimpos e mina na região de estudo. A determinação do limiar foi se baseou na simples análise estatística da media geométrica multiplicada pelo desvio geométrico ao quadrado ($MGXDG^2$).

A matriz de correlação da Figura 2, construída para os elementos selecionados na etapa anterior, mostra forte correlação entre os seguintes pares de alguns elementos, na cor

rosa. Para análise de agrupamento (***cluster analysis***, Figura 3), foi utilizado como coeficiente de correlação o de *Pearson*, onde foram selecionados 27 dos 53 elementos, obedecendo à mesma seqüência estabelecida para a matriz de correlação.

O tratamento dos resultados mineralógicos semiquantitativos em concentrado de bateia foi realizado primeiramente nas 113 amostras, onde foram selecionadas aquelas que apresentavam resultados significativos de minerais-minérios e associações mais importantes (Tabela 01).

Tabela 01 – Principais minerais-minérios em concentrado de bateia.

MINERAL	INDICIOS MINERALÓGICOS
OURO	18
CASSITERITA	4
COLUMBITA-TANTALITA	1
CROMITA	3
SCHEELITA	7

5. Interpretação dos Resultados

A associação que representa corpos máfico-ultramáficos (Co-Cr e Ni) em sedimento de corrente e algumas estações com cromita em concentrado de bateia demonstram a favorabilidade para a identificação dessas rochas e para o prospecto de Ni e Cr. A associação característica de granitóides uraníferos e especializados em ETR (Th - La - Ce - U e Y) pode estar relacionada aos granitos paleoproterozóicos, aflorantes na porção centro norte da folha, nas bacias de capitação onde estão posicionadas as amostras coletadas. Dois grupos de granitóides de idade paleoproterozóica estão presentes nas principais bacias de captação, onde estão as principais anomalias de ETR: os granitóides pré-colisionais (Granito Riozinho) e os sin a tardi-colisionais (Ex: Granito Anauerapucu), ambos da serie cálcio-alcalina alto potássio, que apresentam mineralogia acessória rica em ETR, como titanita, zircão, alanita, apatita e monazita, este ultimo presente em quase todas as amostras de concentrado de bateia. Além dos granitóides, não se descarta a possibilidade dessas anomalias estarem associadas aos terrenos gnáissico-granitóides arqueanos de médio a alto grau metamórfico (Ex. Complexo Tumucumaque) ou a concentrações naturais que possibilitem a formação de depósitos secundários de ETR em elúvios e aluviões.

Em concentrado de bateia, a associação columbita-tantalita-cassiterita abre possibilidade para granitóides/pegmatitos especializados nestes minerais-minérios, reforçada pela presença de importantes garimpos destes tipos de bem mineral, principalmente garimpos de columbita-tantalita. A Scheelita em concentrado de bateia, associada à presença de anomalias de Nb e Sn, também pode estar relacionada a corpos granitóides especializados nestes elementos.

O ouro em concentrado de bateia está presente em grande parte das amostras, principalmente naquelas posicionadas nas drenagens cuja nascente está associada à seqüência metavulcanossedimentar do Grupo Vila Nova. Nesta seqüência estão as principais ocorrências de ouro, na forma de garimpos e da mina de ouro da empresa MPBA, no município de Pedra Branca do Amapari.

Outras associações foram mais bem reveladas na análise de agrupamento, com destaque para os seguintes agrupamentos de elementos: Ga - Al, Th - La - Ce -U – Y, Ti - Nb e Zn - Li. A associação Ga-Al está relacionada à formação de solo ou coberturas lateríticas, assim como a associação Ti-Nb para coberturas mais bauxíticas.

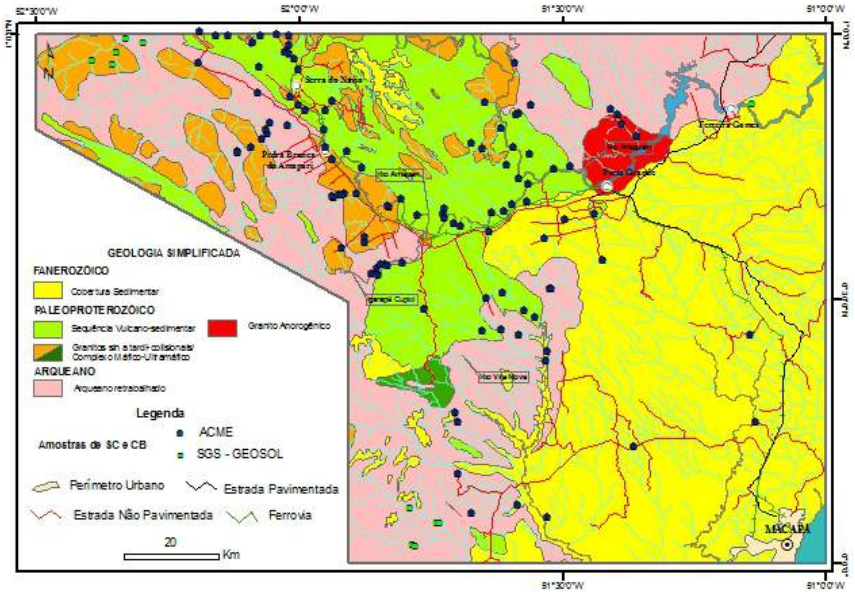


Figura 1– Mapa geológico simplificado e localização das amostras de sedimento de corrente e concentrado de bateia.

Figura 2– Matriz de correlação para 27 elementos

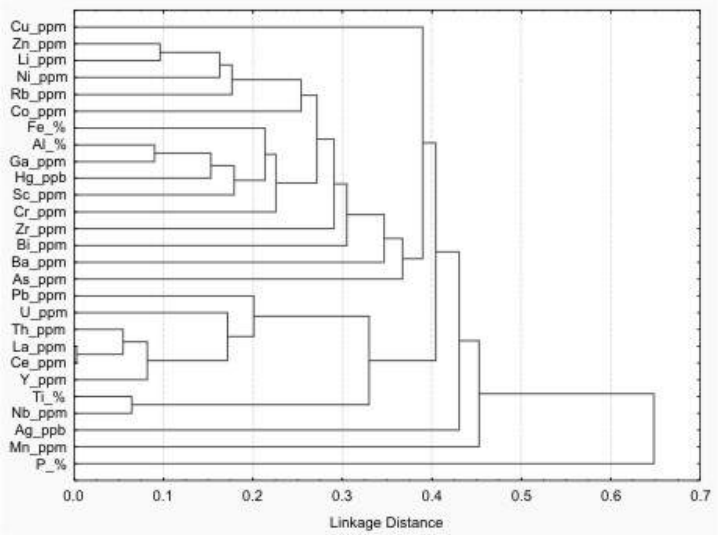


Figura 3- Análise de agrupamento (***cluster analysis***).

HIDROGÊNIO FÓSSIL: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA AS MUDANÇAS CLIMÁTICAS?

Emerson Alberto PROCHNOW[1,2], Tania Renata PROCHNOW[1]

1- Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) - taniapro@gmail.com; 2– Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Emerson.prochnow@gmail.com

Resumo

O carbono fóssil como principal interferente nas alterações climáticas está sendo intensamente discutido. O gás carbônico (CO_2), como componente normal da atmosfera é um dos responsáveis pelo efeito estufa, indispensável para a manutenção das condições para o desenvolvimento da vida no planeta. Porém, o CO_2 de origem fóssil, aumenta as concentrações atmosféricas normais e, em conseqüência, retém calor em demasia. Toneladas de combustíveis de origem fóssil são queimadas no planeta diariamente, merecendo atenção os utilizados para movimentar a frota veicular planetária. Na combustão, além do CO_2, são também produzidas moléculas de água no estado gasoso. O vapor de água representa 95% do efeito estufa em termos globais, porém normalmente, não é discutida sua importância em relação ao aquecimento global, pois em condições atmosféricas ideais, é rapidamente removido da atmosfera sob forma de chuva, mantendo suas proporções atmosféricas mais ou menos constantes. Fazendo um inventário dos combustíveis veiculares utilizados no Brasil nos últimos dez anos, se podem estimar de cerca de 1,2 bilhões de toneladas de CO_2 emitidas neste período. Utilizando princípios das reações de combustão, é possível calcular que, para cada quilograma de CO_2 produzido, são produzidos cerca de 0,4 kg de vapor de água e que, nestes últimos dez anos foram produzidas aproximadamente 509 milhões de toneladas (aproximadamente 509 bilhões de litros no estado líquido) de vapor de água de origem fóssil. Este vapor, de baixa densidade e alta energia forma correntes ascendentes e nuvens; ao se condensar em forma de chuva, a energia é liberada para a atmosfera. Em função deste grande aporte de água e sua conseqüente interferência no ciclo hidrosférico normal, este trabalho propõe um estudo da interferência do hidrogênio fóssil nas alterações climáticas.

Palavras-chave: mudanças climáticas, hidrogênio fóssil, carbono fóssil, vapor de água de origem fóssil.

Abstract

The fossil carbon is being actually presented as the main interferent to the climatic changes. The carbonic gas (CO_2), is one of the natural components of the atmosphere that are responsible for the greenhouse effect, indispensable for the maintenance of the conditions for the development of life in the planet. However, the CO_2 of fossil origin increases its normal atmospheric concentrations and, in consequence, holds larger amounts of heat. Tons of fossil fuels are burnt in the planet daily, having deserved attention to that ones used in vehicles. In the combustion processes, beyond the CO_2, also water molecules are produced in the gaseous state. The water vapor represents 95% of the greenhouse effect in a global scale, however, its importance is normally not argued in relation to the global heating, therefore in ideal atmospheric conditions, its concentrations quickly becomes more or less Making an inventory of fuels used to vehicular purposes in Brazil in last the ten years, an estimative of about 1.2 billion tons of CO_2 emitted in this period can be reached. Using principles of the combustion reactions, it's possible to calculate that, for each kilogram of produced CO_2, they are produced about 0.4 kilograms of water vapor and that, in these last ten years had been produced approximately 509 million tons (approximately 509 billion liters in the liquid state) of water vapor of fossil origin. This vapor, of low density and high energy forms ascending chains and clouds; to if condensing in rain form, the energy is set free for the atmosphere. In function of this great one it arrives in port of water and its consequent interference in the normal hydrospheric cycle, this work considers a study of the interference of fossil hydrogen in the climatic alterations.

Keywords: climatic changes, fossil hydrogen, fossil carbon, water vapor of fossil origin

1. Introdução

Muito se tem escrito e discutido sobre a relação do carbono fóssil com as alterações climáticas que estão ocorrendo em nosso planeta. Nossa civilização ainda é extremamente dependente deste carbono, removido dos ciclos biogeoquímicos biosféricos há milhões de anos, para obter a tão indispensável energia para a indústria e para os meios de transporte, além do seu uso doméstico.

Nos processos de geração de energia, o carbono fóssil, proveniente de combustíveis fósseis como petróleo, gás natural, carvão mineral e turfa, entra em combustão reagindo com o oxigênio da atmosfera, sendo então transformado em gás carbônico. O gás carbônico tem a capacidade de reter na atmosfera terrestre uma parte da energia solar (radiações térmicas ou calor) que seria refletida para o espaço. Quando o gás carbônico está presente no ar em concentrações apropriadas, opera um fenômeno de regulação térmica, ou seja, não permite que o planeta aqueça excessivamente durante o dia ou resfrie excessivamente durante a noite. Este fenômeno, conhecido como efeito estufa, é indispensável para a manutenção de temperaturas adequadas à vida. Contudo, em concentrações mais elevadas o gás carbônico contribui para a alteração do clima terrestre, pois retém calor em demasia. A este processo denominamos “aquecimento global”. É importante destacar, então, que efeito estufa e aquecimento global não são exatamente o mesmo fenômeno, muito embora sejam originados pelo mesmo processo (BAIRD, 2000).

2. Metodologia

Este trabalho foi realizado utilizando cálculos estequiométricos baseados na composição média, em carbono e hidrogênio, dos combustíveis veiculares de origem fóssil e cálculos baseados em levantamentos estatísticos da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, DENATRAN - Departamento Nacional de Trânsito e do NCDC - National Climatic Data Center (USA).

3. Resultados e Discussão

Toneladas de combustíveis fósseis são queimadas anualmente no planeta, merecendo especial atenção a gasolina e o óleo diesel, utilizados para movimentar a mundialmente crescente frota veicular. Na última década, apenas no Brasil (baseado em dados da ANP, 2010) foram queimados aproximadamente 180 bilhões de litros de gasolina A e 836 bilhões de litros de óleo diesel, gerando uma quantidade de gás carbônico equivalente a 1,2 bilhões de toneladas. Segundo o DENATRAN, no final de 2010, a frota brasileira já era maior de que 65 milhões de veículos, figurando entre as maiores do planeta.

Esta imensa quantidade de gás carbônico lançado à atmosfera representa um acréscimo preocupante às concentrações normais deste gás na atmosfera atual que, antes do evento da utilização desenfreada de combustíveis fósseis, apresentava uma concentração aproximada de 0,03 a 0,04 % da composição do ar. Porém, o gás carbônico não é o único que retém a energia solar na atmosfera. Este fenômeno é realizado também por outros gases, inclusive mais eficientes na retenção do calor, dentre os quais a água na forma de vapor, cuja capacidade de reter energia solar é maior que a do gás carbônico.

Porque não se fala, então, sobre a importância da água no aquecimento da atmosfera? Por que, em determinadas condições atmosféricas, mesmo a temperaturas bastante elevadas, a água passa ao estado líquido e é removida da atmosfera em forma de chuva, mantendo suas concentrações máximas mais ou menos constantes. Mesmo assim, o vapor d'água é sempre o maior contribuinte na manutenção do efeito estufa, podendo representar até 95 % do fenômeno em escala global. Neste sentido, já existem indícios científicos de que a quantidade de água que é produzida em processos de combustão não seria suficiente para alterar significativamente a dinâmica de efeito estufa, levando ao aquecimento global. Este fato mantém o gás carbônico no topo da lista de gases com capacidade para aquecer o planeta.

Contudo, o próprio aquecimento da atmosfera incrementa a formação de vapor d´água por processos evaporativos e, em conseqüência, a formação de nuvens e de chuvas. Quanto mais quente a atmosfera, mais vapor d'água esta comporta. Este fenômeno é denominado "retroalimentação positiva". Segundo o NCDC, órgão norte americano para dados climáticos, "há uma enorme incerteza científica na definição da extensão e importância deste ciclo de realimentação". O fato é de que a geração excessiva de nuvens espessas pode, inclusive, refletir parte das radiações solares, promovendo o resfriamento do planeta. Ainda segundo o NCDC, faltam dados sobre o monitoramento das concentrações de vapor d'água na atmosfera a fim de compreendermos melhor a sua influência nas condições climáticas.

Voltando para os combustíveis fósseis como o óleo diesel, gasolina e gás natural e utilizando os princípios das reações de combustão, é possível calcular que, para cada quilograma de gás carbônico produzido na queima destes combustíveis, são produzidos simultaneamente cerca de 0,4 quilogramas de água no estado gasoso. Isto ocorre porque estes combustíveis não são constituídos apenas de carbono fóssil, mas também de hidrogênio fóssil que, ao queimar, se transforma em água. Considerando apenas a gasolina e o óleo diesel utilizados no Brasil na última década (sem levar em consideração outros combustíveis fósseis utilizados), podemos estimar a formação de 509 milhões de toneladas (ou aproximadamente 509 bilhões de litros no estado líquido) de água de origem fóssil.

4. Conclusões

Se uma grande quantidade de gás carbônico de origem fóssil é preocupante por sua capacidade de reter calor e alterar o clima terrestre, esta quantidade de água de origem fóssil, não deveria causar preocupação? Não seria importante investigar a contribuição deste aporte de água aos fenômenos climáticos (tempestades, chuvas torrenciais, vendavais e outros) cada vez mais intensos? Devemos lembra que o vapor de água, por sua baixa densidade e alta energia, sobe para camadas mais altas da troposfera, formando correntes de ar ascendentes e nuvens. Ao se condensar e cair em forma de chuva, ocorre liberação de energia para a atmosfera, afetando novamente a circulação das massas de ar.

A investigação mais sistemática da influência da água originária dos processos de queima de combustíveis fósseis, aliada a outros fatores como o crescimento da frota veicular e da impermeabilização de superfícies, principalmente em áreas urbanas, talvez permita uma melhor compreensão de alguns eventos climáticos que temos presenciado em grandes cidades, como São Paulo e Rio de Janeiro, entre outras, onde estão as maiores frotas veiculares do país.

Convém lembrar, ainda, que as alterações sobre o ciclo e a circulação normal da água podem representar uma contribuição significativa para o cenário atual de tormentas, alagamentos e outros fenômenos relacionados às alterações climáticas.

Referências

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Dados estatísticos.** Acessado em abril de 2011, disponível em: http://www.anp.gov.br/?id=548

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2.ed. Porto Alegre, Ed.Bookman, 2002, 622p.

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito. – **Frota.** Acessado em abril de 2011, disponível em http://www.denatran.gov.br/frota.htm

NCDC – National Climatic Data Center – **Global Warming: A closer lookat the numbers – Water vapor overwhelms all other natural and man-made greenhouse contributions.** Acessado em abril de 2011 em http://geocraft.com/WVFossils/greenhouse_data.html

Avaliação da composição química de águas de chuva nas cidades de São Paulo e Cubatão

Marcelo VIEIRA-FILHO[1], Adalgiza FORNARO[1]

1-Depto. Ciências Atmosféricas, IAG/USP - marcelovieira@model.iag.usp.br;

Resumo
Este trabalho avaliou a composição química de águas de chuva de duas cidades do Estado de São Paulo. Os coletores "wet-only" foram instalados na capital, São Paulo, dentro do campus da USP(IAG) e no município de Cubatão (CEPEMA), na Baixada Santista. O período de estudo compreendeu os meses de julho/2009 a agosto/2010 para o IAG/USP e Cubatão. Observaram-se diferentes faixas de concentrações (em MPV) dos íons para cada região: Cubatão, onde os íons dominantes foram: cloreto (60,3 μmol L^{-1}), sódio (51,4 μmol L^{-1}), sulfato (24,0 μmol L^{-1}), amônio (23,3 μmol L^{-1}) e nitrato (17,4 μmol L^{-1}); enquanto que na região do IAG/USP os íons dominantes foram: amônio (25,5 μmol L^{-1}) e nitrato (16,3 μmol L^{-1}). Obtiveram-se valores médios de pH em água de chuva de 4,8 e 5,3 em Cubatão e São Paulo respectivamente. Apesar das concentrações do IAG/USP apresentarem, em geral, valores mais baixos, o íon amônio é exceção a este comportamento. Este resultado indica que a emissão de amônia não está relacionada somente ao fator biogênico/rural, mas também as emissões veiculares.
Palavras-chave: poluição do ar, águas de chuva, composição iônica, circulação atmosférica.

Abstract
This study evaluated the chemical composition of rainwater in two cities of São Paulo State. "Wet only" collectors were installed in São Paulo, inside the campus of USP (IAG) and in Cubatão, in metropolitan area of Santos. The study period comprised the month of July/2009 to August/2010 in IAG / USP and Cubatão. Different concentration ranges were observed (in WMV) to the ions in each region: Cubatão, where the dominant ions were chloride (60.3 μmol L^{-1}), sodium (51.4 μmol L^{-1}), sulfate (24.0 μmol L^{-1}), ammonium (23.3 μmol L^{-1}) and nitrate (17.4 μmol L^{-1}), while in the IAG / USP the dominant ions were: ammonium (25.5 μmol L^{-1}) and nitrate (16.3 μmol L^{-1}). Average values of pH were obtained in rainwater of 4.8 and 5.3 in Cubatão and Sao Paulo respectively. Although concentrations of the IAG/USP submit, in general, lower values, the ammonium ion is an exception to this behavior. This result indicates that the ammonia emission is not related only to the biogenic/ rural factor, but vehicle emissions too.
Keywords: air pollution, rainwater, ion composition, atmospheric circulation.

1. Introdução

A remoção de gases e aerossóis da atmosfera tem um papel importante nos mecanismos de transferência entre reservatórios naturais. A deposição úmida desempenha um papel importante, devido à retirada dos constituintes traços da atmosfera e por outro lado, tem impacto direto sobre o ecossistema e as cidades (Galloway, 1993).

O problema da degradação da qualidade do ar tem-se constituído uma das mais graves ameaças a qualidade de vida dos habitantes de áreas metropolitanas. Dentre estas vastas áreas urbanas encontram-se a cidade de Cubatão e São Paulo, pertencentes ao Estado de São Paulo localizado na região Sudeste do Brasil. O presente estudo teve por

objetivo a caracterização da composição química da deposição úmida das cidades de São Paulo e Cubatão, além da avaliação da contribuição dos efeitos locais na composição química de águas de chuva.

2. Metodologia

As amostragens foram efetuadas com três coletores automáticos do tipo “wet-only”, constituídos de um sensor de chuva que ativa um mecanismo para a abertura do coletor da deposição úmida. Os coletores foram instalados a 1,5m do chão a, no mínimo, 10m de distancia de outras construções. As amostras descongeladas foram filtradas com filtros Millex com 0,22μm de poro MILIPORE para a análise cromatográfica. As medidas de pH foram realizadas através do pHmetro Metrohm, modelo E378 e eletrodo de vidro combinado Metrohm, calibrado com soluções tampão Merck pH 4,00 e 7,00. A cromatografia de íons foi utilizada para avaliação de espécies iônicas majoritárias inorgânicas (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, F^-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e NH_4^+) nas amostras de água de chuva das duas localidades. As análises cromatográficas foram feitas com sistema cromatográfico Metrohm modelo 761.

3. Resultados e Discussão

A figura 3.1 apresenta a distribuição dos valores de pH em 2009/2010 para as regiões do IAG e CEPEMA. Nota-se que o histograma da região de Cubatão/CEPEMA apresenta um deslocamento para a esquerda em relação ao do IAG/USP. Tal deslocamento indica que, para o mesmo período de amostragem, as águas de chuva foram mais ácidas na região de Cubatão, além de 12 eventos de chuva ácida (pH menores do que 4,5), enquanto a região do IAG/USP apresentou apenas um evento de chuva ácida.

A figura 3.2 apresenta os resultados da distribuição estatística para concentração (μmol L-1) dos íons presentes em águas de chuva das cidades de Cubatão e São Paulo. Observa-se nítida influência do oceano sobre a composição química das águas de chuva de Cubatão, com maiores concentrações de cloreto e sódio em comparação com qualquer outro íon. Também se observaram maiores concentrações para todos os outros íons, indicando a importância das emissões industriais, diferentemente da região oeste da cidade de São Paulo, onde os teores dos íons cloreto e sódio foram menores que o amônio, cálcio, nitrato e sulfato.

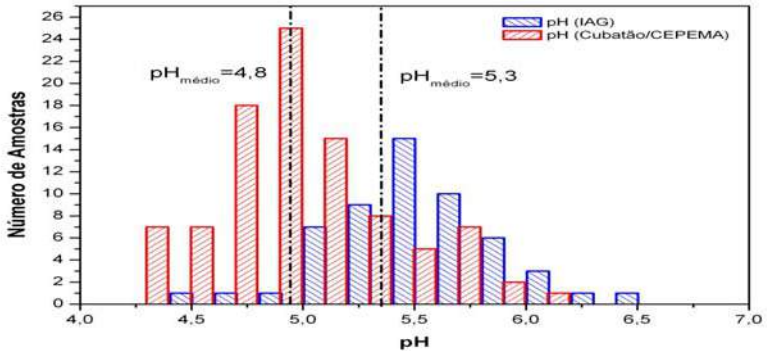


Figura 3.1 - Distribuição dos valores de pH das águas de chuva do período de julho a agosto de 2010 para região da cidade de Cubatão/CEPEMA (esquerda – 99 amostras) e São Paulo/IAG (direita – 59 amostras).

Pode-se observar a característica distinta da concentração do ânion nitrato para as 2 (duas) regiões. A baixada santista apresentou valores de nitrato na mesma faixa do sulfato, enquanto que em São Paulo o percentil 25% do nitrato correspondeu ao percentil 75% do sulfato. O ânion nitrato tem sido associado, predominantemente á emissão de fontes móveis. Portanto, a predominância do nitrato em São Paulo pode ser devido diferença entre a grande frota veicular desta cidade (~6 milhões) em relação a de Cubatão (-40 mil), justificando tais diferenças (DENATRAN, 2009).

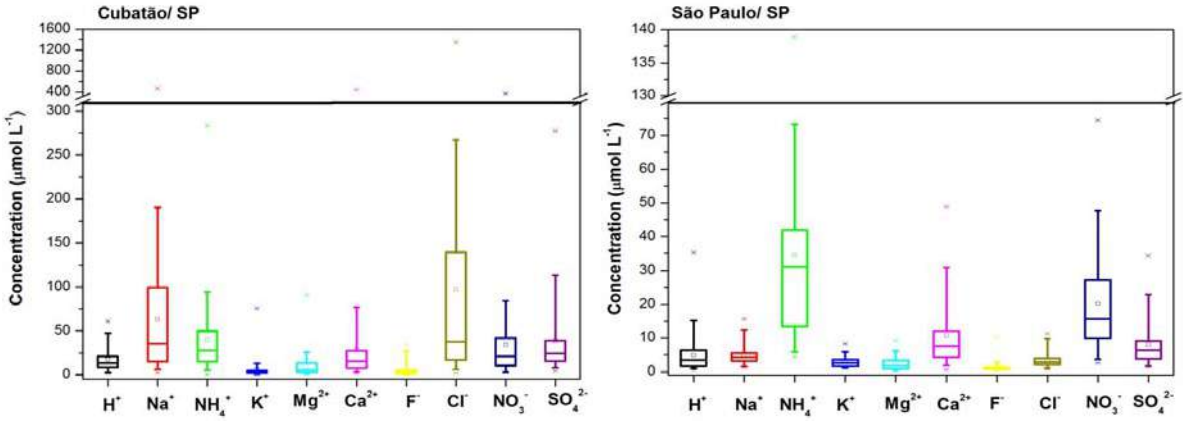


Figura 3.2 – Distribuição estatística (média, mediana, quartis superiores e inferiores e valores extremos) da **c**oncentração dos íons majoritários em águas de chuva de Cubatão/CEPEMA (superior) e do IAG/USP (inferior).

O cátion amônio apresentou, dentre todos os íons analisados, a maior concentração no IAG/USP. Os índices estatísticos referentes a média aritmética, percentis e extremos apresentaram máximos para este íon, destacando-se que o percentil 25% do amônio correspondeu ao percentil de 50% do ânion nitrato, o segundo íon mais abundante nas amostras de São Paulo. Pode-se atrelar a amônia na atmosfera de São Paulo à redução total dos compostos de nitrogênio (NOX) nos catalisadores de três vias, utilizados em veículos leves fabricados no Brasil (Tao Huai et al, 2000 e Fraser et al., 1998).

4. Conclusões

O efeito local da proximidade do oceano em Cubatão é percebido pelas altas concentrações (aproximadamente 2,5 vezes maiores) dos íons cloreto e sódio em relação ao terceiro íon dominante (sulfato). Outro efeito é a dominância dos íons sulfato, amônio e nitrato devido à grande concentração de atividade industrial (refinarias de petróleo, indústrias de base e de fertilizantes) que promovem a liberação de óxidos de nitrogênio e enxofre pela queima de óleos fósseis acidificando a atmosfera. Apesar das concentrações do IAG/USP apresentarem, em geral, valores mais baixos, o íon amônio é exceção a este comportamento. Este resultado indica que a emissão de amônia não está relacionada somente ao fator biogênico/rural, mas também as emissões veiculares (Tao Huai et al., 2000). Ressalta-se que apesar do papel de controle da acidez na atmosfera exercida pelo gás amônia, os sais de amônio quando depositados em solo e corpos de água são sujeito a processos biológicos, como a nitrificação. Este processo resulta na formação de 2 íons livres de hidrogênio para cada íon de amônio degradado ($NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + NO_3^- + H_2O$). Portanto, o NH_4^+ pode contribuir para acidificação de solos e sistemas aquáticos provocando sérios desequilíbrios ecológicos.

6.Referências

Ávila, A., Alarcón, M., *Relationship between Precipitation Chemistry and Meteorological Situations at a Rural Site in NE Spain*, Atm. Environ., 33, 1663-1667, 1999.

Finlayson-Pitts, B.J. e Pitts JR., J.N., *Atmospheric Chemistry fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York, 1986.

Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley, New York, **1998**.

Paiva, R. P., Pires, M.A.F., Munita, C.S., Andrade, M.F., Gonçalves, F.L.T., Massambani, O., *A preliminary study of the antrophogenic contribution to São Paulo Rainfall*. Fresenius Environ. Bull., 6, 508-513, **1997**.

Fornaro, A., Gutz, I.G.R., Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part II. Contribution of formic and acetic acids, Atmos. Environ., 37, 117-128, 2003.

Fraser, M. P, Cass, G. R., Detection of Excess Ammonia Emissions From In-Use Vehicles and The Implications for Fine Particle Control, Environment Scientific Technology, 1998.

Tao Huai, Durbin, T. D., Miller, J. W., Pisano, J. T., Sauer, C. G., Rhee, S. H., Norbeck, J. M., Investigation of NH3 emissions from new technologu vehicles as a function of vehicle operating conditions, Environmental Scientific Technology, 37, 4841-4847, 2003.

Galloway, J.N., Savoi, D.L., Keene, W.C., Prospero, J.M. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean. Atmos. Environ. 27, 235, 1993.

MEDIDAS SIMULTÂNEAS DE MATERIAL PARTICULADO 2,5 µM EM TRÊS MUNICÍPIOS DO VALE DO PARAÍBA, ESTADO DE SÃO PAULO

Rauda Lúcia MARIANI[1], Marília BREDA[2], Luane Carvalho GUIMARÃES[2], Silvia Garcia de CASTRO[3], Regiani CARVALHO-OLIVEIRA[4], Paulo Hilário do Nascimento SALDIVA[4].

1- Universidade Federal Fluminense, pesquisador visitante no Instituto Espacial de Pesquisas Espaciais- INPE e Instituto Nacional de Análise Integrado de Risco Ambiental (INAIRA) – rauda.lucia@cptec.inpe.br; 2- Graduandas em Engenharia Ambiental na Universidade Vale do Paraíba, bolsitas de IC do INAIRA - marilia.breda@cptec.inpe.br e lcgguima@hotmail.com; 3- INPE; 4-Lab de Poluição Atmosférica Experimental - Dept° de Patologia - Faculdade de Medicina - Universidade de São Paulo e INAIRA- regiani@usp.br e pepino@usp.br.

Abstract
Air quality assessment levels are still limited to large cities, but population from neighboring towns are also affected by air pollution, without knowing their exposure degree. This paper shows PM2.5 concentrations, taken simultaneously in three municipalities of the Paraíba Valley, São Paulo State, from August 24 to December 31, 2010, with samples taken at each 24 hours. Results show concentrations higher than the ones recommended by WHO, characterizing the environmental risk imposed on the population of this region.
Keywords: air quality, particulate matter, Paraiba Valley, São Paulo, Brazil.

Resumo
A avaliação dos níveis de qualidade do ar é ainda limitada às grandes metrópoles, mas a população das cidades limítrofes também são afetadas pela poluição do ar, sem o conhecimento do grau de exposição a que estão sujeitas. Este trabalho apresenta as concentrações de PM2,5, tomadas simultaneamente em três municípios no Vale do Paraíba, Estado de São Paulo, para o período de 24 de agosto a 31 de dezembro de 2010, com amostragens a cada 24 horas. Os resultados são superiores às concentrações recomendadas pela OMS, caracterizando o risco ambiental imposto à população desta região.
Palavras-chave: qualidade do ar, material particulado, Vale do Paraíba, São Paulo, Brasil.

1. Introdução

Os aerossóis ou material particulado atmosférico, são de grande interesse nos estudos de alterações no clima, como forçante negativa no balanço energético global e no processo de formação de nuvens. Os aerossóis com diâmetros aerodinâmicos até 2,5 µm, também conhecidos como PM2,5, são também utilizados como traçadores da poluição atmosférica (Artaxo et al., 2005, e Mariani & Mello 2007). Nas últimas décadas, registra-se um interesse significativo dos efeitos da exposição a elevadas concentrações PM2,5 na saúde humana, pois essas partículas são capazes de atingir compartimentos distais do sistema respiratório (brônquios, bronquíolos e alveolares), causando desconfortos físicos que vão desde dor de cabeça, alterações motoras, irritações nos olhos e das vias respiratórias até a morte. (WHO, 2006; Saldiva et al., 1994). Correlações significativas entre aumento do número de internações de idosos e crianças por pneumonia e exacerbações de sintomas em indivíduos portadores de doenças pulmonares obstrutivas crônicas (DPOCs) e elevação das concentrações de material particulado (PM10 e PM2,5), são relatadas em um grande número de estudos (Schwartz, 1995, Mauad et al., 2008 e Mariani et al., 2009). Na

União Européia calcula-se que os níveis PM2,5 provocam por si só, uma redução de 8,6 meses na expectativa de vida dos Europeus (WHO, 2006).

Em geral, estudos vinculando as alterações na saúde devido à poluição atmosférica são restritos a algumas capitais brasileiras, e, nos demais centros urbanos é praticamente inexistente. O Vale do Paraíba, com uma população estimada em 1,76 milhões de habitantes, é uma área altamente suscetível aos problemas decorrentes da poluição do ar, pois concentra grande trânsito veicular, extenso pólo industrial, e, sua localização, entre a Serra do Mar e a Serra da Mantiqueira dificulta a dispersão dos poluentes atmosféricos, além de ser potencial receptor da poluição do Rio e de São Paulo (CETESB, 2009).

A ausência de informações sobre concentrações de PM2,5 no Vale do Paraíba, impede o levantamento dos efeitos desse poluente na saúde da população.

O Instituto Nacional de Avaliação Integrada do Risco Ambiental - INAIRA, tem como uma de suas metas o desenvolvimento de pesquisas que permitam a avaliação dos impactos da poluição na saúde. Como iniciativa primária nesse sentido, são apresentadas medidas inéditas da concentração de PM2,5 no Vale do Paraíba. A comparação dos valores médios diários, frente aos padrões recomendados pela organização mundial de saúde, permite uma avaliação preliminar do risco ambiental decorrente da poluição atmosférica.

2. Metodologia

As amostragens do PM2,5 foram realizadas simultaneamente em São José dos Campos (SJC), Taubaté e Cachoeira Paulista (CP), municípios do Vale do Paraíba. Taubaté está a aproximadamente 60 Km de JCS, e são mais 126 Km até Cachoeira Paulista.

Em São José dos Campos e Cachoeira Paulista, os coletores foram instalados nas dependências do INPE, e em Taubaté no campus da Universidade de Taubaté - UNITAU. Neste trabalho são analisados os resultados correspondentes ao período de 24 de agosto a 31 de dezembro, com amostragens em período de 24 horas. O PM2,5 foi coletado em filtros de policarbonato, (Nuclepore Trach-EtchMembrane –Whatman Corporation, ∅ 37 mm), por coletores Mini Sampler da Harvard, específico para partículas até 2,5 µm, com vazão de 1,8 Lpm durante 24 horas. A concentração das partículas foi determinada por gravimetria utilizando-se para determinação de massa balança ultra-micro analítica (UMX2 da Meltler & Toledo).

3. Resultados e discussões

Os resultados das concentrações de PM2,5 tomados para os três Municípios estudados, e a indicação da pluviosidade registrada em São José dos Campos, são mostradas na Figura 1. O valor médio geral para o período analisado foi de 19.1±12, 17.8±10 e 19.0±11 µg m^{-3} de PM2,5, para São José, Taubaté e Cachoeira Paulista,

respectivamente. Esses valores estão acima da média anual recomendada pela OMS (2006), de 10 µg m^{-3}. A expectativa para média anual é de valores ainda maiores, pois de acordo com índices de pluviosidade registrados em São José dos Campos (barra em azul na Figura1), o período estudado pode ser caracterizado como chuvoso, quando a expectativa é de níveis mais baixos de poluição.

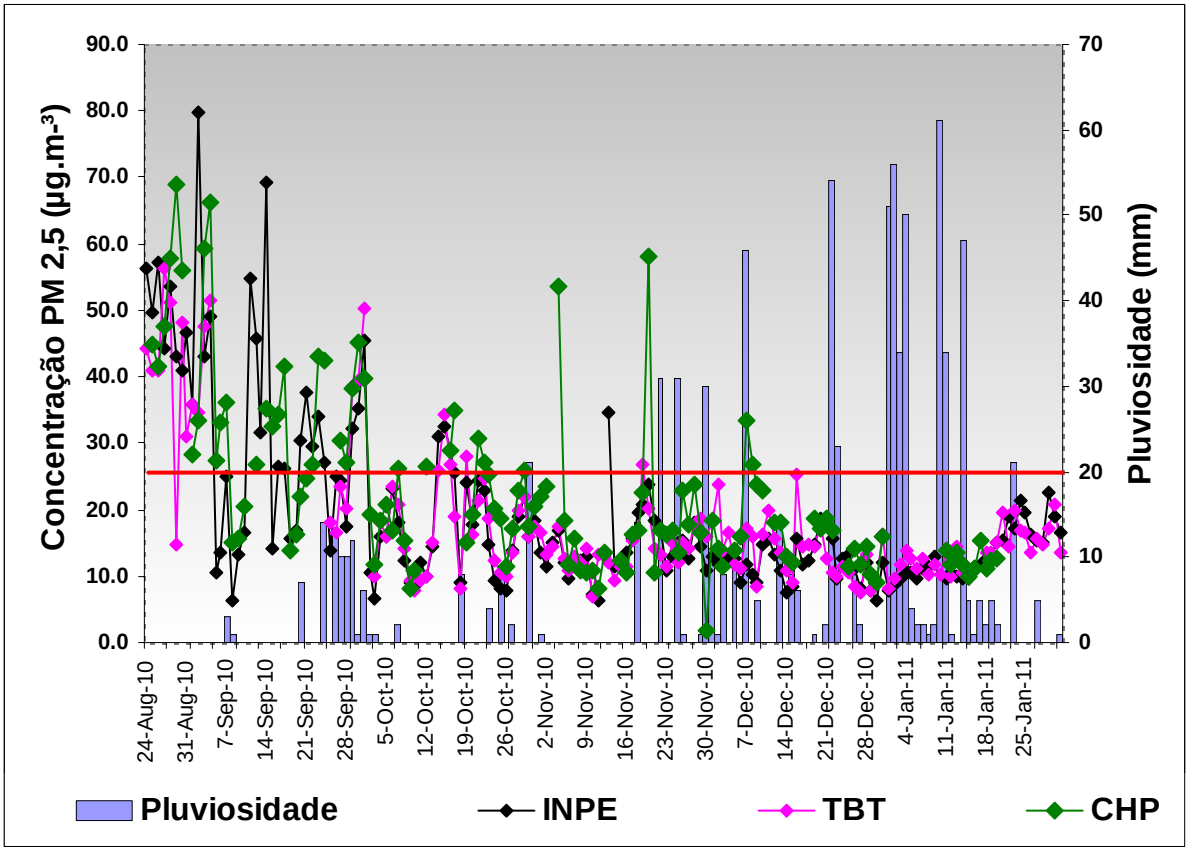


Figura 1: Valores médios diários de material particulado fino, 2,5µm de diâmetro, e índice pluviométrico diário no período de 24 de agosto de 2010 a 25 de janeiro de 2011 nos municípios de São José do Campos, Cachoeira Paulista e Taubaté, Vale do Paraíba, SP. A linha vermelha na figura 1 delimita o valor máximo diário recomendado pela OMS (25 µg m^{-3}), e as ultrapassagens relativas ao período estudado representam 20,1, 14,6 e 20,2 % para os três Municípios em questão.

O teste de variância ANOVA, fator único, comparando os valores de PM2,5 dos três Municípios analisados, considerando nível de significância de 0,05, não permite a rejeição da hipótese nula, mostrando que não há diferenças estatísticas entre as médias, sugerindo homogeneidade espacial e fraca influência das fontes locais.

4. Conclusões

Os resultados mostram que as concentrações de PM2,5 no Vale do Paraíba, ultrapassam os valores recomendados pela OMS, tanto para a média anual como para

valores diários. Esses valores são indicativos para a redução do risco de doenças agudas ou crônicas decorrentes da poluição atmosférica, sem garantias da inexistência de efeitos indesejáveis a saúde, configurando assim índices relevantes de exposição da população. Por outro lado, a variação espacial da concentração de PM2,5 foi moderada, sugerindo maior influência de longas distâncias preferencialmente às fontes locais. Estudos futuros deverão vincular o quadro da saúde da população fundamentando políticas públicas para preservação da saúde e bem estar da população.

Referências bibliográficas

Artaxo P. et al, 2005. Química atmosférica na Amazônia: emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. Acta Amaz., 35(2):185-196.

Cetesb 2009. Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo–2009/Cetesb-São Paulo. 290p. Série Relatórios/Secretaria de Estado do Meio Ambiente, ISS 0103-4103.

Mariani, R. L.& Mello, W. Z. PM2.5 10, PM2.5 and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. Atmospheric Environment, v. 41, p. 2887-2892, 2007.

Mariani, R. L.et al. Association between micronuclei frequency in pollen mother cells of Tradescantia and mortality due câncer and cardiovascular diseases: A preliminary study in São José dos Campos, Brazil. Environmental Pollution Vol157(6), pp 1767-1770, June 2009.

Mauad T. et al. Chronic exposure to ambient levels of urban particles affects mouse lung development. AJRCM articles in Press. Published on July 2, 2008 as doi: 10.1164/rccm.200803-436OC.

Saldiva PH, et al. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report. *Environ Res.* 1994;65(2):218-25.

Schwartz J. Air pollution and hospital admissions for heart disease in eight U.S. Countries. *Epidemiology* 1999;10:17-22.

WHO 2006. Air Quality Guidelines. Global update 2005. World Health Organization 2006. 496 p. Copenhagem, Dinamarca. ISBN 9289021926

Agradecimentos

Esse projeto é parte integrante do INSTITUTO NACIONAL DE ANÁLISE INTEGRADA DE RISCO AMBIENTAL - Conselho Científico e Tecnológico (CNPq) do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) para desenvolvimento de Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia - Edital Nº 15/2008 – MCT/CNPq/FNDCT/CAPES/FAPEMIG/FAPERJ/FAPESP - projeto Nº 573813/2008-6.

APLICAÇÃO DO MODELO RegCM v.4 AO VALE DO PARAÍBA, ESTADO DE SÃO PAULO

Franklin VELARDE-ROSASCO[1]; Rauda Lúcia MARIANI[2]; Adalgiza FORNARO[1]; Rosmeri Porfirio ROCHA[1].
1- Universidade de São Paulo. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) - franklin@model.iag.usp.br; fornaro@model.iag.usp.br; rosmerir@model.iag.usp.br; 2- Universidade Federal de Fluminense (UFF) pesquisador visitante no Instituto Espacial de Pesquisas Espaciais- INPE – rauda.lucia@cptec.inpe.br

Abstract
The Regional Climate Model (RegCM, v.4), coupled with a chemical module (RegCM/CHEM), is used to compare with meteorological parameters measured at surface by the Brazilian Platform for Data collection (PDCs) at some places in the Paraiba Valley. Black Carbon concentrations, measured from March to November 2008 in São José dos Campos (the most important city in Paraiba Valley), are used to compare with BC concentrations simulated by the chemical module for the period June–August 2008. Preliminary results show that data obtained by measurements at surface agree with the simulated ones, so the model could be used to prognostic pollution events in the valley, but the parameterizations has to be improved results for this region.
Keywords: Aerosol; Black Carbon; RegCM v.4; Vale de Paraíba.

Resumo
Simulação da versão 4 do Modelo Climático Regional (RegCMv.4, abreviatura em inglês), acoplado com um modulo químico (RegCM/CHEM), é usado para ser confrontado com parâmetros meteorológicos medidos em superfície pela Plataformas de Coleta de Dados (PCD's) em alguns locais da região do Vale do Paraíba. As concentrações de aerossol *Black Carbon* medidas entre marco a novembro de 2008 em São Jose dos Campos (a cidade de maior importância no Vale de Paraíba) são usadas para ser confrontadas com os resultados da simulação do modulo químico, para o período junho–agosto de 2008. Resultados preliminares mostram concordância entre dados os obtidos por medições em superfície e aqueles simulados pelo modelo, de maneira que o modelo poderia ser usado para simular eventos de poluição no Vale, porém as parametrizações usadas devem ser melhoradas para esta região.

Palavras-chave: Aerossol; Aerossol *Black Carbon*; RegCM v.4; Vale do Paraíba.

1. Introdução

O material particulado, principalmente o da moda fina (diâmetro aerodinâmico < 2,5 μm), causa riscos à saúde humana, pois conseguem alocar-se nos alvéolos pulmonares e, dependendo da sua origem, podem carrear outras espécies, o que os faz ainda mais perigosos para a saúde (WHO, 2006). Uma grande dificuldade na determinação dos riscos ambientais que a população esta exposta é a deficiência de informações sobre concentração e caracterização dos poluentes atmosféricos. Uma rede de monitoramento exige investimentos de caráter econômico e administrativos nem sempre disponíveis. Por este motivo os modelos matemáticos que simulam o transporte e a dispersão dos poluentes na atmosfera constituem uma ferramenta importante para auxiliar as medidas de concentrações em regiões sem monitoramento convencional.

O Vale do Paraíba é uma região socioeconômica importante localizada entre São Paulo e Rio de Janeiro. A presença da Rodovia Presidente Dutra (BR-116) em toda a

extensão do Vale configura o intenso tráfego de veículos e também os efeitos de transporte de poluentes entre os pólos citados. É uma região altamente urbanizada e industrializada, tendo também reservas naturais importantes e pequenas cidades de interesse histórico e arquitetônico, com uma área aproximada de 16 mil km^2 e mais de 3 milhões de habitantes, porém sem sistema adequado de monitoramento de poluentes.

É nesse sentido que este trabalho propõe a utilização de um modelo atmosférico regional acoplado com modelo químico para estimar a qualidade do ar no Vale do Paraíba e identificar a influência das metrópoles do Rio de Janeiro e São Paulo na poluição desta região. Para validar os resultados iniciais obtidos pelo modelo, são comparados parâmetros meteorológicos medidos em superfície e também dados de concentração de Black Carbon (BC) medidos em São José dos Campos, entre março e novembro de 2008.

2. Metodologia

O modelo utilizado é o RegCM, versão 4. É um modelo compressível, em diferenças finitas, hidrostático e em coordenada vertical sigma. Acoplado com um modelo de aerossol (RegCM/CHEM) pode calcular a razão de mistura (em kg de poluentes por kg de ar) de 6 espécies químicas dentre elas o *Black Carbon* (BC). Os dados de emissão que o modelo foram baseados na rede EDGAR (*Emission Dataset for Atmospheric Research*) para SO_2 e SO_4^{-2} (Van Aardenne et al., 2001). A resolução é de 20 km de espaço de grade, com 100 pontos no eixo X e 120 no eixo Y, usando as parametrizações BATS1 e para interação solo-planta-atmosfera, dados de temperatura de superfície do mar OISST (*Optimum Interpolation Sea Surface Temperature*) de um grau de resolução. Para as condições iniciais e de fronteira foram utilizados dados de re-análise NNRP1 com resolução de $2,5^o$ x $2,5^o$ e 17 níveis de pressão de resolução. Ver maiores referências em *User's guide* RegCMv.4 (Elguindi et al., 2010).

Os dados meteorológicos para comparação com os dados originários do RegCM são aqueles procedentes de Plataformas de Coleta de Dados meteorológicos (PCDs) em diferentes municípios do Vale do Paraíba. Também são confrontados, com os produtos do modelo, os valores de concentração de BC amostrados no INPE de São José dos Campos, durante os meses de março a novembro de 2008 (Velarde-Rosasco, 2009).

3. Resultados

Apesar de havermos comparado valores de parâmetros meteorológicos procedentes de cinco PCD's, localizadas em Cachoeira Paulista, Campos do Jordão, Caraguatatuba (Litoral Norte), Guaratinguetá e São José dos Campos, para os meses de junho a agosto de 2008, serão apresentados apenas alguns exemplos. A Figura 1 (a e b) mostra os resultados

de temperatura (coluna da direita) e pressão (coluna da esquerda) em superfície, medidas em PCDs (azul) e modeladas pelo RegCM4 (vermelho) para São José dos Campos no mês de junho. Na seqüência, figuras 1c e 1d, dados de direção dos ventos em superfície em Campos de Jordão e pluviosidade em São José dos Campos, referente ao mês de agosto de 2008. A comparação entre a concentração de BC, medida em São José dos Campos, (em azul), e a simulação com o modelo para os meses de junho, de 2008 a cada seis horas, é mostrada na figura 1 (e) e (f).

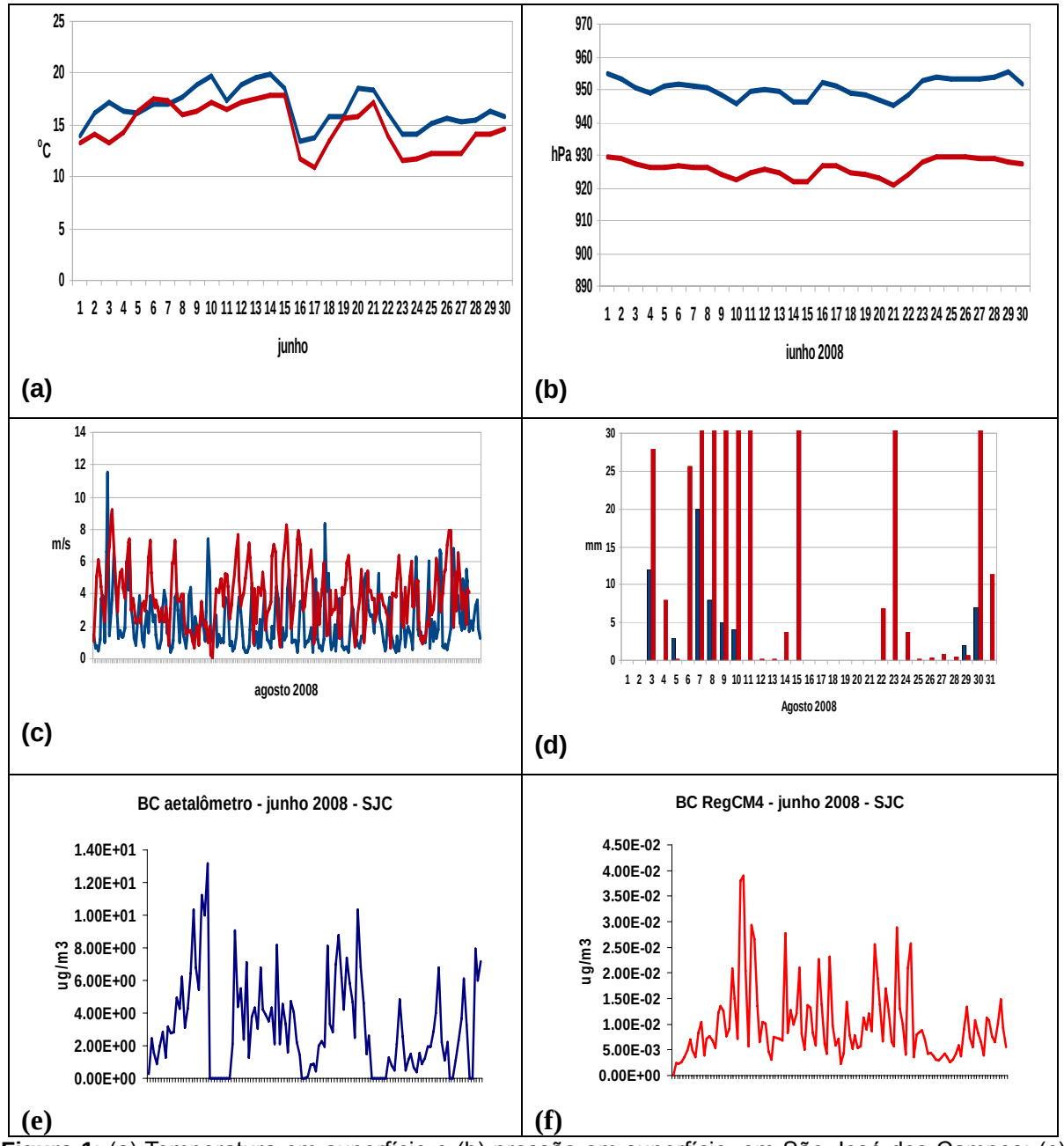


Figura 1: (a) Temperatura em superfície e (b) pressão em superfície, em São José dos Campos; (c) velocidade dos ventos a 10 m da superfície em Campos de Jordão;(d) pluviosidade em São José dos Campos ; (e) Concentração de BC, em μg m^{-3} , medidas em São José dos Campos durante o mês de junho de 2008 e (f) Concentrações de BC estimada pelo modelo RegCM3 (vermelho) para junho de 2008.

Os valores de pressão e temperatura são afetados pelas diferenças em altitudes, com piores respostas apresentadas pelas PCD's em topografias mais variáveis. Os ventos medidos pelas PCDs são razoavelmente representados pelo modelo para Campos de Jordão. Já para o caso das precipitações em Caraguatatuba, no mês de agosto de 2008, o modelo superestima esse parâmetro, atribuindo eventos em meses que foram totalmente secos.

Observa-se que os valores de BC simulados encontram-se em pelo menos duas ordens de magnitude menor do que as concentrações medidas, porém, a variabilidade temporal mostra uma tendência muito similar, sugerindo que o modelo simula o transporte e dispersão de poluentes satisfatoriamente, porém subestimando as fontes. Provavelmente o inventário de fontes utilizado no modelo não reflete a situação real. Também a super estimação de chuvas nas simulações do modelo pode dar valores menores na concentração de BC.

4. Conclusões

Com base nas comparações realizadas podemos afirmar que, após alguns ajustes na parametrização, o modelo RegCM v.4 responde moderadamente bem na caracterização da qualidade do ar no Vale do Paraíba e poderia ser usado como modelo prognóstico para prever condições e casos de eventos extremos de concentração de poluição no Vale do Paraíba.

Referências bibliográficas

ELGUINDI, N., BI X., GIORGI, F., NAGARAJAN, B., PAL, J., SOLMON, F., RAUSCHER, S., ZAKEY, A. RegCM Version 4: User's guide. Trieste, Italy, July **2010**.

VAN AARDENNE, J.A., DENTENER, F.J., OLIVIER, J.G.J., KLEIN GOLDEWIJK, C.G.M. AND J. LELIEVELD. A High Resolution Dataset of Historical Anthropogenic Trace Gas Emissions for the Period 1890-1990. Global Biogeochemical Cycles Global Biogeochemical Cycles, 15(4), 909-928. **2001.**

VELARDE-ROSASCO, F. Estudo Sazonal e Caracterização do Aerossol BC medido no INPE de São José dos Campos. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), CPTEC. Dissertação de Mestrado do curso de pós-graduação em Meteorologia, **2009.**

WHO 2006. Air Quality Guidelines. Global update 2005. World Health Organization, 2006. 496 p. Copenhagem, Dinamarca. ISBN 9289021926. **2006.**

Determinação de metais pesados em testemunho de gelo da Antártica utilizando ICP-SMS

Franciéle Schwanck CARLOS[1], Jefferson Cardia SIMÕES[1]

1. Centro Polar e Climático, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500 – 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil, franschwanck@yahoo.com.br; jefferson.simoes@ufrgs.br

RESUMO
As concentrações de chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu) e zinco (Zn) foram medidas por espectrometria de massa ao longo de um testemunho de gelo de 36,06 m de comprimento (IC-06; 81°03'10,1"S - 79°50'09,1"W). Os resultados mostram que as concentrações desses elementos são controladas pelas variações climáticas sazonais (verão/inverno) e pela distância de transporte. As altas concentrações relativas de Zn e Cu (maiores do que 100 pg/g) evidenciam uma grande contribuição crustal pela poeira de rocha e solo, as concentrações de Cd e Pb apresentam valores similares determinados por outros trabalhos na Antártica.
Palavras-chave: Metais pesados, Testemunhos de gelo, ICP-SMS, Antártica

ABSTRACT
Lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu) and zinc (Zn) concentrations were measured by mass spectrometry along a 36.06 m long ice core (IC-06, 81°03'10.1"S - 79°50'09.1"W). Results show that the concentrations of these elements are controlled by the seasonal climate variations (summer/winter) and by the transport distance. Relative high concentrations of Zn and Cu (greater than 100 pg/g) result from a significant crustal contribution by rock and soil dust, Cd and Pb concentrations are similar to the ones determined by other works in Antarctica.
Keywords: Heavy metals, ice core, ICP-SMS, Antarctica

1. Introdução

As sucessivas camadas de neve e gelo depositadas anualmente nas regiões polares são arquivos muito valiosos da história da poluição na atmosfera por metais pesados [1]. A medição das concentrações de metais pesados contribue com informações sobre as fontes de aerossóis, para a avaliação de impacto antrópico e do vulcanismo na composição atmosférica no passado e presente [2].

O uso da espectrometria de massa (*Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry* – ICP-SMS) para esse tipo de análise tem se mostrado muito satisfatório, pois muitos elementos podem ser detectados simultaneamente com limites extremamente baixos de detecção (na ordem de ppt) em volumes muito pequenos de amostras de gelo derretido [3].

2. O Continente Antártico

O Continente Antártico (Fig. 1) apresenta uma área de 13,6 milhões de km^2. Cerca de 99,7% dessa área está coberta por gelo e neve com uma espessura média de 2.034 m e máxima de 4.776 m. No inverno, o congelamento dos mares em sua volta, aumenta a área coberta por gelo no Hemisfério Sul em mais 19 milhões de km^2, formando um cinturão de cerca de 1.000 km de largura ao redor do continente.

As temperaturas médias anuais variam de 0ºC (verão) a -15ºC (inverno) no litoral e de -32ºC (verão) a -65ºC (inverno) no interior do continente. A menor temperatura já registrada foi de -89,3ºC, na Estação Vostok em julho de 1983.

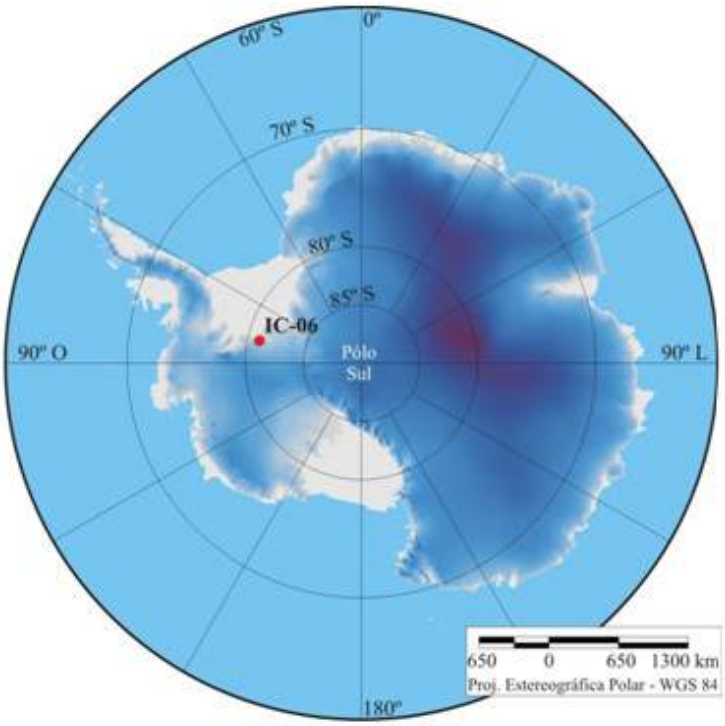


Figura 1: Mapa do Continente Antártico mostrando o sítio amostrado.

3. Materiais e Métodos

3.1. Coleta do testemunho

O testemunho de gelo IC-06 foi perfurado em dezembro de 2004 (Fig. 1). A posição de amostragem é de 81°03'10,1" S e 79°50'09,1" W, a uma altitude de 750 m. A perfuração, com 8,25 cm de diâmetro, produziu um testemunho de 36,06 m de comprimento. As seções foram colocadas imediatamente em sacos de polietileno, previamente limpo e selados. As amostras foram transportadas para o laboratório no estado congelado e armazenados a -20°C em câmara fria antes da análise.

3.2. Preparação das amostras

A descontaminação do testemunho IC-06 foi iniciada com a remoção da parte externa do testemunho (2 a 4 mm) por raspagem física com faca de cerâmica, após, as amostras foram transportadas em tubos de acrílico para a fusão. Imediatamente, as amostras para ICP-SMS foram acidificados para 1% com HNO_3 em uma capela e deixadas para reagir com o ácido por 24 h antes de serem recongeladas a -20°C.

3.3. Análise no ICP-SMS

A concentração de elementos traços foi determinada com o ICP-SMS Element 2 da Universidade do Maine, Orono (EUA), com os isótopos medidos em baixa e média

resolução. O ICP-SMS é calibrado diariamente com cinco padrões que suportam o intervalo de concentração esperado para a amostra. A água de referência certificada SLRS-4 (Ambiente Canadá) é utilizada para confirmar a calibração. Usa-se o software de massa Thermo Electron para compensar o desvio em massa. Em um esforço para minimizar a manipulação da amostra e possíveis contaminações, nenhum padrão interno é usado [2].

4. Resultados

Foram analisadas 1378 amostras do testemunho de gelo IC-06 para determinação das concentrações de elementos traços. A datação relativa do testemunho, baseada na ciclicidade do elemento Na, indica uma idade de ~52 anos para a camada mais profunda, cobrindo o período entre 1952 e 2004. A Tabela 1 compara as concentrações do IC-06 para Cd, Cu, Pb e Zn com dados que foram publicados para esses metais na Antártica. A localização, altitude, proximidade do mar ou de montanhas, além das taxas de acumulação de neve influenciam as variações das concentrações [4].

Tabela 1: Comparação entre as concentrações obtidas e dados publicados em outros trabalhos.

Sítio	Altitude (m)	Taxa de acumulação (kg m^{-2} a^{-1})	Referência	Concentração média (pg/g)			
				Cd	Cu	Pb	Zn
IC-06 (81°03'S, 79°50'W)	750	40	Esse trabalho	0,41	129,5	5,4	262,0
LGB (70°50'S, 77°04'E)	1850	29	[5]	0,21	5,3	4,0	-
Coats Land (77°34'S, 25°22'W)	1420	56	[4]	0,1	3,5	-	1,5
Coats Land (77°34'S, 25°22'W)	1420	56	[6]	0,25	4,1	4,4	2,8

As possíveis fontes de metais pesados no gelo da Antártida são poeira de rocha ou solo, aerossóis marinhos, vulcânicos e atividade biogênica marinha [7]. As concentrações altas de Cu e Zn no testemunho IC-06 podem ser explicadas pela sua proximidade com as montanhas de Patriot Hills (85 km) que pode contribuir com grande carga crustal de poeira e solo. A baixa concentração de Cd (Fig. 2), similar ao longo dos últimos 50 anos, indica contribuição de fontes naturais. A concentração de Pb também pode ser considerada natural. Por se tratar de um sítio distante da costa não acreditamos que a neve/firn/gelo tenham sofrido influência marinha, também não há evidências de contribuições vulcânicas.

A figura 2 demonstra a sazonalidade das concentrações para esses metais, influenciada principalmente pelas estações do ano, transporte e deposição. De modo geral, as concentrações mais altas são esperadas no verão e as mais baixas no inverno.

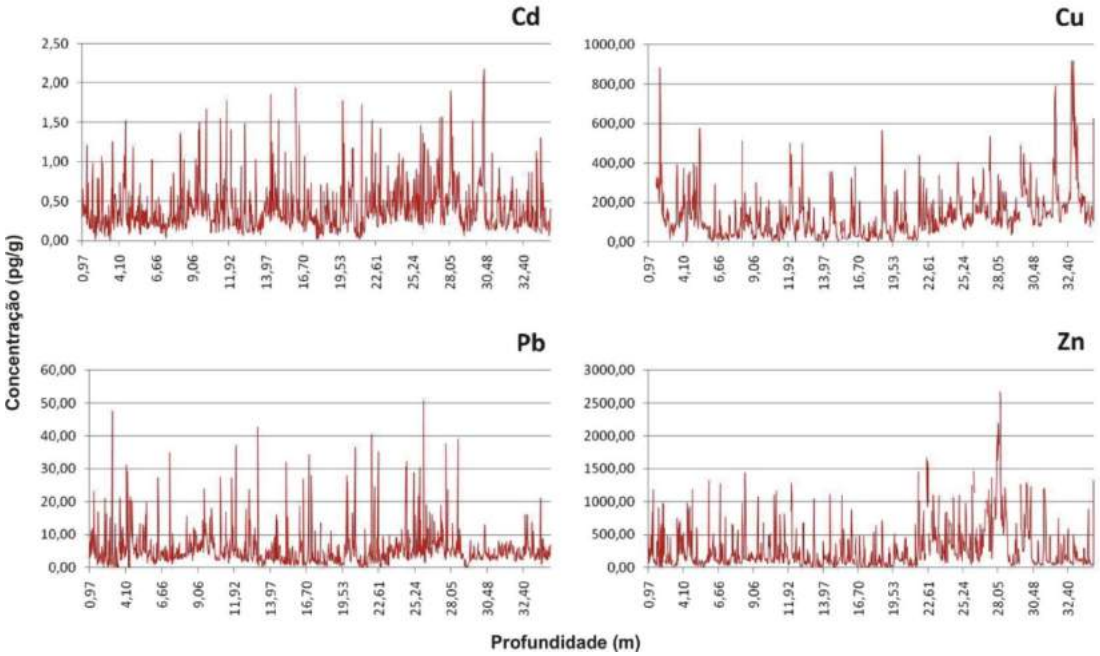


Figura 2: Perfis de concentração para Cd, Cu, Pb e Zn no testemunho IC-06.

5. Conclusão

As concentrações de metais pesados apresentam grande variabilidade ao longo do ano, influenciadas principalmente pelos ciclos sazonais.

As altas concentrações de Zn e Cu evidenciam um forte aporte crustal, com entrada de poeira e solo a partir das montanhas de Patriot Hill. Concentrações de Cd e Pb são consideradas de fontes naturais.

6. Referências

[1] Legrand, M. & Mayewski, P.A. Glaciochemistry of polar ice cores: A review. *Reviews of Geophysics*. 1997. 35, 219-143.

[2] Osterberg, E.C.; Handley, M.J.; Sneed, S.B.; Mayewski, P.A. & Kreutz, K.J. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. *Environmental Science & Technology*. 2006. 40, 3355-3361.

[3] Barbante, C.; Cozzi, G.; Capodaglio, G.; Van de Velde, K.; Ferrari, C.; Boutron, C.F. & Cescon, P. Trace element determination in alpine snow and ice by Double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1999. 14, 1433-1438.

[4] Wolff, E.W.; Suttie, E.D & Peel, D.A. Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century. *Atmospheric Environment*. 1999. 33, 1535-1541.

[5] Do Hur, S.; Cunde, X.; Hong, S.; Barbante, C.; Gabrielli, P.; Lee, K.; Boutron, C.F. & Ming, Y. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. *Atmospheric Environment*. 2007. 41, 8567-8578.

[6] Planchon, F.A.M.; Boutron, C.F.; Barbante, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Wolff, E.W.; Ferrari, C.P. & Cescon, P. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. *Earth and Planetary Science Letters*. 2002. 200, 207-222.

[7] Nriagu, J.O. A global assessmet of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature. 1989.* 338, 47-49.

Variabilidade das razões de isótopos estáveis de oxigênio em testemunhos de neve antártica

Luciano MARQUETTO[1], Jefferson C. SIMÕES[1]

1. Centro Polar e Climático, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500 – 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil - luciano.marquetto@gmail.com; jefferson.simoes@ufrgs.br

Resumo
Uma análise da variabilidade espacial das razões isotópicas de oxigênio na neve de uma transecto antártico é apresentada nesse trabalho. Cento e vinte amostras de neve foram coletadas durante a Travessia Antártica chileno-brasileira, partindo da estação chilena de Parodi, em Patriot Hills rumo ao Polo Sul geográfico. As amostras foram analisadas pelo método de espectrometria de massa (IRMS) no *Climate Change Institute* (Universidade do Maine, Orono, EUA). Foram gerados gráficos da altitude de coleta, bem como da razão isotópica de oxigênio. Os resultados indicam uma correlação positiva entre a razão isotópica e a temperatura, sendo a razão isotópica máxima de -30‰, próxima a Patriot Hills (-25°C) e a mínima de -53‰, próxima ao Polo Sul (-49°C) e estão de acordo com resultados encontrados por outros autores para a região estudada.
Palavras-chave: Isótopos de oxigênio, Antártica.

Abstract
An analysis of the spatial variability of oxygen isotope ratios in snow from an Antarctic transect is presented in this work. One hundred and twenty samples of snow were collected during the chilean-brazilian Antarctic Traverse, from the chilean station of Parodi in Patriot Hills towards the geographic South Pole. The samples were analyzed by mass spectrometry (IRMS) at the Climate Change Institute (University of Maine, Orono, USA). We generated graphs of altitude of collection, as well as the isotopic ratio of oxygen. The results indicate a positive correlation between the isotopic ratio and temperature, with maximum isotopic ratio of -30‰, near Patriot Hills (-25°C) and minimum of -53‰, near the South Pole (-49°C) and agree with previous works on the same region.
Keywords: Oxygen isotopes, Antarctica.

1. Introdução:

O estudo da neve e do gelo polares trouxe nova perspectiva sobre a história do clima em uma escala de centenas de milhares de anos. Em particular, uma ferramenta que se tornou muito utilizada é a medição das razões isotópicas de hidrogênio e oxigênio em amostras retiradas dos mantos de gelo (Dansgaard, 1964).

As moléculas de água com componentes isotópicos pesados (O^{18}, H_2) tendem a evaporar com mais dificuldade e condensar com mais facilidade do que as moléculas de água com componentes leves (O^{16}, H), fracionando isotopicamente em cada mudança de estado físico. Além disso, a neve depositada nos verões é isotopicamente mais pesada do que aquela depositada nos invernos, pois a temperatura na primeira estação é mais alta, permitindo um maior avanço de moléculas pesadas em direção às regiões frias.

Com o avanço do vapor d´água oriundo dos oceanos sobre as regiões polares, a diminuição da temperatura faz com que as precipitações na costa antártica, por exemplo, sejam isotopicamente mais leves que as precipitações na linha do Equador (razão O^{18}/O^{16} menor na costa antártica do que na linha do Equador). Do mesmo modo, com a sucessiva redução de temperatura em direção ao centro do Continente Antártico, a razão de O^{18}/O^{16}

decresce ainda mais, com a precipitação no Polo Sul geográfico sendo muito mais leve do que a precipitação na costa.

No verão de 2004-2005, foi realizada a Travessia Antártica chileno-brasileira do manto de gelo antártico, partindo da estação chilena Parodi (80°18′S, 081°21′W) em Patriot Hills rumo ao Polo Sul geográfico (90°S). Durante o trajeto de aproximadamente 2500 quilômetros (ida e volta), foram coletadas 120 amostras de neve superficial, além de 6 testemunhos de neve e gelo de até 46 metros de comprimento cada (figura 1).

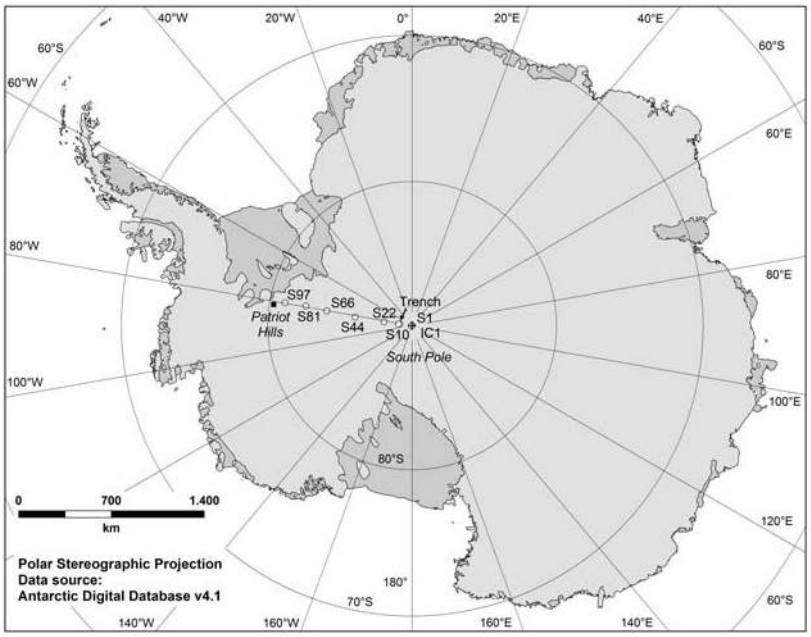


Figura 1. Trajeto da travessia chileno-brasileira com os pontos de amostragem dos testemunhos de neve e gelo.

O presente trabalho mediu as razões de O^{18}/O^{16} das amostras de neve superficiais para reconstruir a variabilidade espacial na superfície do manto de gelo antártico em um transecto entre 80° e 90°S (no setor Atlântico do continente). Os resultados podem ser interpretados em termos de variações na temperatura de condensação da precipitação e na área fonte de umidade (Petit et. al. 1999).

2. Metodologia

As amostras de neve superficiais foram analisadas utilizando espectrometria de massa (IRMS - *Isotope Ratio Mass Spectrometry*), utilizando a espectrometria de massas com fonte de gás (GSMS - *Gas Source Mass Spectrometry*) (Osterberg et. al. 2006), no *Climate Change Institute*, Universidade do Maine, Orono, EUA.

As razões isotópicas de oxigênio foram medidas com um dispositivo *Micromass Multiprep* acoplado a um espectrômetro de massa com precisão de 0.05‰. Os dados são apresentados em delta (δ), notação relativa ao padrão das águas oceânicas (SMOW - *Standard Mean Ocean Water*).

3. Resultados

As amostras de neve superficiais foram coletadas a partir do Polo Sul geográfico, em direção a Patriot Hills. A amostra 1 foi coletada no Polo Sul geográfico (90°S) e amostra 103 nas proximidades de Patriot Hills (80°18′S, 081°21′W). A altitude de cada ponto de coleta foi medida e é apresentada no gráfico da Figura 2. As razões de O^{18}/O^{16} são apresentadas na figura 3.

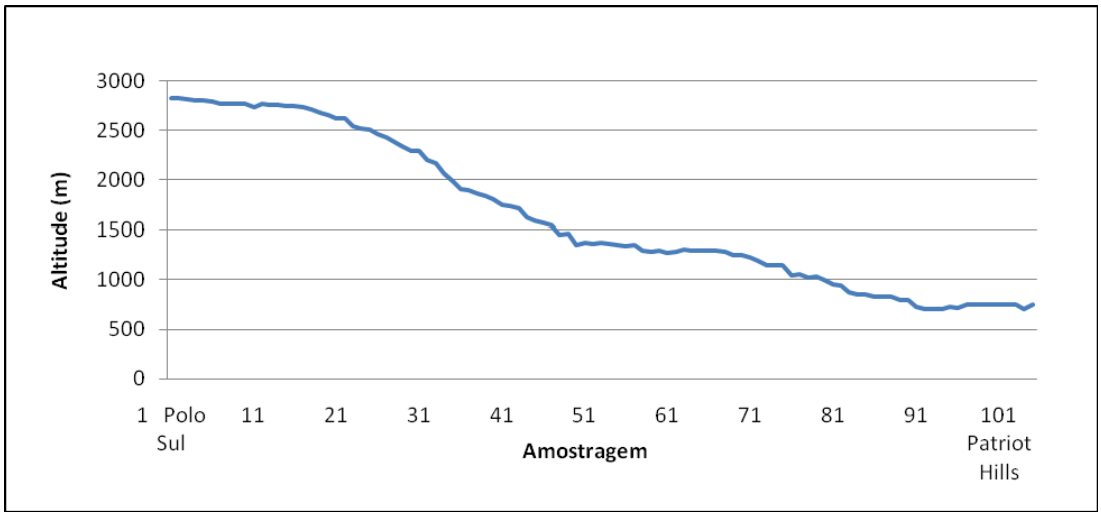


Figura 2. Altitude dos pontos de coleta das amostras superficiais de neve.

A análise dos dados de altitude juntamente com as razões isotópicas permite identificar, apesar das variações de escala menor, a tendência de redução da razão isotópica de oxigênio entre Patriot Hills e o Polo Sul, o que seria de esperar considerando que a massa de ar está cada vez mais fria ao avançar em direção ao platô da Antártica Oriental (parte mais fria do planeta). Conforme aproxima-se do interior da Antártica, a razão isotópica decai de -32‰ para -50‰, o que acompanha o decréscimo de temperatura média entre -25°C (Patriot Hills) para -49°C (Polo Sul geográfico). Esses resultados são concordantes com os mapas de distribuição espacial de isótopos obtidos por Dahe et. al. (1990) e Masson-Delmotte et. al. (2008), que registraram razões isotópicas de -33‰ e -30‰ em Patriot Hills, -51‰ e -50‰ no Polo Sul, e temperaturas de -27°C e -30°C em Patriot Hills, e -49°C e -50°C no Polo Sul, respectivamente.

Merece destaque a rápida queda das razões isotópicas na passagem das montanhas Transantárticas (marcado por um degrau entre as amostras 40 e 37, figura 3). Isso reflete um forte efeito orográfico sobre a massa de ar que avança continente adentro.

Os dados aqui apresentados estão em concordância com a tendência encontrada por outros autores de que a razão isotópica superficial é afetada por fatores geográficos (altitude, latitude, distância da costa) e que esta tem uma correlação positiva com a temperatura. É evidente, porém, a necessidade de se promover mais expedições à

Antártica, visando estender a coleta de dados para além das rotas de travessia convencionais, preenchendo as lacunas isotópicas das áreas mais remotas do continente.

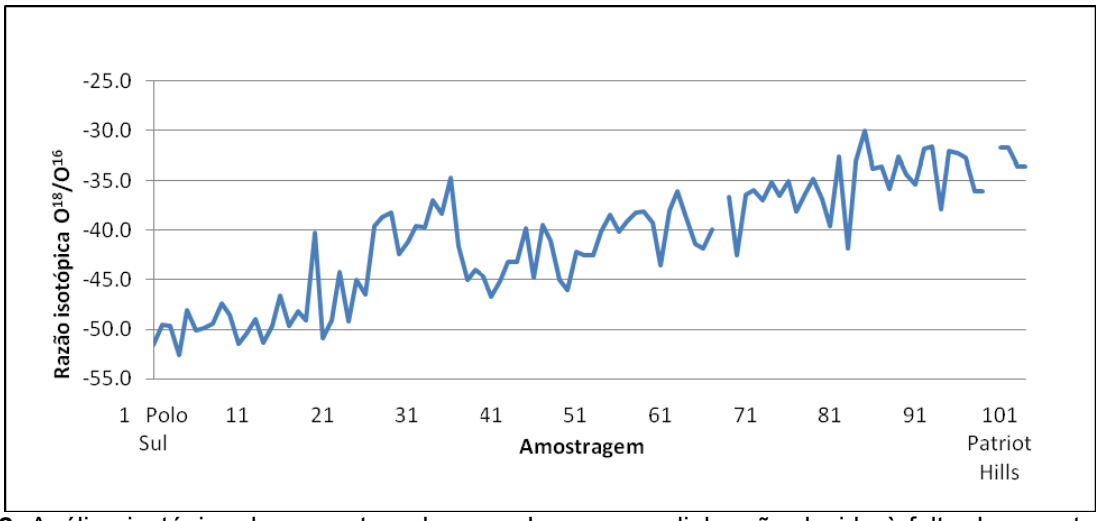


Figura 3. Análise isotópica das amostras de neve. Lacunas na linha são devido à falta de amostras ou perda destas.

4. Referências

Dahe, Q.; Petit, J.R.; Jouzel, J.; Stievenard, M. 1994. Distribution of stable isotopes in surface snow along the route of the 1990 International Trans-Antarctica Expedition, **Journal of Glaciology**, v. 40, n. 134.

Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation, **Tellus**. v. 16, p. 436-467.

Masson-Delmotte, V.; Hou, S. ; Ekaykin, A. ; Jouzel, J. ; Aristarain, A. ; Bernardo, R.T. ; Bromwich, D. ; Cattani, O. ; Delmotte, M. ; Falourd, S. ; Frezzotti, M. ; Gallé, H. ; Genoni, L. ; Isaksson, E. ; Landais, A. ; Helsen, M.M. ; Hoffman, G. ;Lopez, J. ; Morgan, V. Motoyama, H. ; Noone, D. ; Oerter, H. ; Petit, J.R. ; Royer, A. ; Uemura, R. Schmidt, G.A. ; Schlosser, E. ; Simões, J.C. ; Steig, E.J. ; Stenni, B. ; Stievenard, M. ; Van Den Broeke, M.R. ; Van De Wal, R.S.W. ; Van De Berg, W.J. ; Vimeux, F. ; White, J.W.C. 2008. A review of antarctic surface snow isotopic composition : Observatios, atmospheric circulation and isotopic modeling. **Journal of Climate**. v. 21, p. 3359–3387.

Osterberg, E. C.; Handley, M.J.; Sneed, S.; Mayewsky, P. A.; Kreutz, K. 2006. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. **Environmental Science & Technology.** v.40, p. 3355-3361.

Petit, J. R.; Jouzel, J.; Raynaud, D.; Barkov, N. I.; Barnola, J. M. ; Basile, I.; Bender, M. ; Chappellaz, J.; Davisk, M.; Delaygue, G.; Delmotte, M.; Kotlyakov, V.M.; Legrand, M.; Lipenkov, V.Y.; Lorius, C.; Pe´ pin, L.; Ritz, C.; Saltzmank E. & Stievenard, M. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature.** v.399, p. 429-436.

Análise de um testemunho de gelo por cromatografia iônica: resultados preliminares

Magdalena de Mello MARQUES, Maria do Carmo Ruaro PERALBA, Jefferson Cardia SIMÕES, Ronaldo Torma BERNARDO

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Centro Polar e Climático – CPC/UFRGS, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia da Criosfera – INCT - magdalena.marques@gmail.com, mcarmo@iq.ufrgs.br, jefferson.simoes@ufrgs.br, rtbernardo12@gmail.com

Resumo
Este trabalho apresenta resultados preliminares das análises químicas em um testemunho de gelo antártico pela técnica de cromatografia iônica. Foi escolhido o testemunho de gelo denominado IC3 (85°59'S, 81°35'W), de 43,48 m de profundidade, coletado pela equipe do Professor Jefferson C Simões, durante a travessia Chileno-Brasileira da Antártica ocorrida no verão de 2004/2005, entre o Pólo Sul Geográfico (90°S) e a estação chilena Parodi (80°18'S, 81°23W). As amostras correspondentes a uma fração de 7 m de profundidade do testemunho apresentam os seguintes valores médios para as concentrações: 10,79 µg L^{-1} (Cl^-) ; 0,73 µg L^{-1} (NO_3^-) ; 1,72 µg L^{-1} (SO_4^{2-}); 3,73 µg L^{-1} MSA (metano sulfonato, $CH_3SO_3^-$); 12,18 µg L^{-1} (Na^+); 32,95 µg L^{-1} (K^+); 83,63 µg L^{-1} (Mg^{2+}) e 55,62 µg L^{-1} (Ca^{2+}). O perfil da variação das concentrações dos íons Na^+ e Cl^- com a profundidade revela que ambos seguem a mesma tendência, demonstrando sazonalidade. A fonte de sódio e cloreto a partir de sal marinho pode ser visualizada em um gráfico de correlação entre estes íons, onde, para uma contribuição exclusivamente marinha, o valor esperado para coeficiente angular da reta é de 1,80. Neste trabalho, o valor de 1,99 evidencia que existem outras fontes de cloreto além de sal marinho.
Palavras-chave: testemunho de gelo, cromatografia, glacioquímica

Abstract
This paper presents preliminary results of ionic chromatography measurements of an Antarctic ice core, called IC3 (85°59'S, 81°35'W), collected by Jefferson C Simões and his research team, during a Chilean-Brazilian traverse of Antarctica in the summer of 2004/2005, from the Geographic South Pole (90°S) to the Parodi Chilean Station (80°18'S, 81°23'W). Mean ionic concentrations in the upper 7 m of the core are: 10,79 µg L^{-1} (Cl^-); 0,73 µg L^{-1} (NO_3^-) ; 1,72 µg L^{-1} (SO_4^{2-}), 3,73 µg L^{-1} (MSA, methanesulfonate, $CH_3SO_3^-$); 12,18 µg L^{-1} (Na^+); 32,95 µg L^{-1} (K^+); 83,63 µg L^{-1} (Mg^{2+}) e 55,62 µg L^{-1} (Ca^{2+}). The concentration graph of Na^+ and Cl^- with depth reveal that both ions follow the same trend, showing seasonality. The source of sodium and chloride from sea salt can be viewed on a correlation graph between these ions, where, for a exclusively marine contribution, the expected value for the slope is 1.80. In this work, the 1.99 slope shows that there other chloride sources beyond sea salt.
Keywords: ice core, ion chromatography, Glaciochemistry

1. Introdução

As atividades humanas já modificaram a composição química natural da atmosfera até mesmo nas regiões mais remotas do planeta. O estudo dos parâmetros químicos carreados pela neve a partir da atmosfera, e acumulados nas camadas de neve e gelo polares ao longo dos últimos milhares de anos, fornece uma ferramenta única para a obtenção de informações sobre a composição química da atmosfera pré-industrial e sua variabilidade natural no passado. (1)

O Brasil participa desde o início do século na *International Trans-Antarctic Scientific Expedition* (ITASE), projeto internacional iniciado em 1990 e com a participação de 22 países. Tal projeto tem como principal objetivo investigar como o ambiente atmosférico moderno está representado nas camadas superficiais do manto de gelo antártico, determinando tanto a variação espacial quanto temporal de vários parâmetros químicos. As ações estão centradas na coleta de amostras que representem os últimos 200 anos, obtidas a partir de testemunhos de gelo espaçados em 100 km. O período de tempo foi escolhido devido à facilidade de recuperar testemunhos de gelo rasos, permitindo desenvolver um estudo espacialmente significativo. Além disso, também compreende o início da maior influência antrópica sobre a composição da atmosfera e o final de uma Pequena Idade de Gelo. (2)

A análise das espécies químicas iônicas é ferramenta essencial para os estudos do ITASE (incluindo a variabilidade paleoclimática registrada nos testemunhos de gelo). Os íons maiores de interesse incluem: Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, MSA, Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}. A obtenção de registros de alta resolução desses íons a partir de testemunhos de gelo apresenta inúmeros desafios, incluindo baixas concentrações (na ordem de $\mu g.L^{-1}$), volumes de amostras limitados, procedimentos de preparação limpa e processamento de um número muito grande de amostras. (3)

2. Materiais e métodos

Foi utilizado para este trabalho o testemunho de gelo IC3 (85°59'S, 81°35'W), de 43,48 m de profundidade, coletado por J.C.Simões durante a travessia Chileno-Brasileira da Antártica ocorrida no verão de 2004/2005, entre o Pólo Sul geográfico (90°S) e a estação chilena Parodi (80°10'S, 81°26'W). A temperatura no sítio de perfuração (- 36°C), foi determinada pela medição da temperatura do pacote de neve a 12 m de profundidade.

A amostragem do testemunho foi realizada segundo o sistema de derretimento contínuo desenvolvido por pesquisadores do Climate Change Institute (Universidade do Maine, EUA). Este sistema automatizado permite obter simultaneamente amostras para análises geoquímicas, incluindo a determinação de elementos traço por espectrometria de massa com Plasma Acoplado (ICP-MS), do conteúdo iônico por Cromatografia lônica (IC) e determinação de isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio por Espectrometria de Massa de proporção isotópica (IR-MS). (4) As amostras foram preparadas e analisadas no Laboratório do Climate Change Institute da Universidade do Maine, nos Estados Unidos, utilizando um cromatógrafo Dionex DX-500, com detector de condutividade CD-20, amostrador automático (Gilson, 215- Liquid Handler, EUA), loop de injeção de 500 µL, sistema de pressurização dos frascos de água deionizada e de eluente com gás He e software Chromeleon 6.8 (Dionex) para aquisição de dados e controle do equipamento. Para

a análise de ânions foi utilizado gerador de eluente KOH, coluna de guarda AG-11, coluna analítica AS-11 e supressora ASRS-300 (4 mm) enquanto que para análise de cátions, foi usado o eluente metano sulfonato a 20 mM (Fluka), coluna analítica CS-12A e supressora CSRS-300 (4 mm). O fluxo do eluente foi de 1mL.min^{-1}.

3. Resultados e discussão

Os resultados apresentados são referentes aos primeiros 7 m de profundidade do testemunho IC3 (43,48 m).

Na tabela 1, estão os valores mínimos, máximos, médias e desvio padrão em µg L^{-1} (ppb), determinados para os íons analisados.

Tabela 1: Valores mínimos, máximos, média e desvio padrão das concentrações em µg L^{-1} (ppb) determinados para os íons Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, MSA, Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}, para os primeiros 7m do testemunho.

Valores (ppb)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Mínimo	0,15	0,29	0,04	0,99	3,30	5,92	32,01	19,22
Máximo	43,28	20,23	9,44	123,14	50,31	123,38	201,17	178,72
Média	10,79	0,73	1,72	3,73	12,18	32,95	83,63	55,62
Desvio padrão	9,69	1,94	1,68	9,23	6,46	21,45	26,10	31,24

A figura 1, apresenta o perfil das variações nas concentrações dos íons Na^+ e Cl^-. Pode-se perceber que os íons seguem a mesma tendência demonstrando sazonalidade e indicando que há forte contribuição do sal marinho na origem desses íons.

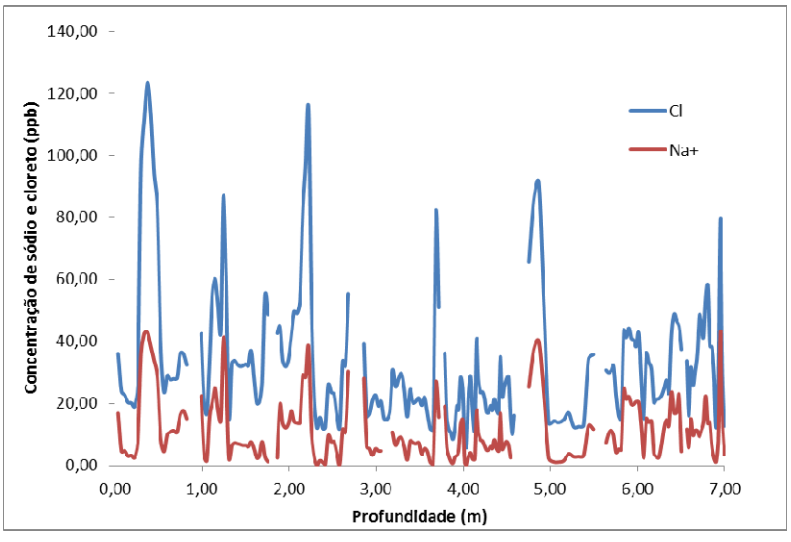


Figura 1: Perfil das concentrações dos íons sódio e cloreto nos primeiros 7m do testemunho de gelo IC3.

A fonte de sódio e cloreto a partir de sal marinho pode ser visualizada a partir de um gráfico de correlação entre estes íons, conforme apresentado na Figura 2.

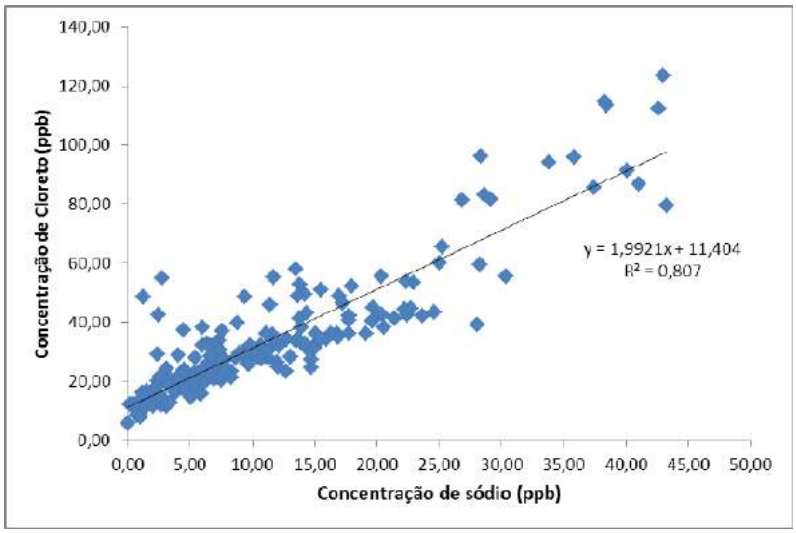


Figura 2: Correlação dos íons sódio e cloreto nos primeiros 7m do testemunho de gelo IC3.

Segundo a Figura 2 o coeficiente angular da reta de correlação entre os íons Cl^- e Na^+ é 1,99. Para uma contribuição exclusivamente marinha, nas regiões costeiras, o esperado seria de 1,80 [5].

Conclusão

Considerando que o local da perfuração está em uma região no interior da Antártica, este valor demonstra que existem contribuições de Cl^- além do sal marinho. O sal marinho, fonte preponderante encontrada a partir dos resultados obtidos neste trabalho, contribui com 85% das impurezas encontradas no gelo de regiões costeiras da Antártica. A contribuição adicional de Cl^- pode ser proveniente de HCl antropogênico ou gerado através de conversão gás-partícula[6] (HCl gasoso pode ser gerado principalmente de reações ácido-base entre NaCl e HNO_3 ou H_2SO_4 em partículas de aerossol ou diretamente na superfície da neve). [7]

Referências bibliográficas:

1. Legrand, Michel e Mayewski, Paul. Glaciochemistry of polar ice cores: A review. Reviews of Geophysics, 1997, Vol. 35, pp. 219 -243.
2. Bernardo, Ronaldo T. e Simões, Jefferson C. Glacioquímica e a contribuição brasileira ao ITASE (International Trans-Antarctic Scientific Expedition). A pesquisa sul-riograndense na antártica, 2006, pp. 10-11.
3. Curran, Mark A.J. e Palmer, Anne S. Suppressed ion chromatography methods for the routine determination of ultra low level anions and cations in ice cores. Journal of Chromatogrraphy A, 2001, Vol. 919, pp. 107–113.
4. Hammes, Daiane Flora e Simões, Jefferson Cardia. Análise geoquímica de um dos seis testemunhos de gelo provenientes da travessia chileno-brasileira da Antártica – resultados preliminares. XVII SBPA, Centro de Pesquisas Antárticas - USP, São Paulo ,2009, pp. 37-38.
5. N. Bertler, P and others, Snow chemistry across Antarctica. Annals of Glaciology, 2005, Vol. 41, pp. 167-178.
6. Bernardo, Ronaldo Torma. Conteúdo aniônico da neve e do gelo da Ilha Rei George, Antártica. UFRGS, 1999, Dissertação de mestrado.
7. Benassai, Silvia and others. Sea spray deposition in Antarctic coastal and plateau areas from ITASE traverses. Annals of Glaciology, 2005, Vol. 41, pp. 32-40.

Primeiro registro de COV para a atmosfera do Platô Detroit, Península Antártica

Alexandre S. ALENCAR[1], Sergio M. CORRÊA[1], Heitor EVANGELISTA[1], Jefferson C. SIMÕES[2], Ricardo JAÑA[3], Andrey V. KURBATOV[4], Paul A. MAYEWSKI[4]

1- Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) - alencar@uerj.br; sergio@air.pro.br, evangelista.uerj@gmail.com; 2- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)- jefferson.simoes@ufrgs.br; 3- Instituto Antártico Chileno (INACH) - rjana@inach.cl; 4- Universidade de Maine (UMaine) - akurbatov@maine.edu, paul.mayewski@maine.edu.

Resumo
Como parte do projeto CASA, medidas de COV foram realizadas no Platô Detroit – Península Antártica, durante o verão austral de 2007. Amostras atmosféricas foram coletadas usando 8 canisters de 1,8L, que foram analisados usando sistema de cromatografia gasosa/espectrometria de massas. Dados meteorológicos locais foram obtidos por uma estação meteorológica instalada na área de trabalho e reanálises atmosféricas baseadas em HYSPLIT foram usadas para melhor entender o transporte atmosférico regional. Foram identificados 18 COV de emissões biogênicas e antropogênicas (alcanos, cicloalcanos, haloalcanos, ácidos orgânicos, cetonas, álcoois, éteres e aromáticos). Com base nas reanálises atmoféricas, uma possível área-fonte para os COV identificados no Platô Detroit é proposta.
Palavras-chave: COV, transporte atmosférico, emissões antropogênicas, Península Antártica.

Abstract
As part of CASA project, measurements of VOC were performed at Detroit Plateau - Antarctic Peninsula, during 2007 austral summer. Air samples were collected using eight 1.8L canisters, which were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry system (GC/MS). Local meteorological data were obtained from an AWS installed in the campsite and HYSPLIT re-analyzes were used to better understand regional atmospheric transport. 18 VOC from biogenic and anthropogenic emission (alkanes, cycloalkanes, haloalkanes, free acids, ketones, alcohols, ethers and arenes) were positively identified. Based on the atmospheric re-analyzes, a possible area-source to the VOC identified at Detroit Plateau is proposed.
keywords: VOC, atmospheric transport, anthropogenic emissions, Antarctic Peninsula.

1. Introdução

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são caracterizados por sua baixa solubilidade em água e sua pressão de vapor é de pelo menos 10^2 kPa à 20° (Pagans et al., 2006), sendo originados de fontes biogênicas e antropogênicas. Em escala global, a presença de COV tem sido documentada principalmente em áreas urbanas (Ciccioli et al., 1993a), mas também em áreas remotas (Yokouchi et al., 1990). Na Antártica, COV foram identificados em amostras de sedimentos (Lenihan, 1992) e principalmente em amostras atmosféricas (Ciccioli et al., 1996). De acordo com Kloster et al. (2005), entre os principais COV presentes na região, o DMS apresenta significativa relevância. Medidas realizadas por Beyersdorf et al. (2006) no verão austral de 2005 (Nov-Dez), mostraram a importância troposférica dos COV originados de fontes marinhas. Análises de COV de 6 diferentes localidades próximas a baía Terra Nova, confirmaram que as fontes marinhas contribuem fortemente para os níveis de COV locais (Ciccioli et al., 1996). Estes autores ressaltaram a importância de estudos com COV na Antártica, pois: (1) encontra-se livre de fontes

(significativas); (2) sua localização geográfica, dificulta o transporte de COV caracterizados por um tempo de vida curto na atmosfera. A Península Antártica merece atenção especial, uma vez que, está região é uma das três do planeta que apresentaram um significativo aumento de temperatura do ar ao longo das últimas 5 décadas (IPCC, 2007). Este aquecimento tem sido documentado por diversos autores (Vaughan et al., 2003, Ferron et al., 2004, Cook et al., 2005). Neste contexto, como parte do projeto *Climate of Antarctica and South America* (*CASA*), uma expedição foi realizada no Platô Detroit e um dos objetivos desta foi estudar a composição de COV nesta localidade.

2. Área de trabalho

As amostras atmosféricas foram coletadas durante o verão austral de 2007 (Nov-Dez) no Platô Detroit (64°05'S, 59°38°W; 1937 m a.s.l.) localizado na Península Antártica (fig. 1).

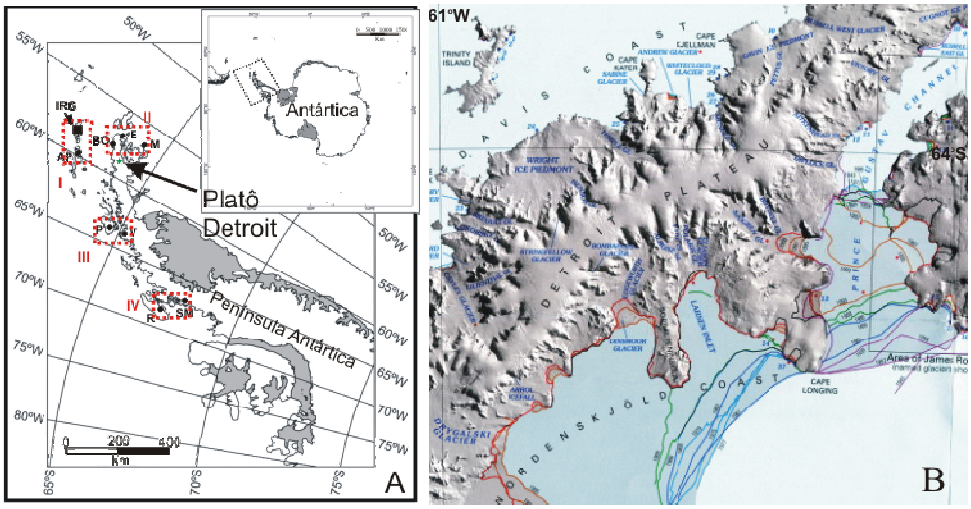


Fig. 1: (A) Mapa da Península Antártica mostrando a localização do Platô Detroit, e das potenciais áreas-fonte. (B) Imagem de satélite do Platô Detroit (USGS, escala 1:1.000.000).

3. Material e métodos

As amostras atmosféricas foram coletas utilizando 8 canisters de aço inoxidável (1,8L) eletropolidos e limpos através de um sistema que emprega ciclos de alto vácuo e umidificação a quente, deixando o canister em vácuo (XonTech modelo 960HC). Após a coleta os canisters foram mantidos a temperatura ambiente até o transporte para análise em laboratório. Durante a coleta, precauções foram tomadas para prevenir a contaminação de fonte local (gerador usado para a coleta do testemunho de gelo). Em laboratório, as análises foram realizadas utilizando cromatógrafo e fase gasosa Varian 3800 com detector de ionização na chama e de espectrometria de massas Saturn 2000, com uma coluna DB-1 de 60 m com espessura de filme de 1,0 µm e 0,32 mm de diâmetro. Para melhor entender o transporte atmosférico local/regional, dois bancos de dados meteorológicos foram utilizados: (1) *NOAA HYSPLIT Reanalysis/G-Backward trajectory*, (2) AWS instalada no Platô Detroit.

As 4 potenciais áreas-fontes para os COV de origem antropogênicas foram estabelecidas de acordo com a presença de estações ou bases em funcionamento na região da Península Antártica, de acordo com dados do COMNAP (2010).

4. Resultados e Discussão

Dados da AWS instalada no Platô Detroit mostraram temperatura média de -10,4 ± 3,8^{o}C, e pressão atmosférica de 770 ± 10 hPa. Foram positivamente identificados 18 COV, com número de átomos de carbono > 3, agrupados em 8 classes: cicloalcanos (28%), alcanos (22%), aromáticos (17%), álcoois (11%), éteres (6%), haloalcanos (6%), cetonas (6%) e ácidos orgânicos (6%). O número total de COV identificados neste estudo pode ser considerado alto quando comparado aos resultados de Ciccioli et al. (1996), que identificou 76 COV em 6 localidades próximas à estação Antártica italiana na região do Mar de Ross (74°-75°S, 162°-165°E; 1650 m a.s.l.). Entre os COV identificados no Platô Detroit, 67% (cicloalcanos, alcanos e alcenos) são atribuídos a fontes antropogênicas. O diclorometano (2,42 m ug^{-3}) apresentou a maior concentração entre os analisados, sendo sua ocorrência predominantemente relacionada à emissões antropogênicas. Em estudo realizado no Monte Everest, Ciccioli et al. (1993b) destacaram a importância do transporte significativo de poluentes antrópicos para áreas remotas. As análises do transporte atmosférico regional através do uso do *HYSPLIT* indicaram a área I, onde encontra-se localizada Ilha Rei George, como principal área-fonte responsável pela emissão dos COV identificados no Platô Detroit durante o período analisado. Nesta ilha encontram-se localizadas 10 estações de pesquisa que podem contribuir para emissões de COV de origem antrópica para a atmosfera local.

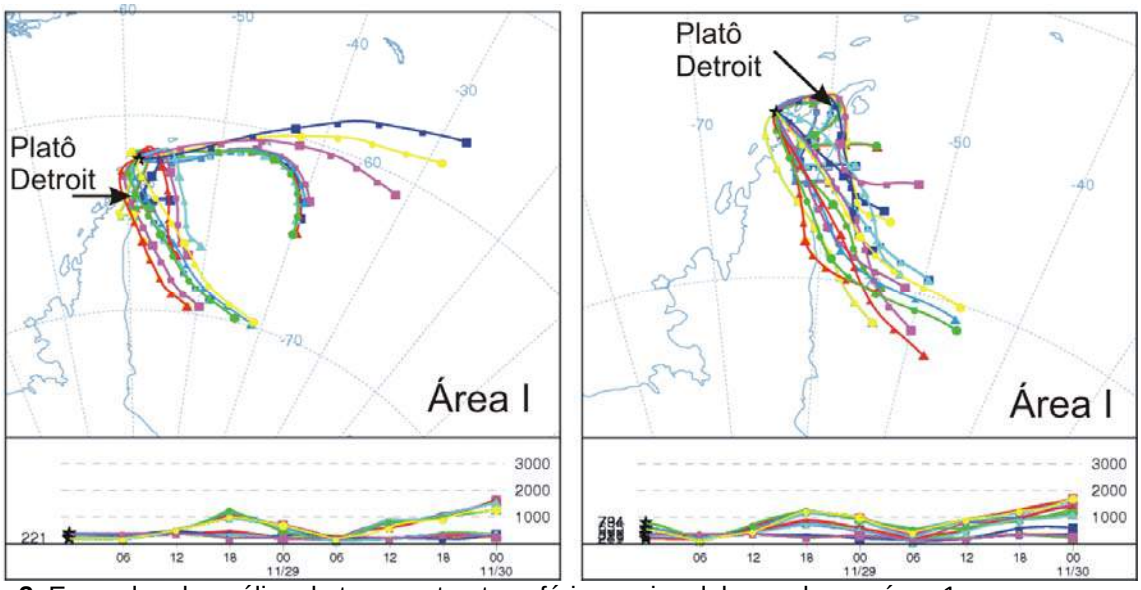


Fig. 2: Exemplos de análise do transporte atmosférico regional, baseados na área 1.

Dando continuidade ao presente estudo, no verão austral 2011 (Fev-Mar) foram realizadas 18 amostragens atmosféricas com canisters em diversas localidades da Ilha Rei George. O resultado destas análises será utilizado para melhor compreensão dos processos de emissão e transporte de COV, principalmente os de origem antrópica, na região. Para estes canisters, além das análises de COV serão também analisados os principais gases do efeito estufa.

Agradecimentos
A NOAA Air Resources Laboratory (ARL) por permissão de uso do HYSPLIT *transport and dispersion model*. Ao CNPq (Projeto 55.0353/02-0) e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

Beyersdorf, A., Meinardi, S., Rowland, F.S., Blake, D. 2006. VOC distributions over Antarctica and at the South Pole during ANTCI 2005. EOS Trans. American Geophysical Union 87(52), Fall Meet. Suppl., Abstract #A31C-0917.

Ciccioli, P., E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Cecinato. 1993a. Ubiquitous occurrence of semivolatile carbonyl-compounds in tropospheric samples and their possible sources. Atmospheric Environment Part A - General Topics, 27A (12): 1891-190.

Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Cecinato, A.; Sparapani, R. 1993b. Identification and determination of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds in forest areas of Northern and Southern Europe and a remote site of the Himalaya region by high-resolution gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography, 643: 55-69.

Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E. Frattoni, M., Bruner, F., Maione, M. 1996. Occurrence of oxygenated Volatile Organic Compounds (VOC) in Antarctica. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *62* (3): 245-253, DOI: 10.1080/03067319608028137.

COMNAP, 2010 - Council of Managers of National Antarctic Programs Website - https://www.comnap.aq/ - Acesso em 17 de Junho de 2010.

Cook, A.J., Fox, A.J., Vaughan, D.G., Ferrigno, J.G. 2005. Retreating Glacier Fronts on the Antarctic Peninsula over the Past Half-Century. *Science, 308*: p. 541-544.

Ferron, F.A., Simões, J.C., Aquino, F.E., Setzer, A. 2004. Air temperature time series for King George Island, Antarctica*. Pesquisa Antártica Brasileira, 4*: p. 155-169.

IPCC WGI. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Summary for policymakers - Paris - February: 21 p.

Kloster, S., Feichter, J., Maier-Reimer, E., Six, K.D., Stier, P., Wetzel, P. 2005. DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system – a global model study. *Biogeosciences Discussions*, *2*: 1067-1126

Lenihan, H.S. 1992. Benthic marine pollution around McMurdo Station, Antarctica: A summary of findings. Marine Pollution Bulletin, 25 (9-12): 318-323, doi: 10.1016/0025-326X(92)90689-4.

Pagans, E., Font, X., Sánchez, A. 2006. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: Abatement by biofiltration. *Journal of Hazardous Materials, 131* (1-3): 179-186.

Vaughan, D.G., Marshall, G.J., Connolley, W.M., Parkinson, C., Mulvaney, R., Hodgson, D.A., King, J.C., Pudsey, C.L.J., Turner, J. 2003. Recent rapid regional climate warming on the Antarctic Peninsula. Climatic Change, 60: 243-274.

Yokouchi, Y., H. Mukai, K. Nakajima and Y. Ambe. 1990. Semivolatile aldehydes as predominant organic gases in remote areas. Atmospheric Environment Part A - General Topics, 24 (2): 439-442.

ESTUDO PRELIMINAR DA ACUMULAÇÃO DE ^{203}Hg POR *Ulva compressa*

Clarissa L. de ARAUJO[1]; Michelle Marchezan Farias de MESQUITA[2]; Sambasiva R. PATCHINEELAM[3], Wilson Thadeu V. MACHADO[4]; Marcos Antônio dos S. FERNANDEZ[5]; Jean Remy D. GUIMARÃES[6]

1- Universidade Federal Fluminense (UFF) - liptakcla@hotmail.com; 2- Faculdades Integradas Maria Thereza (FAMATH)- michelle.marchezan@gmail.com; 3- Universidade Federal Fluminense (UFF)- sam_pat_br@yahoo.com; 4- Universidade Federal Fluminense (UFF)- wmachado@geoq.uff.br; 5- Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)- hallfz@terra.com.br; 6- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)- jeanrdg@biof.ufrj.br

Resumo
Estudos experimentais utilizando radioisótopos em condições controlados são importantes ferramentas para uma melhor compreensão da dinâmica de incorporação biológica de metais por organismos, como macroalgas. Como contribuição para o conhecimento sobre o uso destes organismos para fins de biomonitoramento da contaminação por Hg, foi empregado para um primeiro estudo de caso no Brasil o radiotraçador ^{203}Hg em experimentos laboratoriais com a clorófita *Ulva compressa*, coletada na Lagoa Rodrigo de Freitas. Os experimentos iniciais mostram a rápida acumulação do ^{203}Hg nos tecidos da alga, que chega a atingir valores duas ordens de grandeza superiores aos obtidos na água e um fator de concentração superior a 15000 após 6 dias de exposição.
Palavras-chave: radiotraçador, mercúrio, Ulva, Lagoa Rodrigo de Freitas.

Abstract
Experimental studies using radioisotopes in controlled conditions are important tools for better understanding the dynamics of incorporation of metals by biological organisms such as macroalgae. As a contribution to knowledge about the use of these organisms for biomonitoring of Hg contamination, was employed for a first case study in Brazil the ^{203}Hg radiotracer in laboratory experiments with the chlorophyte *Ulva compressa,* collected in Rodrigo de Freitas lagoon. Initial experiments show the rapid accumulation of ^{203}Hg in the tissues of the algae, which reaches values two orders of magnitude higher than those obtained in water and a concentration factor of more than 15,000 after 6 days of exposure.
Keywords: radiotracer, mercury, Ulva, Rodrigo de Freitas Lake

1- Introdução

Nas últimas décadas tem sido evidenciado um grande interesse pela utilização de diferentes organismos costeiros para a avaliação da qualidade ambiental, considerando-se que a acumulação de contaminantes persistentes (como metais-traço) nos tecidos biológicos é um reflexo da biodisponibilidade do contaminante no meio e do tempo durante o qual o organismo esteve exposto a este contaminante (Rainbow, 1995; Silva et al., 2006).

Para uma melhor compreensão da dinâmica de incorporação biológica de metais, o uso de experimentos controlados utilizando radioisótopos dos elementos de interesse é extremamente promissor, como já realizado com macroalgas de áreas temperadas, como os litorais da França (Warnau et al.,1996) e da Holanda (Boisson et al., 1997), sendo mais rara a sua utilização com organismos de áreas tropicais, como Nova Caledonia (Hédouin et al.,

2008; Metian et al., 2008). Embora o uso de macroalgas para biomonitoramento da contaminação venha sendo empregado na costa brasileira (Wallner et al., 1986; Carvalho et al., 1991; Lacerda et al., 1992; Amado Filho et al., 1999, 2008), a realização de estudos experimentais da dinâmica de incorporação de metais em condições controladas são extremamente escassos no Brasil, estejam estes metais em formas estáveis (Amado Filho et al., 1999) ou em forma de radioisótopos (Guimarães & Penna Franca, 1985; Karez et al., 1994).

Apesar de existir uma quantidade substancial de informação sobre a incorporação de mercúrio (Hg) por microalgas costeiras (por exemplo, Mason et al., 1996; Kim et al., 2008), destaca-se a falta de informação sobre a cinética de incorporação Hg por macroalgas costeiras. Portanto, este trabalho tem como objetivos empregar o radiotraçador ^{203}Hg em experimentos laboratoriais para caracterizar a cinética de incorporação de Hg por ***Ulva compressa***.

2- Materiais e Métodos

Amostras da macroalga foram coletadas em dois pontos georeferenciados nas margens da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ). Após a limpeza para retirada de epífitas e outros organismos associados, as algas foram transplantadas para beckers de vidro de 1L contendo água marinha artificial de salinidade 7 psu, mantidos sob fluxo constante de ar e com fotoperíodo de 12h de iluminação. Após um período de aclimatação, as algas foram secas com papel absorvente, pesadas ainda úmidas e distribuídas em 15 saquinhos de náilon, que foram posteriormente depositados em beckers de vidro de 1L contendo água marinha artificial de salinidade 7 psu, colocados dentro de dessecadores, mantidos sob fluxo constante de ar e conectados por meio de mangueiras a borbulhadores de vidro contendo solução acida de permanganato de potássio a 0,5 % para coleta de formas voláteis de mercúrio (Hg). A circulação de ar pelo sistema foi assegurada pelo funcionamento de bombas aeradoras.

Para atingir o total 600.000 dpm no sistema foi utilizado o padrão de $^{203}HgCl_2$ fornecido pela Eckert-Ziegler, EUA.

Em diferentes intervalos de tempo durante o processo de exposição, as algas foram coletadas, lavadas e radioanalisadas para determinar a assimilação do radiotraçador, sendo depois devolvidas ao seu respectivo béquer. Ao final do experimento foram radioanalisados também as redes de náilon utilizadas para separação do material biológico, filtros de 0,45 µm utilizados para filtragem da água e amostras de hidroxilamina e da solução de permanganato de potássio utilizadas.

A cinética de assimilação do radionuclídeo ao longo do tempo será expressa através do fator de concentração (CF), que é obtido pela razão entre a atividade do radiotraçador nos organismos e a atividade do radiotraçador na água filtrada em membrana de 0,45 µm.

3- Resultados e Discussão

A variação média da atividade de ^{203}Hg nas algas e na água em função do tempo, representada nas figura 1 e 2 e o fator de concentração médio (CF) obtido em ***Ulva compressa*** que atinge valores superiores a 22000 no sexto dia do experimento, indicam acumulação do radiotraçador nos tecidos da clorófita, chegando esta a atingir valores duas ordens de grandeza superiores aos obtidos na água total (dissolvido + particulado).

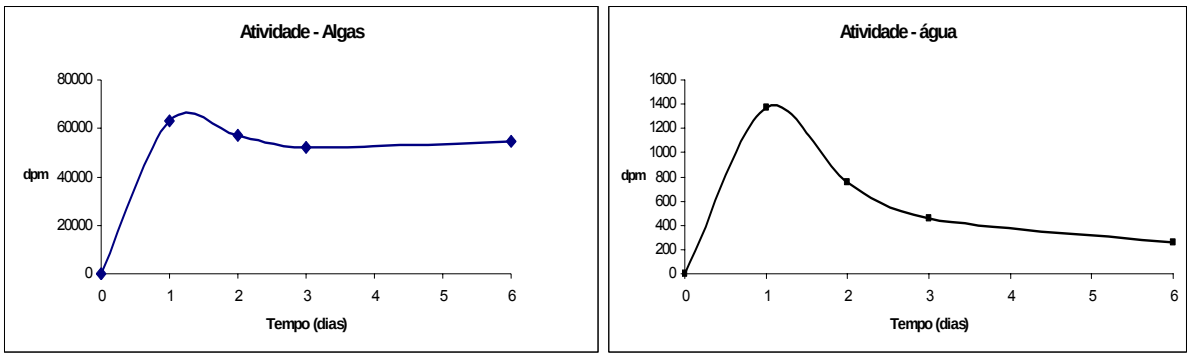


Figura 1 e 2: Variação atividade em ***Ulva compressa*** (n=15) e em 20 ml de água (n=3)

Já o percentual de distribuição do radiotraçador nas matrizes (alga, água e material particulado) e reagentes utilizados no experimento mostrada na figura 2, confirma a tendência de elevada adsorção do radiotraçador as algas.

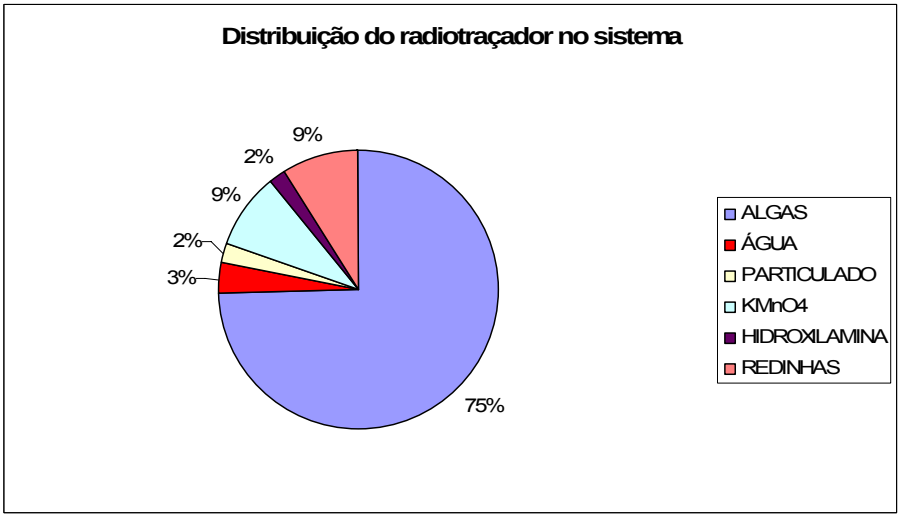


Figura 2: Percentual de distribuição do radiotraçador no sistema

4- Conclusão

Os experimentos iniciais com clorófita ***Ulva compressa*** mostram a rápida habilidade da alga para acumular o radionuclídeo ^{203}Hg. Entretanto como este é o primeiro estudo de caso do Brasil com macroalgas e o radiotraçador, novos experimentos com diferentes condições físico-químicas devem ser conduzidos a fim de caracterizar a dinâmica de incorporação biológica do metal pela algas.

5- Referências Bibliográficas

AMADO FILHO, G.M.; ANDRADE, L.R.; KAREZ, C.S.; FARINA, M.; PFEIFFER W.C.. Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd at Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. Marine Environmental Research, 48: 213-224, 1999.

AMADO FILHO, G.M.; SALGADO, L.T; REBELO, M.F.; REZENDE,C.E.; KAREZ, C.S. & PFEIFFER, W.C. Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. Braz. J. Biol., 68(1): 95-100, 2008.

BOISSON, F.; HUTCHIN, D.A.; FOWLER, S.W.; FISHER, N.S.; TEYSSIE,J.L. Influence of Temperature on the Accumulation ad Retention of 11 Radionuclides by Marine Alga Fucus vesiculosus (L.). Marine Pollution Bulletin. 35, 7-12, (312-321), 1997.

CARVALHO, C. E. V., LACERDA, L. D.; GOMES, M. P. Heavy metal contamination of the marine biota along the Rio de Janeiro Coast, SE Brazil', Water, Air, and Soil Pollut. 57/58, 645−653, 1991.

GUIMARÃES, J. R. D.; PENNA-FRANCA, E. ^{137}Cs, ^{60}Co And ^{125}i Bioaccumulation by seaweeds from the Angra dos Reis nuclear power plant region, Marine Environmental Research 16, 77-93, 1985.

HÉDOUIN, L.; BUSTAMANTE, P.; FICHEZ, R.; WARNAU, M. The tropical brown alga Lobophora variegata as a bioindicator of mining contamination in the New Caledonia lagoon: A field transplantation study. Marine Environmental Research 66, 438–444, 2008.

KAREZ, C. S.; MAGALHAES, V. F.; PFEIFFER, W. C. Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil. Environmental Pollution 83 (3),351-356, 1994.

KIM, E.; MASON, R.P.; BERGERON, C.M. A modeling study on methylmercury bioaccumulation and its controlling factors. Ecological modelling 218, 267–289, 2008.

LACERDA, L. D.; FERNADEZ, M.A.; CALAZANS, C.F.; TANIZAKI, K.F. Bioavailability of heavy-metals in sediments of 2 coastal lagoons in Rio de Janeiro, Brazil. Hydrobiologia 228(1): 65-70, 1992.

MASON, R.P.; REINFELDER, J.R., MOREL, F.M.M. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. Environmental Science and Technology 30, 1835-1845, 1996.

METIAN, M.; WARNAUA,M.; COSSONC, R.P.; OBERHÄNSLIA, F.; BUSTAMANTE, P. Bioaccumulation and detoxification processes of Hg in the king scallop Pecten maximus: Field and laboratory investigations. Aquatic Toxicology 90, 204–213, 2008.

RAINBOW, P.S. Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment. Marine Pollution Bulletin, Vol. 31(4-12), 183-192, 1995.

SILVA, C.A.R., SMITH, B.D., RAINBOW, P.S. Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil). Marine Environmental Research 61, 439–455, 2006.

WALLNER, M.; SEELIGER, U.; SILVA, R.L. Monitoramento de metais pesados Cu, Zn, Cd e Pb no Canal de Santa Cruz, utilizando a macroalga Enteromorpha sp. Ciência e Cultura 38 (11), 1884-1889, 1986.

WARNAU, M.; FOWLER, S.W.; TEYSSIÉ, J.L. Biokinetics of Selected Heavy Metals and radionuclides in Two Marine macrophytes: the Seagrass Posidonia oceanica and the Alga Caulerpa taxifolia. Marine Environmental Research, vol.41 (4), 343-362, 1996.

Pesquisas Ecológicas de Longa Duração (PELD) – Guanabara: Perfilagem de fatores físicos, físico-químicos e químicos em três estações na Baia de Guanabara

Giselle Parno GUIMARÃES[1a], Camila Negrão SIGNORI[1b], Bruno Cavalcante REGO[1c], Márcio M. B. TENÓRIO[2a], Ricardo C. G. POLLERY[1d], Denise R. TENENBAUM[2b], Alex E. PRAST[1e]

1- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - Laboratório de Biogeoquímica/Departamento de Ecologia, Instituto de Biologia – CCS – [a]gisaparno@gmail.com, [b]camisignori@hotmail.com, [c]slaryon@gmail.com, [d]pollery@hotmail.com, [e]aeprast@biologia.ufrj.br 2- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - Laboratório de Fitoplâncton Marinho/Departamento de Ecologia, Instituto de Biologia – CCS – [a]marcio.tenorio@biologia.ufrj.br, [b] deniser@biologia.ufrj.br.

Resumo
A Baía de Guanabara é caracterizada como um ecossistema estuarino e eutrofizado em função de ações antrópicas. A Baía recebe esgoto *in natura*, rejeitos industriais, diversos compostos carreados ao longo de sua bacia de drenagem e compostos em suspensão no ar. Esse estudo faz parte do Programa de *Pesquisas Ecológicas de Longa Duração* (PELD-GUANABARA) que busca contribuir para entender melhor a estrutura e os processos que regulam esse ecossistema em curto, médio e longo prazo. Durante a maré vazante de sizígia, foram coletadas amostras de água em 3 estações de monitoramento a cada 2 metros de profundidade. Foram medidos temperatura, salinidade e pH *in situ*, oxigênio dissolvido, carbono orgânico dissolvido, óxido nitroso, clorofila-a e nutrientes inorgânicos em laboratório. Foi observado um gradiente vertical, com águas mais salinas e frias no fundo, e um gradiente horizontal, com diminuição da salinidade e aumento da temperatura em direção ao interior. As concentrações de nutrientes, clorofila-a e oxigênio revelaram um aumento em direção ao interior da Baía, apresentando seus máximos no ponto C. A produção fitoplanctônica esteve fortemente relacionada ao fosfato, interferindo nos valores de pH, OD e COD.
Palavras-chave: nutrientes, carbono orgânico dissolvido, óxido nitroso, clorofila, oxigênio dissolvido

Abstract
The Guanabara Bay is an estuarine and eutrophic ecosystem due to anthropic actions. The Bay receives sewage *in natura*, industrial wastes, various compounds carried along its drainage basin and compounds in suspension in the air. This study is part of the Program *Pesquisas Ecológicas de Longa Duração* [Long Term Ecological Researches] (PELD-GUANABARA) which aims to contribute for better understanding of the structure and processes that regulate this ecosystem in short, medium and long term. During the ebb tide syzygy samples of water were collected in 3 monitoring stations every 2 meters deep. Temperature, salinity and pH were measured *in situ*, dissolved oxygen, dissolved organic carbon, nitrous oxide, chlorophyll-a and inorganic nutrients in laboratory. A vertical gradient was observed with more saline and cold waters on bottom waters, and a horizontal gradient, with decrease of salinity and increase of temperature toward the interior. The concentrations of nutrients, chlorophyll-a and oxygen increased toward the interior of the Bay, presenting their maximum values at the point C. Production of phytoplankton was strongly related to the phosphate, interfering in the values of pH, OD and COD.
Keywords: nutrients, dissolved organic carbon, nitrous oxide, chlorophyll, dissolved oxygen

1. Introdução

A Baía de Guanabara é caracterizada como um ecossistema estuarino poluído e eutrofizado em função de ações antrópicas geradas, principalmente, a partir do desenvolvimento da região metropolitana após a década de 1950. Pode-se citar a falta de investimento em tratamento de esgoto e de efluentes industriais como fatores preponderantes para explicar a degradação atual da Baía. Por esse motivo, vários estudos vêm monitorando as variações de parâmetros físico-químicos nessas águas. Dentre esses

parâmetros estão: temperatura e salinidade, pH, oxigênio dissolvido (OD), clorofila-a, e nutrientes inorgânicos (nitrogênio amoniacal, nitrito e fosfato). Esse estudo faz parte do Programa de *Pesquisas Ecológicas de Longa Duração* (PELD-GUANABARA), financiado pelo MCT/CNPq, que busca contribuir para entender melhor a estrutura e os processos que regulam esse ecossistema, bem como avaliar as mudanças que ocorrerão em resposta ao compromisso Olímpico assumido e ao Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (PDBG) em curto, médio e longo prazo.

2. Área de estudo

A Baía de Guanabara se localiza no Estado do Rio de Janeiro (entre as longitudes 43°00' e 43°20' W, e as latitudes 22°40' e 23°05' S), possui 384 Km² de área e 328 Km² de espelho d'água. Sua bacia de drenagem tem cerca de 4000 Km² e fluxo médio mensal de rios de 100 ± 59 m^3s^{-1} (Kjerfve *et al.*, 1997). O canal central da baía possui orientação Norte-Sul, com profundidade média de 20 metros e maior influência marinha, em contraste com a porção norte (Kjerfve *et al.*, 1997). A profundidade média da Baia é de 7 metros e 80% de sua área tem menos de 10 metros de profundidade (Amador, 1997).

A Baía recebe esgoto *in natura*, rejeitos industriais, diversos compostos carreados ao longo de sua bacia de drenagem e compostos em suspensão no ar. Ao lado da Área de Proteção Ambiental (APA Guapimirim), localizada na região nordeste da Baía e 20 km, está sendo implantado o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) em uma área de 45 milhões de metros quadrados (começando a operar em 2015), que deve atrair mais de 720 novas empresas ligadas ao setor petrolífero para o estado.

3. Metodologia

Durante a maré vazante de sizígia, foram coletadas amostras de água com auxílio da Garrafa de Niskin em 3 estações de monitoramento a cada 2 metros de profundidade. A estação *A*, localizada próxima à ponte Rio-Niterói, no Canal Central, a estação *B,* próximo à praia da Engenhoca, e a estação *C,* ao norte da Ilha do Boqueirão, possuíam 18, 3 e 4 m de profundidade. A temperatura, salinidade e pH foram medidos *in situ*, enquanto que oxigênio dissolvido (OD), foi analisado pelo método de Winkler. Amostras para carbono orgânico dissolvido (COD), foram colocadas em frascos de vidro com tampa de silicone, conservados com ácido fosfórico e analisadas em um analisador elementar Sievers InnovOx (GE). O óxido nitroso (N_2O) foi determinado por *headspace* e analisado em um cromatógrafico a gás Varian CP3800 (Guimarães & de Mello, 2008). Para análise de clorofila a (Cla), alíquotas de água de 50 mL foram filtradas em filtros Whatman GF/F (47 mm), extraídas em acetona e a fluorescência, medida com espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse®, de acordo com

modificações do método de Neveux & Lantoine's (1993). Os nutrientes nitrito (NO_2^-), nitrogênio amoniacal (NH_x) e fosfato (PO_4^{-2}), foram analisados de acordo com Grasshoff *et al*. (1983).

4. Resultados e Discussão

Os valores mínimos e máximos, médias e desvio padrões das variáveis analisadas são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Estatística descritiva dos valores de temperatura, salinidade, pH, óxido nitroso, nutrientes, OD, Clorofila-a e carbono orgânico dissolvido encontrados em 3 pontos de monitoramento durante o mês de março de 2011.

	Temperatura (^oC)	Salinidade (ups)	pH	N_2O (nM)	NH_4^+ (µM)	NO_2^- (µM)	PO_4^{3-} (µM)	OD (mg L^{-1})	Cla (µg L^{-1})	COD (ppm)
Mínimo	21,8	29,2	7,9	4,88	0,73	0,57	1,83	5,44	4,00	1,73
Máximo	24,9	33,6	8,31	69,95	17,30	3,03	21,2	10,25	197,77	5,42
Média	22,9	32,12	8,00	26,90	6,43	1,22	4,78	6,50	38,52	2,92
Desvio-padrão	1,24	1,6	0,10	18,51	3,95	0,74	5,04	1,21	60,33	1,33

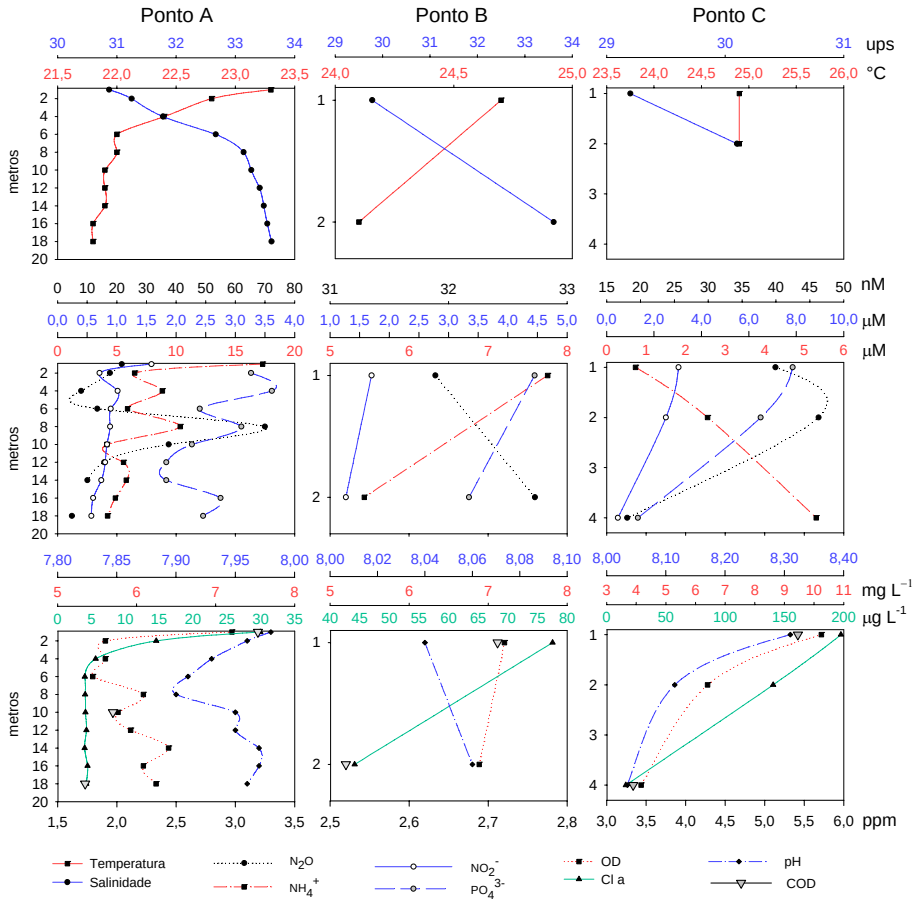


Figura 1. Perfil vertical dos valores de temperatura, salinidade, pH, óxido nitroso, nutrientes, OD, Clorofila-a e carbono orgânico dissolvido encontrados em 3 pontos de monitoramento durante o mês de março de 2011.

A temperatura e salinidade revelaram um gradiente vertical, com águas mais salinas e mais frias próximas ao fundo, e um gradiente horizontal, com diminuição da salinidade e

aumento da temperatura em direção ao interior (Figura 1). A Baía é considerada um estuário com cunha salina e/ou estuário de águas parcialmente misturadas pelo modelo de circulação das águas (Amador, 1997), o que indica a entrada de água salgada próxima ao fundo e uma saída de água misturada na superfície.

De uma maneira geral, as concentrações de nutrientes, clorofila e oxigênio revelaram um aumento em direção ao interior da Baía, apresentando seus máximos na estação *C*. Os nutrientes analisados (NO_2^- e PO_4^{-2}), excetuando o NH_x, foram marcados por esta dinâmica, revelando a influência de águas continentais através das correlações com temperatura (r>0,87) e salinidade (r<-0,82). O mesmo foi observado por Valentin *et al.*, (1999) e Guimarães (2009) para o fósforo. O NH_4^+ não apresentou um padrão semelhante entre as estações, contudo apresentou correlação com a clorofila-a (r=-0,65) e pH (r=-0,73), que pode estar relacionado ao consumo ou produção pelo fitoplâncton. A biomassa clorofiliana esteve diretamente relacionada à concentração de PO_4^{-2} (r=0,96), indicando este nutriente como indispensável à produção fitoplanctônica. A maior produção aumentou o pH (r=0,96) e promoveu a maior concentração de OD (r=0,84). O COD, também esteve relacionado à produção, revelando correlações superiores a 0,98 com as concentrações de clorofila, nutrientes e OD.

5. Conclusões

Para os fatores físicos, foram observados um gradiente vertical, com águas mais salinas e frias no fundo e um gradiente horizontal, com diminuição da salinidade e aumento da temperatura em direção ao interior. De uma maneira geral, as concentrações de nutrientes, clorofila-a e oxigênio revelaram um aumento em direção ao interior da Baía, apresentando seus máximos no ponto C. A produção fitoplanctônica esteve fortemente relacionada ao fosfato, interferindo nos valores de pH, OD e COD.

6. Referências

AMADOR, E.D.S. *Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos:* homem e natureza. Rio de Janeiro: edição do autor. 1997. 539 p.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING, K. *Methods of seawater analysis*, (2nd ed.) Verl. Chem., Weinheim, 1983, 419 p.

GUIMARÃES, G.P.; DE MELLO, W.Z. Fluxos de óxido nitroso na interface ar-mar na Baía de Guanabara. *Quimica Nova*, v. 31, n. 7, p.1613-1620. 2008

GUIMARÃES, GP. *Fluxos de Óxido Nitroso e Amônia na interface Ar-Água*. Tese de Doutorado, Geoquímica, UFF, 2009, 100p.

KJERFVE, B., C. H. A. RIBEIRO, et al. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, v. **17,** nº 13, p. 1609-1643, 1997.

NEVEUX, J. & LANTOINE, F. Spectrofluorometric assay of chlorophylls and phaeopigments using the least squares approximation technique. *Deep-Sea Research I*, v. 40, n. 9, p. 1747-1765, 1993

VALENTIN, J., D. TENENBAUM, ET AL. Caractéristiques hydrobiologiques de la baie de Guanabara (Rio de Janeiro, Brésil). *J. REC. OCÉANOGRAPHIQUE*, v.24, n. 1, 05-01-1998, p.33-41. 1999.

Crassostrea rhizophorae (Guilding, 1828) **em diferentes condições ambientais na Baía de Todos os Santos, Bahia.**

Tainã C.A. de MAMEDE[1], Catherine PROST[1], Joil J. CELINO[1], Brunno de A. FALCÃO[1], Lucas M. GUIMARÃES[2]

1- Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), Universidade Federal da Bahia (UFBA) - tai_bio@yahoo.com.br; prost@ufba.br; joil@ufba.br; falcaob@yahoo.com.br; 2- Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA) - lucasneri@gmail.com

Resumo: O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a relação das variáveis físico-químicas (Temperatura, pH, Eh, salinidade, condutividade e O.D) e biológica (clorofila *a*) com as variáveis de crescimento (comprimento, altura, largura) do molusco submetidos à análise da membrana lisossômica (*neutral red*). Os organismos avaliados foram transplantados de uma área aparentemente limpa (cultivo) para outra potencialmente contaminada. As ostras (n=42) foram avaliadas após um período de três meses (T0) com alternância de 30, 45 e 60 dias. Os resultados demonstraram diferença significativa entre as variáveis de ambas as áreas. A análise da membrana lisossômica indicou valores reduzidos para as ostras submetidas ao ambiente potencialmente contaminado. A ostra *Crassostrea rhizophorae* pode atuar como biomonitora ambiental em diferentes condições.
Palavras chave: biomonitor, *Crassostrea rhizophorae*, vermelho neutro, físico-química.

Abstract
The aim of this study is to evaluate the relationship of physical-chemical variables (temperature, pH, Eh, salinity, conductivity and DO) and biological (chlorophyll a) with the growth variables (length, height, width) of the mollusk subjected to analysis of the lysosomal membrane (neutral red). The organisms evaluated were apparently transferred to a clean area (culture) to another potentially contaminated. Oysters (n = 42) were evaluated after a period of three months (T0) with alternating 30, 45 and 60 days. The results showed significant differences between the variables of both areas. Analysis of the lysosomal membrane showed lower values for oysters subjected to potentially contaminated. The oyster *Crassostrea rhizophorae* can act as environmental biomonitor in different conditions.
Keywords: biomonitor, *Crassostrea rhizophorae*, *neutral red,* physico-chemical.

1. Introdução

A ostra *Crassostrea rhizophorae*, molusco bivalve, possui hábito alimentar filtrante com capacidade de adsorver e bioacumular contaminantes químicos em geral. O teste da integridade da membrana lisossômica (*neutral red retention assay* - ensaio vermelho neutro) é utilizado em bivalves como um biomarcador de efeito a nível celular e indica um possível estresse por contaminação (LOWE & PIPE, 1994). A Baía de Todos os Santos (BTS) apresenta uma série de problemas ambientais como: ocupação desordenada, lançamento de efluentes urbanos e industriais, tráfegos e exploração petrolífera. O estudo foi realizado no estuário do rio São Paulo (Candeias – BA) sujeita a uma intensa atividade industrial e urbana sendo considerada uma área potencialmente contaminada e na Baía do Iguape (Santiago do Iguape – BA) representa uma área aparentemente limpa sem influência direta de indústrias (Fig. 1).

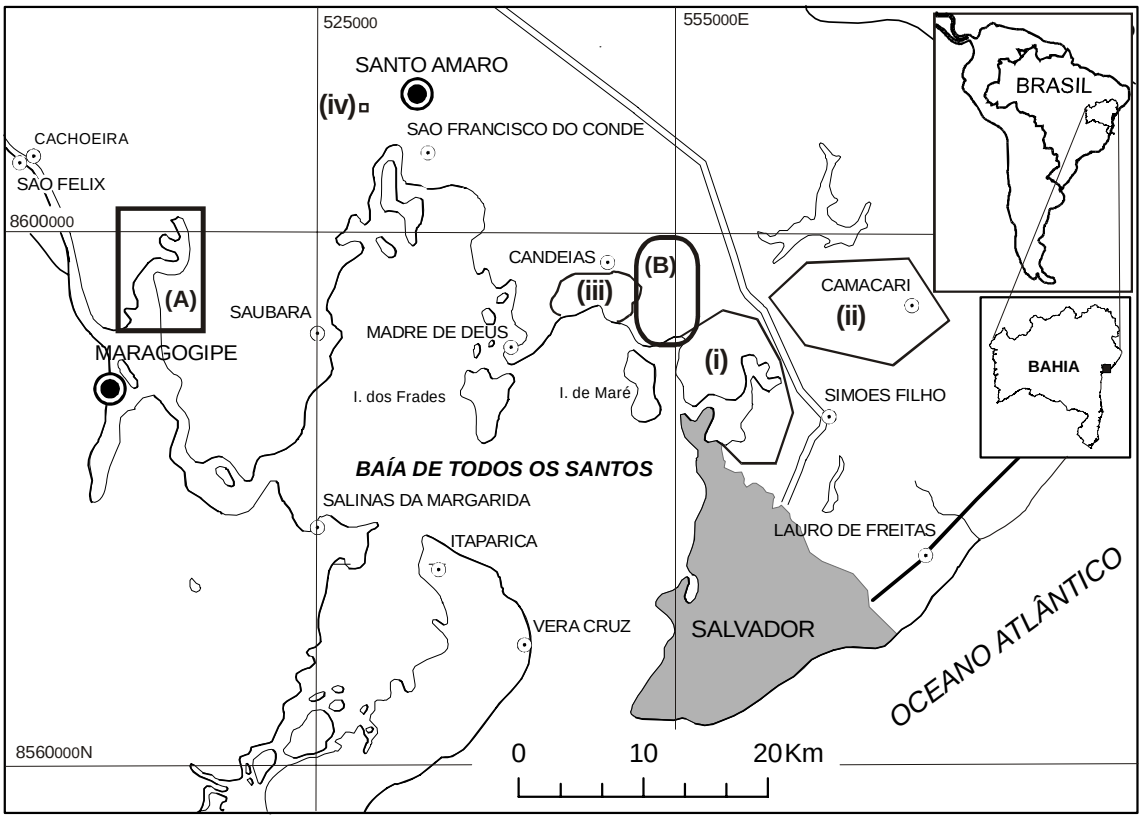


Figura 1: Mapa de situação e localização das áreas (A) Baía de Iguape e (B) Rio São Paulo na BTS (Bahia-Brasil). Onde: (i) Centro Industrial de Aratu, (ii) Complexo Petroquímico de Camaçari; (iii) Refinaria de Petróleo - RLAM; (iv) fundição de chumbo, fábrica de papel.

2- Materiais e Métodos

Organismos de um mesmo lote foram obtidos de um cultivo de ostras na região de Santiago do Iguape. Uma parte dos organismos foi transplantada para um cultivo experimental instalado no estuário do rio São Paulo (**RSP**). A outra parte permaneceu no cultivo de ostras de Santiago do Iguape (**IGP**). Após 90 dias de exposição estes organismos foram avaliados, considerando o tempo “zero” a partir deste período a análise ocorreu em 30,45 e 60 dias (n=42). A análise biométrica foi feita utilizando um paquímetro com precisão de 0,1 mm para as medidas: comprimento, altura e largura. Para análise de clorofila *a,* foi aplicado o método de Strickland & Parsons (1972). O ensaio de retenção do vermelho neutro sofreu adaptações para a realização deste estudo (Fig. 2). A análise dos parâmetros físico-químicos foi feita com medidores individuais: termômetro, pHmetro, refratômetro, oxímetro, condutivímetro.

3- Resultados e Discussão

O teste de Mann-Whitney demonstrou para comprimento, altura, largura e peso valores significativamente maiores para a região do RSP. A análise de componentes principais (ACP) mostrou para as regiões do RSP e IGP uma variância total de 80,25% e

84,15% respectivamente (Figuras 3 e 4). Verifica-se para ambas uma relação direta positiva entre as variáveis de crescimento (Peso úmido (P.U), largura, altura, comprimento) com o pH. Para a região de IGP esta relação é ainda mais fortalecida, uma vez que ocorre exclusivamente a contribuição do pH. Já para o RSP há a influência da salinidade. A relação do pH com as variáveis de crescimento ocorre quando as ostras secretam cálcio para formação das conchas. O cálcio, em solução aquosa, forma hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ tornando o meio mais básico. Esta neutralidade pode ser impedida pela presença de dióxido de carbono presente na atmosfera, ou ainda pelos ácidos orgânicos oriundos da decomposição da matéria orgânica; por sua vez, locais de acidez elevada impedem a formação de estruturas calcárias.

Figura 2 – Metodologia do ensaio de retenção vermelho neutro (adaptado: Lowe & Pipe, 1994)

A salinidade do RSP teve influência positiva nas variáveis altura e comprimento, já para IGP a relação com o comprimento foi inversamente proporcional. Conforme a figura 3 as coletas 2 e 3 assemelham-se entre si. Em algum momento ocorreu à contribuição de um mesmo fator para que ambas permanecessem no mesmo grupo. Diferentemente da região de IGP que não demonstrou similaridade entre as coletas, estando cada qual isolada em um eixo. Apesar das ostras do RSP apresentarem crescimento significativo, os valores mostraram para análise de retenção do vermelho neutro um tempo reduzido em relação às ostras de IGP, indicando assim uma maior fragilidade da membrana lisossômica nas diferentes condições ambientais.

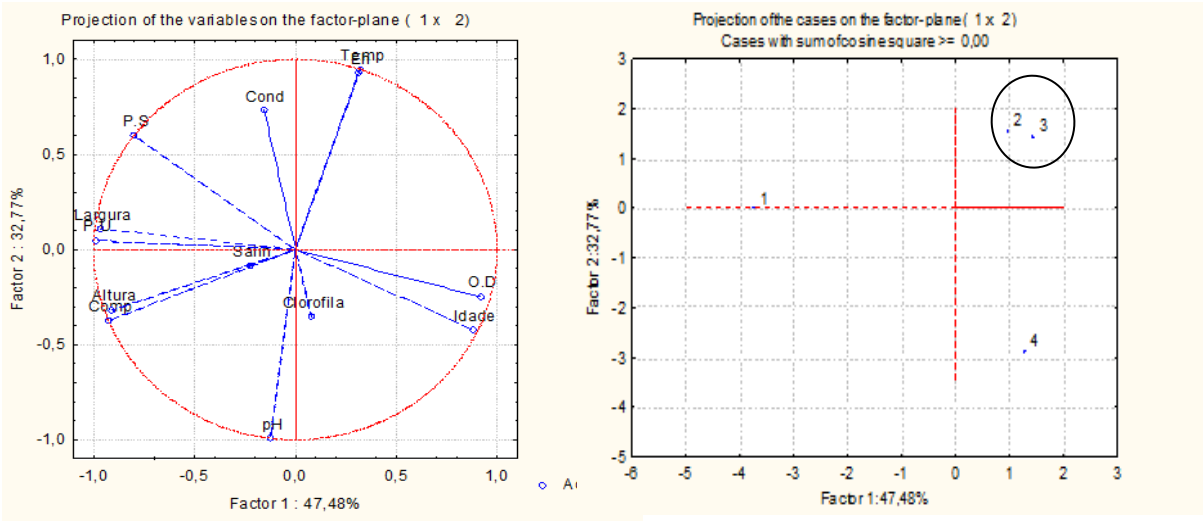


Figura 3 - ACP mostrando relação das variáveis do organismo e da região do estuário Rio São Paulo: (A) Círculo de correlação e (B) fator de carregamento – (1) 1º análise, (2) 2º análise, (3) 3º análise, (4) 4º análise.

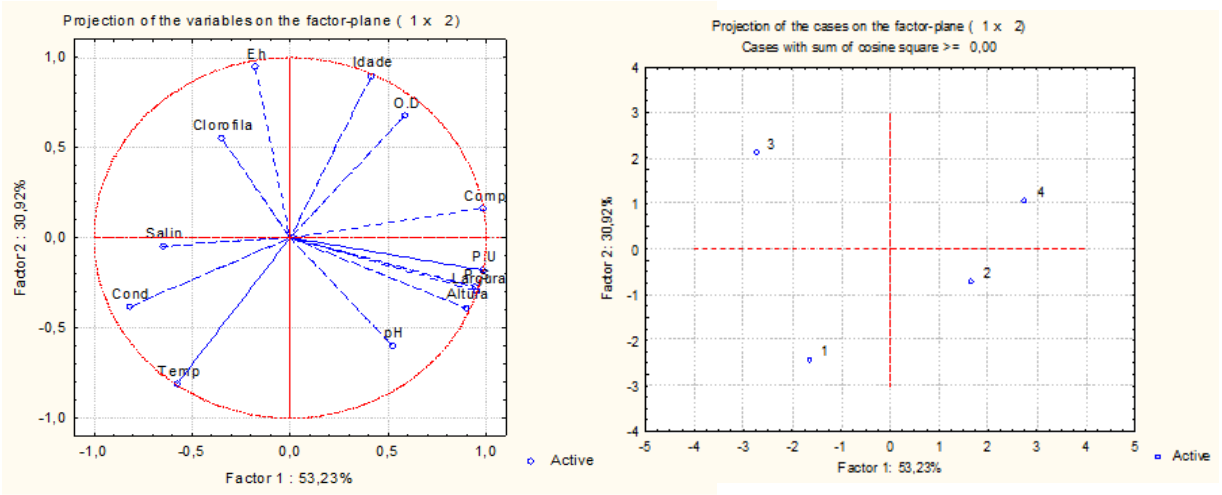


Figura 4 - ACP mostrando relação das variáveis do organismo e da região da Baía do Iguape: (a) Círculo de correlação e (b) fator de carregamento – (1) 1º análise, (2) 2º análise, (3) 3º análise, (4) 4º análise

4- Referências Bibliográficas

LOWE, D.M; PIPE, R.K. Contaminant induced lysossomal membrane damage in marine mussel digestive cell: in vitro study. Aquatic Toxicology.. 30: 357-365, 1994.

STRICKLAND, J.D.H.; PARSONS, T.R.A practical handbook of seawater analysis. Bulletin Fisheries Research board of Canada, Ottawa, n. 167, p. 1 - 205, 1972.

Comparative effects of burrowing activity of crabs (*Ucides cordatus and Uca maracoani*) on mangrove soils geochemistry of northeastern Brazil

José Moacir de Carvalho ARAÚJO JÚNIOR[1], Xose Luis OTERO[2], Antônia Gislaine Brito MARQUES[1], Gabriel Nuto NÓBREGA[1], José Roberto Feitosa SILVA[1], Tiago Osório FERREIRA[1]

1- Universidade Federal do Ceará (UFC) - jmoacirj@gmail.com; gisamarkes@yahoo.com.br, nutonobrega@hotmail.com, robertofeitosa@ufc.br, tiago@ufc.br 2- Universidade de Santiago de Compostela (USC) - xl.otero@usc.es

Resumo

A bioturbação por caranguejos pode alterar a participação dos processos associados à decomposição da matéria orgânica em solos de mangue. Este estudo examinou como dois caranguejos (*Uca maracoani* e *Ucides cordatus*) de grande importância ecológica e econômica nas áreas costeiras do semi-árido brasileiro afetam os processos biogeoquímicos nos solos de mangue. Para este efeito, os parâmetros físico-químicos e geoquímicos dos solos com esses caranguejos foram analisados. O potencial redox foi sempre positivo em sitios que sofreram bioturbação (12-218 mV), indicando condições mais oxidantes, o que levou à oxidação da pirita e precipitação de oxihidróxidos. Em contraste, as condições anóxicas prevaleceram no área controle (Eh <0 mV), e a forma mais abundante de ferro foi Fe-pirita. O maior grau de piritização (DOP) de ferro foi observado em solos da área controle (~ 48%) e a menor nos solos com bioturbação (16% para 5%), indicando que os caranguejos têm um efeito oxidativo em sulfetos de ferro. Os resultados também sugerem que *Ucides cordatus* possui maior capacidade oxidante que *Uca maracoani*, provavelmente porque ele constrói tocas maiores. Os resultados demonstram que ambos os caranguejos podem ser considerados bioturbadores importante nos solos de mangue do semi-árido brasileiro, por serem capazes de reforçar a decomposição da matéria orgânica e também mudar a via dominante de degradação da matéria orgânica.

Palavras- Chave: Bioturbação, biogeoquímica, ferro, enxofre.

Abstract

Bioturbation by crabs may alter the participation of processes associated with organic matter decomposition in mangrove soils. This study examined how two crabs (*Uca maracoani* and *Ucides cordatus*) of great ecological and economic importance in semiarid coastal areas of Brazil affect the biogeochemical processes in mangrove soils. For this purpose, the physicochemical and geochemical parameters of the soils at different sites were analyzed. The redox potential was always positive at bioturbated sites (+12 to +218mV), indicating more oxidizing conditions, which led to oxidation of pyrite and precipitation of oxyhydroxides. In contrast, anoxic conditions prevailed in the control site (Eh < 0 mV), and the most abundant form of iron was Fe-pyrite. The highest degree of iron pyritization (DOP) was observed in soils from the control site (~48%), and the lowest in the bioturbated soils (16% to 5%), indicating that crabs have an oxidative effect on iron sulfides. The results also suggest that *Ucides cordatus* has a higher oxidizing capacity than *Uca maracoani*, probably because it constructs larger burrows. The results demonstrate that both crabs may be considered important bioturbators within Brazilian semiarid mangrove soils, capable of enhancing organic matter decomposition and also shifting the dominant pathway of organic matter degradation.

Keywords: bioturbation, biogeochemistry, iron, sulfur.

1. Introduction

Redox conditions of mangrove soils may vary in response to several biotic and abiotic factors (Ferreira et al., 2007a, b; Ferreira, 2010) and oxidize these fractions altering the mobilization and bioavailability of trace metals at impacted sites (Machado et al. 2004).

Since bioturbation by crabs involves the reworking of sediment particles during the search for food and the construction of channels (at low tide), it increases the diffusive

transport of gases to the substrate (Kristensen et al., 2010), thereby favoring its oxidation. Bioturbation also enables the transport of non decomposed organic matter and oxidizing compounds to subsurface layers resulting in oxidized portions and/or oxidized micro-sites in the subsurface layer, as a result of the distribution of the channels.

The fiddler crab *Uca maracoani* makes simple, unbranched and relatively shallow burrows (approximately 40 cm), that may be shared or not. On the other hand, *Ucides cordatus* builds more complex burrows, often with multiple entrances, of depth between 20 cm and 2 meters, and which are uniform in aspect and relatively straight (Kristensen et al., 2010). Since both crabs differ in aspects such as size, feeding, reproductive and, thus, burrowing activity, they are expected to affect substrate biogeochemistry in different ways.

The objective of the present study was to determine the role of different crabs in the family Ocypodidae (*Ucides cordatus* and *Uca maracoani*) on biogeochemical processes taking place in semiarid Brazilian mangrove soils.

2. Materials and methods

The mangrove forest under study is located on the estuary of the Jaguaribe river basin, located in the Ceará state (Aracati county) on the northeast coast of Brazil.

Sampling sites were located in areas with an exclusive presence and high density of each crab species (*Ucides cordatus* and *Uca maracoani*). In addition, a control plot was established by fencing off the substrate with nylon nets, which was maintained isolated for 3 months. In each bioturbated plot, the density of burrows was determined by counting burrow entrances and measuring their diameter. The approximate depth of the burrows was measured by carefully inserting a soft rubber wire. At all sites, in May 2009, samples were collected with PVC tubes (50 mm i.d. and 50 cm in length) coupled to a sediment auger.

Partitioning of solid phase Fe was determined by the combined methods of sequential extraction proposed by Tessier et al. (1979), Fortin et al. (1993) and Huerta-Díaz and Morse (1990). The procedure enables the recognition of six operationally derived iron pools, defined as: *F1 – Exchangeable iron; F2 – Carbonate associated iron; F3 – Ferrihydrite iron*; *F4 – Lepidocrocite iron*; *F5 – Crystalline oxides and iron oxyhydroxides (goethite, hematite)*; *F6 – Fe-Pyrite*. DOP was calculated as follows: DOP (%) = [(Pyrite Fe)/ (Reactive Fe+Pyrite Fe)] x100.

One sub-sample of pore water extracted from soil was analyzed for sulfate and chloride by standard soil procedures (Embrapa, 1997). Total organic carbon (TOC), total N and S were determined in an elemental analyzer (LECO CNS, model 2000).

The differences between plots were established by one-way ANOVA, followed by a Tukey test. The relationships between different variables were determined by calculating

Spearman's coefficients of correlation (r_s). All statistical analyses were carried out with SygmaStat 3.1 computer software (Systat, 2008).

3. Results and Discussion

The mean burrow density at the UC site was 12±3 m^{-2}, while at the UM site it was 58±12 burrows m^{-2}. The depth of burrows varied from 50 cm to 100 cm at the UC site, while the depth of the *U. maracoani* burrows varied from 20 cm to 40 cm.

Sand predominated over the other size fractions in the UM site, with contents varying from 61% in the surface layer, to 83% in the lowermost layers (30-40 cm). The soil from the UC site contained more silt (30-36%) and clay (46-45%), with a minor contribution from sand (12-21%). The soil from the control plot contained intermediate amounts of sand (40 and 60%).

The TOC contents were higher in samples from the control site than in those from both bioturbated sites, with values ranging from 1.58 to 2.91%. Total N followed the same pattern as observed for TOC, with the highest values in the surface layers of soils from the control site. Total S contents varied greatly between unbioturbated and bioturbated sites. In soil from the bioturbated sites, total S contents varied from 0.15-0.17% (UC site) to 0.40-0.45% (UM site).

The lowest pH values were recorded at the UC site, where the values varied from 6.9 to 7.4. At the UM site, the pH values were higher and varied between 7.8 and 8.1. The pH of the soil at the control site was intermediate, ranging from 7.1 to 7.3. Some important physicochemical differences were also observed between soils.

As regards the redox potential, at both bioturbated sites, Eh values were always positive and higher than those recorded at the control site, indicating more oxidizing conditions. In the bioturbated sites, the highest Eh values were observed at the UC site, and ranged between +29mV to +218mV, while lower Eh values were observed at the UM site (+12 to +68 mV). The lowest Eh values were recorded at the control site, with values varying from –50mV to –30mV.

The sequential extraction differed clearly between sites with *Ucides cordatus* and *Uca maracoani*. The concentrations of exchangeable Fe and Fe carbonate were always low, and generally represented a low percentage of free Fe, and were therefore not considered in this study. On the basis of the increased Fe-oxyhydroxide contents and the extremely low DOP values in the bioturabted soils (ranging from 2.48 to 18.75%), crab burrowing activity appears to limit sulfate reduction and favor other carbon oxidation pathways (aerobic respiration and/or iron reduction). These data are consistent with the results of previous studies in

mangrove forests and salt marshes (Kristensen et al., 2010) as well as with the significant negative correlation between Eh and DOP values ($r = -0.783$, $p < 0.01$, $n=12$).

Another important aspect is that DOP values for the UC site were significantly lower than those corresponding to the site populated by *U. maracoani*, suggesting that *Ucides cordatus* may exert a more intense oxidizing effect on mangrove soils than *Uca maracoani.* The differences in the impacts exerted by both crabs are probably related to the larger body size (and wider burrows) of *U. cordatus* and also to the deeper burrows constructed by this species.

4. Conclusions

The results of the present study showed that burrowing activity by *Ucides cordatus* and *Uca maracoani* may considerably alter the composition, physicochemical properties and geochemical conditions of semiarid mangrove soils. *Ucides cordatus* and *Uca maracoani* acted in similar ways and favored aeration and oxidation of the soil. However, *Ucides cordatus* have a higher oxidizing capacity than *Uca maracoani*, probably because of the construction of larger (both in length and diameter) burrows.

References

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

FERREIRA, T.O., OTERO, X. L., VIDAL TORRADO, P., MACIAS, F., 2007a. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma** 142, 36–46.

FERREIRA, T.O., OTERO, X.L., VIDAL TORRADO, P., MACIAS, F., 2007b. Redox processes in mangrove soils under Rhizophora mangle in relation to different environmental condition. **Soil Sci. Soc. Am. J**. 71, 484–491.

FERREIRA, T.O. 2010. Bioturbation and its role in iron and sulfur geochemistry in mangrove soils. In Otero, X.L. and Macias F. (Eds) Biogeochemistry and pedogenenetic process in saltmarsh and mangrove systems. **Nova science**. New York, 183-205.

FORTIN, D., LEPPARD, G.G., TESSIER, A., 1993. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochim. Cosmochim. Ac**. 57, 4391–4404.

HUERTA-DÍAZ, M.A., MORSE, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Mar. Chem**. 29, 119–114.

KRISTENSEN, E., MANGION, P., TANG, M., FLINDT M. R., HOLMER, M., ULOMI, S., 2010. Microbial carbon oxidation rates and pathways in sediments of two Tanzanian mangrove forests. **Biogeochemistry** 102, 231–245.

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. **Mar. Pollut. Bull**. 49, 89–92.

SYSTAT SOFTWARE., 2008. **SigmaPlot for Windows** Version 11.0.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., 1979. Sequencial extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem**. 51, 844–855.

Contribuição relativa da respiração do sedimento e da água para o metabolismo da lagoa Rodrigo de Freitas – RJ

Juliana VALLE[1], Humberto MAROTTA[2], Alex ENRICH-PRAST[3]

1- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Biologia, Departamento de Ecologia, Laboratório de Biogeoquímica. juvalle12@hotmail.com; 2- Universidade Federal Fluminense (UFF), Pólo Universitário de Campos dos Goytacazes. humbertomarotta@gmail.com; 3- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Biologia, Departamento de Ecologia, Laboratório de Biogeoquímica. aenrichprast@gmail.com

Resumo
O sedimento depositado no fundo dos lagos é um importante estoque de carbono na superfície terrestre, cuja decomposição pode desempenhar um papel importante nos fluxos de Carbono em ambientes aquáticos. O objetivo do presente estudo foi avaliar, ao longo de um ano, a participação da respiração do sedimento e da coluna d'água no metabolismo aquático de uma lagoa urbana rasa eutrofizada (Rodrigo de Freitas – RJ). Foram realizadas amostragens mensais em um ponto de coleta onde amostras de sedimento e água eram coletadas para avaliação das taxas de consumo de O_2. Os resultados parciais evidenciam que o consumo é maior na coluna d'água do que no sedimento.
Palavras-chave: sedimento, respiração, metabolismo, Rodrigo de Freitas

Abstract
The bottom sediments of lakes represent a significant stock of carbon in the Earth's surface, which decomposition may play an important role in Carbonfluxes in aquatic environments. The purpose of this study was to evaluate the sediment and water column contribution to the metabolism of a eutrophic shallow urban lagoon (Rodrigo de Freitas - RJ). Sampling of water and sediment occurs montly to evaluate O_2 consumption. The results show that O_2 consumption is higher in the water than in the sediment.
Keywords: sediment, respiration, metabolism, Rodrigo de Freitas

1. Introdução

Lagos são ecossistemas potencialmente importantes no ciclo do carbono, uma vez que são o principal destino dos aportes de matéria orgânica advinda de vastas áreas na bacia de drenagem (Cole *et al*. 1994). Os sedimentos depositados no fundo dos lagos tornam-se um significativo estoque de carbono na superfície terrestre (von Wachenfeldt and Tranvik 2008), cuja decomposição pode desempenhar um papel importante na degradação da matéria orgânica e na subsequente reciclagem dos nutrientes nos ambientes aquáticos (Simcic and Germ 2009).

Nesse contexto, a alta razão superfície-volume pode tornar a respiração ainda mais importante no balanço de carbono dos lagos rasos (aqueles cuja profundidade é inferior a 15m) – os quais constituem a maior parte dos lagos do planeta (Downing *et al*. 2006). Apesar dos elevados fluxos de CO_2 dos lagos tropicais à atmosfera, indicando intenso metabolismo (Marotta *et al*. 2009), poucos são os estudos da respiração do sedimento nas baixas latitudes. O objetivo do presente estudo é avaliar, ao longo de um ano, a contribuição relativa da coluna d'água e do sedimento para o metabolismo aquático de uma lagoa urbana.

2. Materiais e Métodos

O local de estudo é a Lagoa Rodrigo de Freitas, uma lagoa urbana rasa, cuja eutrofização pelo aporte humano é bastante reconhecida. Está situada na Zona Sul da cidade do Rio de Janeiro (RJ – Brasil) e possui sua ligação com o mar através do canal do Jardim de Alah.

As amostragens mensais foram realizadas em um ponto de coleta: sedimento e água são coletados e passam por um período de incubação, no qual o objetivo final é a mensuração do consumo de oxigênio. São usadas garrafas claras (produção primária e respiração) e escuras (apenas respiração) na incubação da água. As concentrações de O_2 são mensurados com o método adaptado de Dalsgaard *et al* 2000.

O sedimento é coletado em testemunhos de acrílico e incubado com água da própria lagoa, ainda em campo. Com o auxílio de agitadores magnéticos, evita-se a estratificação da água dentro dos testemunhos. Em campo, também são mensurados fatores abióticos como temperatura, salinidade e nutrientes dissolvidos na água.

3. Resultados

Nas duas coletas realizadas até o momento, foram encontrados os seguintes valores para consumo de oxigênio pelo sedimento nos meses de outubro e abril, respectivamente: 177,50 mg O_2 m² h^{-1} ± 26,55 (média ± SE) e 42,64 mg O_2 m² h^{-1} ± 6,60 (média ± SE). Já para a coluna d'água, os valores variaram entre 389,6 e 590,7 mg O_2 m^{-2} h^{-1} no mês de outubro e entre 256,7 e 798,6 mg O_2 m^{-2} h^{-1} no mês de abril.

Os dados de consumo de oxigênio pela respiração da coluna d'água e pela respiração do sedimento foram testados por teste T pareado (Prism4) e foi encontrada diferença significativaem ambos os meses de coleta.

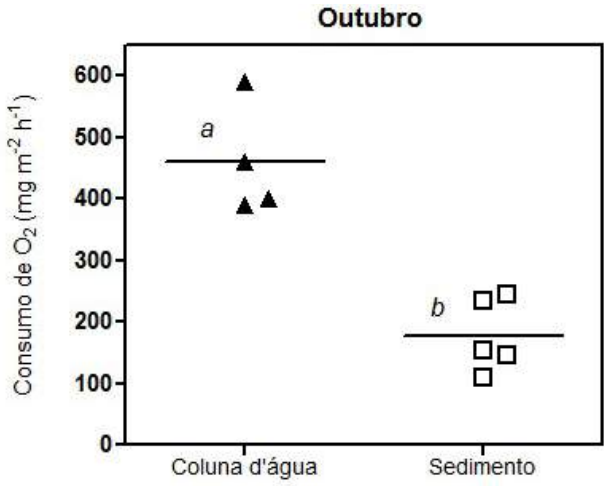


Figura 1. Consumo de O_2pela coluna d'água e pelo sedimento (mg O_2 m^{-2} h^{-1}) no mês de outubro.

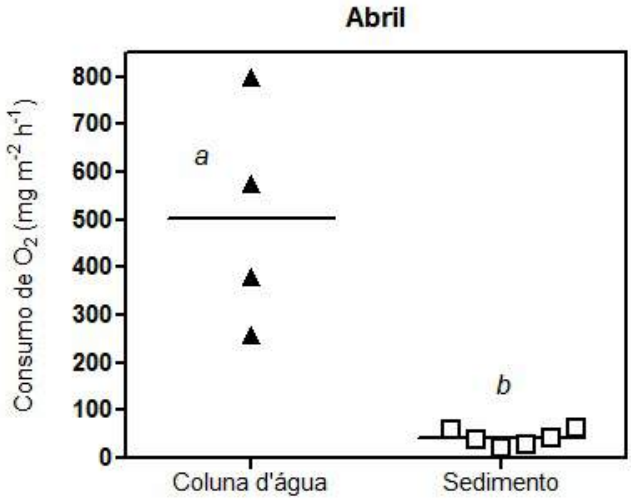


Figura 2. Consumo de O_2 pela coluna d'água e pelo sedimento (mg O_2 m^{-2} h^{-1}) no mês de abril.

4. Discussão

Os resultados preliminares indicam que, em um intervalo de apenas 2h (após a estabilização do sedimento), até 58% do O_2 presente na coluna d'água pode ser consumido. Entretanto, apesar da alta capacidade de consumo de O_2 pelo sedimento, verifica-se que o consumo de O_2 pela coluna d'água é bastante superior. Sendo assim, respiração da coluna d'água é mais representativa no metabolismo dessa lagoa do que a respiração do sedimento.

Este resultado é contrário a alguns trabalhos publicados. De acordo com Kortelainen *et al* (2006), por exemplo, diversos fatores indicam que a respiração do sedimento é um dos principais contribuintes para a alta supersaturação de CO_2 em lagos da Finlândia e também em grandes áreas na paisagem boreal, consequentemente desempenhando um papel importante no balanço global de Carbono. Já para lagos rasos da Dinamarca, a respiração do sedimento corresponde entre 24 e 36% da respiração total anual do ecossistema (Liboriussen *et al*, 2011). No entanto, há uma carência de estudos sobre esse tema em ambientes de clima tropical.

Referências

Cole, J.J., N. F. Caraco, G.W. Kling, and T.K. Kratz.1994. Carbon-Dioxide Supersaturation in the Surface Waters of Lakes. Science **265**:1568-1570.

Dalsgaard, T., Nielsen, L.P., Brotas, V., Viaroli, P., Underwood, G., Nedwell, D. B., Sundbäck, K., Rysgaard, S., Miles, A., Bartoli, M., Dong, L., Thornton, D.C.O., Ottosen, L.D.M., Castaldelli, G. & Risgaard-Petersen, N. 2000. Protocol handbook for NICE - Nitrogen Cycling in Estuaries: a project under the EU research programme: Marine Science and Technology (MAST III). National Environmental Research Institute:62 pp.

Downing, J.A., Y.T. Prairie, J.J. Cole, C. M. Duarte, L.J. Tranvik, R.G. Striegl, W.H. McDowell, P. Kortelainen, N.F. Caraco, J.M. Melack, and J.J. Middelburg. 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. Limnology and Oceanography **51**:2388-2397.

Liboriussen, L., Lauridsen, T. L., Sondergaard, M., Landkildehus, F., Sondergaard, M., Larsen, S.E. and Jeppesen, E. 2011. Effects of warming and nutrients on sediment community respiration in shallow lakes: an outdoor mesocosm experiment. Freshwater Biology **56**: 437-447.

Kortelainen, P., M. Rantakari, J.T. Huttunen, T. Mattsson, J. Alm, S. Juutinen, T. Larmola, J. Silvola, and P.J. Martikainen. 2006. Sediment respiration and lake trophic state are important predictors of large CO_2 evasion from small boreal lakes. Global Change Biology **12**:1554-1567.

Marotta, H., C.M. Duarte, S. Sobek, and A. Enrich-Prast. 2009. Large CO_2 disequilibria in tropical lakes. Global Biogeochemical Cycles **23**.

Simcic, T., and M. Germ. 2009. Organic matter degradation through respiration in littoral and pelagial including profundal zones of an oligotrophic lake assessed by electron transport system activity. Hydrobiologia**635**:137-146.

vonWachenfeldt, E., and L.J. Tranvik. 2008. Sedimentation in boreal lakes - The role of flocculation of allochthonous dissolved organic matter in the water column. Ecosystems **11**:803-814.

Dinâmica e emissões do óxido nitroso em solos de pecuária: influência da chuva e degradação

Karina L. TÔSTO[1], Viviane F. SOUZA[1], Cristina A. G. RODRIGUES[2], André FURTADO[2], Alex ENRICH-PRAST[1]

1- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) kk87rj@hotmail.com, vivi.ufrj@hotmail.com, aeprast@biologia.ufrj.br; 2- EMBRAPA Monitoramento por Satélite - crisagr@cnpm.embrapa.br; andre@cnpm.embrapa.br;

RESUMO
O fluxo de óxido nitroso (N_2O) em solos de 4 fazendas de pecuária com diferentes graus de degradação ambiental foi medido em dois períodos, verão e inverno, usando câmaras de fluxos e a técnica de cromatografia gasosa. De maneira geral, ocorreu consumo de N_2O e os fluxos médios deste consumo no verão e inverno foram 1,08±0,75 e 0,235±0,78 μg $N.m^{-2}.h^{-1}$, respectivamente. As concentrações de nitrato em todas as localidades foram baixas, com valores inferiores a 20μM, podendo explicar o baixo fluxo de N_2O.

PALAVRAS-CHAVE: óxido nitroso, solos, pecuária, nitrato

ABSTRACT
Flux of N_2O from soils of 4 pastures with different degrees of environmental degradation was measured in two periods, summer and winter, using flow chambers and gas chromatography. In general, N_2O is consumed and the average fluxes in summer and winter were 1.08 ± 0.75 and 0.235 ± 0.78 μg $N.m^{-2}.h^{-1}$, respectively. The concentration of nitrate in all locations was low, less than 20μM, which may explain the low N_2O flow.

KEYWORDS: nitrous oxide, soils, pasture, nitrate

1. INTRODUÇÃO

O óxido nitroso (N_2O) é um composto gasoso naturalmente produzido nos solos através nas reações do ciclo do nitrogênio, como nitrificação e desnitrificação (Maag e Vinther, 1996). O N_2O é um importante gás de efeito estufa que contribui para o aquecimento global (IPCC, 2001), e atua na destruição do ozônio da camada estratosférica, que protege o planeta contra a radiação ultravioleta (Vitousek *et al.*, 1997). O fluxo de N_2O entre o solo e atmosfera depende da disponibilidade de compostos nitrogenados, principalmente o nitrato (NO^-_3) e oxigênio, e é influenciado por fatores físicos do solo, como temperatura e umidade (Smith *et al.*, 2003). Acredita-se que grande parte das emissões antropogênicas de N_2O são derivadas dos sistemas de produção animal (van Groenigen *et al.,* 2005). Tais sistemas têm grande participação no ciclo do nitrogênio devido à adição de compostos nitrogenados oriundos em grande parte de excretas, porém estimativas das emissões de N_2O derivadas de tais sistemas em ambientes tropicais são pouco discutidos na literatura (Allen *et al*.,1996). Embora os solos contribuam intensamente com as emissões de N_2O (IPCC, 2001), eles podem atuar também como sumidouros, porém as taxas de

consumo do gás pelos solos são ainda pouco estudadas (Chapuis-Lardy *et al.,* 2007). Nosso objetivo foi avaliar as taxas de emissão de N_2O de solos de fazendas usadas para fins de pecuária, que apresentam diferentes graus de degradação da pastagem, comparando-as nos períodos de verão e inverno.

2. ÁREA DE ESTUDO

As pastagens estudadas estão localizadas no município de Guararapes, no Estado de São Paulo (21°16'35" S e 50°37'00" W). O clima de Guararapes é caracterizado com verão quente e úmido e inverno seco. Foram coletadas amostras em 4 fazendas diferentes, variando em nível de degradação ambiental. De acordo com Grego *et al.,* (2010), os pontos de coleta podem ser classificados, segundo o nível de degradação das pastagens, como: não degradado (ponto 1), degradação baixa (ponto 2), degradação média (ponto 3) e degradado (ponto 4). Em todos os pontos de coleta a densidade do solo e a porosidade são similares, e os solos apresentam predominância de areia quanto à granulometria do solo (Grego *et al., 2010).*

3. METODOLOGIA

Foram realizadas 2 coletas, em janeiro e agosto de 2010, representando verão e inverno, respectivamente. Câmaras de PVC (21,95 litros) foram mantidas no solo durante 5 horas, em triplicata, nas fazendas correspondentes e amostras foram retiradas em intervalos regulares de 1 hora. As amostras de gás foram acondicionadas em frascos de vidro vedados contendo solução hipersalina e analisadas posteriormente em Cromatógrafo Gasoso Varian. Amostras de solo foram coletadas para quantificação de nitrato, e posteriormente analisadas em Cromatógrafo de Íons Metrohm. Os dados foram submetidos à análise estatística utilizando Teste-T não pareado, ANOVA e Kruskall-Wallis, feitos no software GraphPadPrism 5.0.

4. RESULTADOS

O fluxo médio de N_2O nos pontos 1, 2, 3 e 4 foi, -0,899±0,35; -0,147±0,82; 1,202±1,05 e -3,096±0,84μg $N.m^{-2}.h^{-1}$, respectivamente. De acordo com as análises estatísticas, só ocorreu diferença significativa entre os pontos 3 e 4. Os valores de nitrato nas 4 localidades foram baixos, inferiores a 20μM.

O fluxo de N_2O nos diferentes períodos (verão e inverno) foi comparado, e os resultados demonstram que a variação entre eles não é significativamente diferente. De maneira geral, não ocorre emissão, e sim consumo de N_2O. O consumo médio de N_2O no período do verão foi 1,08±0,75 e no inverno 0,235±0,78μg $N.m^{-2}.h^{-1}$.

5. DISCUSSÃO

Segundo Rosenkranz *et al*. (2005), a presença de areia pode permitir condições bem aeradas no solo, mesmo em períodos chuvosos. Os solos dos locais de coleta são superficialmente de textura arenosa (Grego *et al.,* 2010), e tal condição poderia provocar inibição do processo de desnitrificação, um processo anaeróbico que produz óxido nitroso, explicando a ausência de variação dos fluxos de N_2O no período do verão e do inverno.

O principal processo de produção de N_2O, desnitrificação anaeróbica, envolve a utilização de nitrato como aceptor de elétrons para a formação do gás. O consumo de N_2O e as baixas concentrações de nitrato encontrados em nossos estudos estão de acordo com outros trabalhos, que relacionam o fluxo negativo com baixas concentrações de nitrogênio inorgânico disponível no solo (Chapuis-Lardy *et al.,* 2007).

Durante as análises, verificamos que a chuva não é um fator relevante nesse tipo de sistema, já que as variações durante os dias de coleta não causaram diferenças nos fluxos. Além disso, os distintos níveis de degradação provavelmente não causaram diferenças nos fluxos, já que o ponto 3 (degradação média) e o ponto 4 (degradado) apresentaram fluxos significativamente diferentes. Com isso, notamos que a composição das comunidades microbiológicas presentes nos solos pode influenciar nas taxas de consumo e produção de N_2O (Chapuis-Lardy *et al.,* 2007), e o fluxo negativo encontrado em nossos estudos poderá talvez ser explicado após análise e classificação destes organismos, além das diferenças entre os pontos 3 e 4.

6. AGRADESCIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e a EMBRAPA.

7. REFERÊNCIAS

Allen, A.G., Jarvis, S.C. & Headon.1996. **Nitrous oxide from soils due to inputs of nitrogen from excreta return by livestock on grazed grassland in the U.K.** Soil Biol. Biochem 28: 597-607.

Chapuis-Lardy, L., Wrage, N.,Metay, A., Chotte, J. & Bernoux, M. **Soils, a sink for N_2O?A review.** 2007. Global Change Biology 13:1-17.

Grego, C.R., Rodrigues, C.A.G., Torresan, F.E. & Valladares, G.S. **Caracterização física do solo sob pastagem em diferentes níveis de degradação no município de Guararapes, SP.** 2010. IN: XVIII Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo e da Água.

IPCC, **Climate Change 2001: The Scientific Basis.** Contribution of Working Group I to the Thrid Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change edited by J. T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 881 pp., 2001.

Magg, M. & Vinther, F.P. 1996. **Nitrous oxide emission by nitrification and denitrification in different soil types and at different soil moisture contents and temperatures.** Applied Soil Ecology 4: 5-14.

Rosenkranz, P., Brüggemann N., Papen, H., Xu, Z., Seufert, G. & Butterbach-Bahl, K. 2005. **N_2O, NO e CH_4 exchange, and microbial N turnover over a Mediterranean pine forest soil.** Biogeosciences Discussions, 2, 673-702.

Smith, K.A., Ball, T., Conen, F., Dobbie, K.E., Massheder, J. & Rey, A. 2003. **Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere:** interactions of soil physical factors and biological processes. European Journal of Soil Science, 54: 779–791.

Van Groenigen, J.W., Velthof, G.L., van der Bolt, F.J.E., Vos, A. & Kuikman, P.J. 2005. Seasonal variation in N_2O emissions from urine patches: effects of urine concentration, soil compaction and dung. Plant Soil 273:15–27.

Vitousek, P.M, J. Aber, R.W. Howarth, G.E.Likens, P.A Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger & G.D. Tilman. 1997. **Human alteration of the global N cycle:** Causes and consequences. Issues in Ecology 1:1-6.

Concentração de Metais Pesados e Desenvolvimento da Superfície Foliar em Espécie de Mangue da APA Tinharé-Boipeba, Bahia

Manuel Vitor P. GONÇALVES[1], Iracema Reimão Silva[2], Juan Carlos Rossi Alva[3]; Karina Santos Garcia[4], Antonio Bomfim da Silva Ramos JUNIOR[5]

1– Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia (UFBA) – zoovitor81@yahoo.com.br; 3– Prof (a). Dr(a) da Pós-Graduação em Geologia, UFBA – iracemars@ufba.br; 4– Prof. Dr da Superintendência de Pesquisa e Pós-Graduação, UCSAL – JCRossi@ucsal.br; 5– Prof (a) Dr(a) da Pós-Graduação em Geoquímica, UFBA – garciaks@yahoo.com.br; 6– Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (UFBA) – bomfilhojr@yahoo.com.br

RESUMO

A Área de Proteção (**APA**) Tinharé/Boipeba, situada nos paralelos 13°22' e 13°40' S e meridianos 38°51'e 39°03' W, litoral sul, da Bahia, possui ecossistemas de relevância socioambiental, como os manguezais, que junto ao seu patrimônio colonial, a fez importante destino turístico, e maior infra-estrutura em Morro de São Paulo, Tinharé. Objetivo de avaliar concentrações de Cu, Cd, Pb e Zn em folhas da *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman da **APA** por espectrometria de absorção atômica com chama e prováveis relações com a superfície foliar em 4 estações de amostragem na ilha de Tinharé e 5 de Boipeba. Os valores de Pb foram anômalos para todas as estações e tóxico em E2, E3, E4, E7. O Cu apresentou corelação intermediária (R = 0,56) com a área foliar da *A. schaueriana*.

Palavras-chave: biogeoquímica; metais pesados; *Avicennia schaueriana*; impactos ambientais.

ABSTRACT

Protection Area (APA), Tinharé/Boipeba, located in the parallel 13°22' and 13°40'S and meridians 38º51' e 39º03' W, south coast, from Bahia, has relevant social and environmental ecosystems such as mangroves, which associated whit the colonial patrimony, made a major tourist destination, whit more infrastructure in Morro de São Paulo, in Tinharé. To evaluate concentrations of CU, Cd, Pb and Zn in leaves of *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman by atomic absorption spectrometry with flame and possible links with the development of leaf surface in four sampling stations Tinharé and 05 on the island of Boipeba. The analytical results presented anomalous levels of Pb for all season and toxic E2, E3, E4 e E7. The Cu presented a correlation intermediate (R = 0,56) with leaf area of *A. schaueriana* .

Keywords: biogeochemistry; heavy metals; *Avicennia schaueriana;* environmental impacts.

1. Introdução

A poluição por metais pesados é uma importante fonte de conflito e perda da qualidade ambiental mundial (JESUS et al., 2004). Têm alta reatividade, são indestrutíveis e persistem no ambiente mesmo após de reduzida/cessada a fonte poluidora (LEÃO, 2004). Os estudos da biogeoquímica dos manguezais se concentram no Pará, Rio de Janeiro, São Paulo e Bahia (BERENINI *et al*., 2006). Deste último, destacam-se trabalhos Oliveira (2000); Araújo (2000); Brito (2006); Leão (2004); Garcia (2005) e Rodrigues (2005).

A Área de Proteção (**APA**) Tinharé-Boipeba foi criada pelo Dec. Est. n°.1.240/1992, devido à expansão do turismo sobre seus ecossistemas. Seus atributos naturais e patrimônio colonial a fizeram um importante destino turístico, em especial em Morro de São Paulo. Todavia, a **APA** convive há décadas com impactos do turismo, desmatamento, pesca e saneamento ambiental (SILVA et al., 2007; GULBERG, 2008; GONÇALVES et al., 2010). Foi iniciada em 2007, na Bacia de Camamu, a explotação *offshore* de gás natural, e, prepara-se para a explotação de óleo a sul de Boipeba (GONÇALVES 2010). O uso inadequado do solo tem degradado os ecossistemas na **APA**, em desacordo com sua função ambiental (GULBERG, 2008). Por isso, esta pesquisa avalia a qualidade ambiental através da biometria e teores de Cu, Cd, Pb e Zn em folhas da *Avicennia schaueriana*.

2. Materias e Métodos

A **APA** Tinharé/Boipeba, de clima quente e úmido, área de 43.000 ha, situa-se entre 13°22' e 13°40' S e 38°51'e 39°03' W, a 308 km de Salvador, no litoral sul da Bahia, limitada a leste pelo Oceano Atlântico e a oeste por Valença, Taperoá e Nilo Peçanha (Figura 01).

Foram selecionadas nove estações de amostragem, após consulta bibliográfica e reuniões com organizações locais, como a Associação de Moradores e Amigos de Boipeba

(Amabo). Em seguida, foi realizada a amostragem, em duas campanhas, 10/01/09 a 12/01/09 (Tinharé), e 27 a 29/03/09 (Boipeba). Procedeu-se a coleta de 60 folhas *Avicennia schaueriana* Stapf e Leechman, a partir do terceiro nó, acondicionadas em sacos plásticos, previamente identificados, posicionadas por GPS (*Global Positioning System*) (Quadro 01).

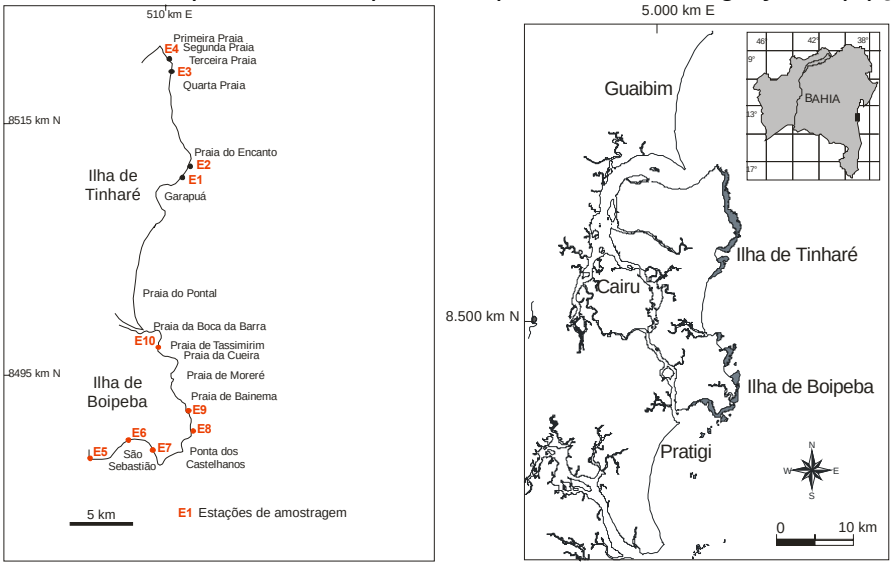


Figura 01. Mapa de localização (recifes em cinza) APA Tinharé/Boipeba, BA. Adaptado de Bittencourt (2006).

As análises laboratoriais foram realizadas no LEMA (UCSAL) em colaboração com o NEA (UFBA), por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (Varian Spectr AA-6440Z) e um padrão “NIST” (Nacional Institute of Standards and Tecnology, Apple Leaves -1515). Procedeu-se, também, estudo biométrico da área foliar (paquímetro manual).

3. Resultados e Discussão

Os valores de coificiente de correlação R > 0,5 tiveram significância intermediária para o Cu (Tabela 01). Os teores de metais, exceto do Pb, estão no intervalo de normalidade de Ross (1994). Os valores tóxicos de Pb só não foram observados em E1, E6 e E8, sendo nas demais estações amostradas superiores quando comparados a outros manguezais da Bahia (Quadro 01). A estação E2 e E3 representam os > valores Pb. Em E2, a análise biométrica destacou > área foliar, sugerindo um bom grau de desenvolvimento. A biometria foliar tem sido descrita como bioindicador ambiental por sugerir uma relação entre a redução da área foliar e respectiva alteração na sua fisiologia (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). Nas demais estações foram verificadas áreas foliares equivalentes, porém < porte nas estações E3, E4 e E5. Em E3 e E4 haveria ralação com o substrato que crescem, e na E5 por situa-se na desembocadura do rio dos Patos, qual recebe carga de poluentes de municípios como Nilo Peçanha e Valença? Ou associados aos teores anômalos de Pb?

4. Considerações Finais

Uma forte correlação entre os metais e a área foliar na *A. schaueriana* não foi possível, exceto para o Cu. O < porte das árvóres em E3 (4ª Praia) pode estar ligado ao substrato que crescem, pois a E2 (2ª Praia) apresenta > valor de Pb e porém > área foliar. A estação E2 (Tinharé) apresentou a > altura relativa e teor > tóxico do Pb. Assim, mesmo que admitida a hipótese de ter havido uma contaminação das amostras por Pb, especialmente em E2 e E3, esta pesquisa disponibilizou dados para uma região ainda pouco estudada.

5. Agradecimentos

A FAPESB; aos Laboratórios LEMA (UCSAL) e NEA (UFBA); Grupos Desenvolvimento, Sociedade e Natureza - DSN e Núcleo de Estudos em Biotecnologia e Conservação – NEBIC, da UCSAL.

Quadro 01. Matriz de Indicadores de Qualidade Ambiental de zonas de manguezais das ilhas de Tinharé e Boipeba, Cairu, Bahia, Brasil.

Estações	Coordenadas (UTM)	Folhas *Avicennia schaueriana*						Altura Relativa (m)	SEDIMENTO/SUBSTRATO	ASPECTOS ANTROPOGÊNICOS OBSERVADOS NO CAMPO
		Área Foliar (cm^2)	Metais Pesados (µg.g-1)							
			Intervalo de Toxidade (Ross, 1994)				Bibliografia			
			Cu	Cd	Pb	Zn				
			20-100	5,0-30	30-300	400-4000				
			PRESENTE ESTUDO							
			Cu	Cd	Pb	Zn	Pb			
E1	0510383 8515242	44,72	0,0	0,0	21,79	14,52	9,03[1]	2 a 8	Arenoso e rico em bioclastos	Resíduos Sólidos (Lixo), destaque ao pastejo foliar.
E2	0510249 8516142	54,29	18,25	0,0	167,49	22,93		2 a 10	Fino-lamoso raso e com trechos arenosos.	Corte de árvores de mangue, lixo.
E3	0510325 8520104	36,61	7,93	1,68	102,64	24,50	0,34[2]	Inferior a 5	Rochoso com trechos de sedimentos arenosos.	Barracas de alvenaria na praia, banhista, erosão costeira, riacho poluído.
E4	8520884 509273	32,63	0,0	1,61	38,76	22,95		Até 4	Rochoso, trechos de sedimentos arenosos e arenoso-lamoso.	Barracas de alvenaria, erosão costeira, riacho poluído, tratores para coletar lixo.
E5	05033797 8488164	23,69	0,0	1,78	35,66	25,99	0,02[3]	Até 5	Arenoso e arenoso-lamoso.	Alterações morfológicas na Avicennia (pastejo, galhas); lixo; lanchas.
E6	0505833 8489440	29,74	0,0	0,0	26,72	15,21		1 a 10	Arenoso-lamoso raso, de coloração cinza e fétida.	Resíduos de mariscagem; esgotos exposto; mancha de óleo, propágulos e plântulas de Avicennia.
E7	0508930 8488324	29,32	0,0	2,12	30,10	15,60	0,22[4]	2 a 10 m	Arenoso.	Sementes de Avicennia; alterações moderadas na morfologia foliar; lixo.
E8	0511260 8492542	30,34	16,30	0,0	8,21	8,48		Superior a 10	Arenoso.	Alterações morfológicas; propágulos de *Avicennia*; caramujos, o aratu, lixo.
E9	0510073 8495132	37,86	3,29	0,0	59,39	16,17		1 a 8	Arenoso.	Alterações morfológicas (manchas, perfurações).

1-**Baía de Camamu -** Oliveira (2000); 2-**São Francisco do Conde e Madre de Deus (BTS)-** Garcia (2005); 3-**São Francisco do Conde (BTS) -** Rodrigues (2005); 4-**Rio Joanes** - Barbosa (2000).

Quadro 02. Alturas de *Avicennia schaueriana* em manguezais da Bahia sobre pressão antrópica.

Estudo	Local	Impactos	Altura (m)
Oliveira (2000)	Baía de Camamu, Bahia	Mineração de barita.	1 a 5.
Araújo (2000)	Alcobaça, sul da Bahia	Esgotos.	8 a 14.
Garcia (2005)	São Francisco do Conde e Madre de Deus, Bahia	Atividade petroquímica.	1 a 7 metros, tendo a área impactada entre 1 a 4.
Rodrigues (2005)	Norte da BTS	Atividade petroquímica.	1 a 4 metros, tendo média próxima de 5.
Brito (2006)	Valença, sul da Bahia.	Atividades agroindustriais.	5 a 20 metros, com máximo de 5 nas áreas impactadas
PRESENTE ESTUDO	APA de Tinharé e Boipeba	Turismo, Saneamento, petróleo	1 a mais de 10.

Tabela 01. Matriz de Correlação entre metais em folhas de e área foliar.

	Área Foliar	Cu	Cd	Pb	Zn
Área Foliar	**1**				
Cu	**0,56**	**1**			
Cd	-0,47	-0,41	1		
Pb	-0,23	**0,56**	-0,09	**1**	
Zn	-0,73	-0,12	**0,50**	**0,56**	**1**

6. Referências

ARAÚJO, B.R.N.. **Diagnóstico Geoambiental de Zonas de Manguezal do Estuário do Rio Itanhém, Município de Alcobaça – Extremo Sul do Estado da Bahia**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, IGEO, UFBA, 2000.

BARBOSA , M.C.F. **Caracterização Biogeoquímica dos Manguezais do Estuário do Rio Joanes - Lauro de Freitas - Bahia**. 68p. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, IGEO, UFBA, 2000.

BERNINI, E.; SILVA, M.A.B.da; CARMO, T.M.S.do; CUZZUOL, G.R.F. **Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito** Santo, Brasil. *Rev. bras. Bot.* [online]. 2006, vol.29, n.4.

BITTENCOURT, A. C. S. da. P. **As Coberturas Terciárias e Quaternárias so Interior e da Zona Costeira**. *In*: BARBOSA, J. S.F; DOMINGUES, J. M. L. (Eds.). Texto Explicativo para o mapa Geológico do Estado da Bahia. Esc. 1: 1.000.000 – SGM/PPPG/FAPEX. Salvador, 2006. 109-122p.

BRITO, M.E.B. **Estudos Biogeoquímicos no Manguezal da Região Estuarina de Valença – Bahia**. 172 p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geoquímica e Meio Ambiente, UFBA, 2006.

GARCIA, K.S. **Estudos Biogeoquímicos em Folhas de *Avicennia shaueriana* Stapf & Leechman em Zonas de Zonas de Manguezal de São Francisco do Conde e Madre de Deus – BA.** 130 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, IGEO, 2005.

GONLÇAVES, M.V.P.. **Análise de Plantas de Mangue como Bioindicadoras da Qualidade Ambiental nas ilhas de Tinharé e Boipeba**. Dissertação (Mestrado) – Mestrado Profissional em Planejamento Ambiental, Superintendência de Pesquisa e Extensão, UCSAL, Salvador, 2010a.

GONÇALVES, M.V.; ROSSI, J.C.A.; SILVA, I.R.; SANTOS, N.P.C. **Qualidade das águas superficiais costeiras da área de proteção ambiental Tinharé/Boipeba, Cairu, Bahia, Brasil**. In: X Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste, 2010, Fortaleza. Anais, 2010b.

GULBERG, Liana Duarte. **Plano de Manejo da Área de Proteção Ambiental das Ilhas de Tinharé e Boipeba - Estudo de Caso**. 46 p. Monografia (Especialização) – Pós-Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo Ênfase em Produção Limpa, Escola Politécnica, UFBA, 2008.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F; ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES**. Química Nova, 2004. 27:378-386. Disponível em: quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2004/vol27n3/03-AR03073.pdf: Acesso: 06 de março de 2010.

LEÃO, C. da S.. **Caracterização Geoambiental de Zonas de Manguezal da Baía de Aratu, Bahia, Brasil.** 124 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geoquímica e Meio Ambiente, UFBA, 2004.

OLIVEIRA, Olívia Maria Cordeiro. **Diagnóstico Geoambiental em Zona Manguezal da Baía de Camamu - BA**. Niterói. RJ. 249 p. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental). UFF, 2000.

RODRIGUES, K.M.R.. **Estudos Biogeoquímicos em Folhas de** *Avicennia schaueriana* **como Indicadora de Impactos Ambientais na Região Petrolífera de São Francisco do Conde e Madre – Bahia.** Dissertação (Mestrado), Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, IGEO, UFBA, 2005.

ROSS, S.M. **Toxic Metals in Soil-Plants Systems**. John Wiley & Sons Ltda, Chinchester; 1994.

SHAEFFER-NOVELLI, Y.. **Ecossistema entre a Terra e o Mar**. São Paulo: Carabbean Ecological Research, 1995.

SILVA, I.R; NASCIMENTO, H.M. do.; ALVA, J.C.R.; Thiago, S. **Avaliação da Sensibilidade Sócio-Econômica e Ambiental para Derrames de Óleo da Costa do Dendê, Sul da Bahia**. Projeto de Pesquisa (CNPQ) do Grupo de Sociedade, Cultura e Desenvolvimento (SCD), Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial, da UCSAL, 2007.

Quantificação e regulação das taxas de emissão de amônia ao longo de 25 anos em uma Lagoa Costeira Tropical: Lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro.

Maria Carolina B. dos SANTOS[1a], Humberto MAROTTA,[1b] Alex E. PRAST[1c]

1- Laboratório de Biogeoquímica, Departamento de Ecologia, Instituto de Biologia,Universidade Federal do Rio de Janeiro.[a]mcbs_rj@ibest.com.br, [b]humbertomarotta@gmail.com, [c]aenrichprast@gmail.com

RESUMO
A amônia é um gás volátil, com propriedade de intensificar o efeito estufa e a chuva ácida. É produzido pela atividade biológica que, ao ser liberado à atmosfera, pode se depositar posteriormente nos ambientes aquáticos e terrestres, contribuindo para sua acidificação e enriquecimento de nitrogênio. Dados coletados ao longo de 25 anos (1980-2005) em quatro estações da Lagoa Rodrigo de Freitas (fonte INEA) foram utilizados para avaliar os principais fatores em escala temporal e espacial das taxas de emissão de amônia para a atmosfera. As taxas de emissão de amônia apresentaram uma imensa variação na escala interanual de -3,75 $x10^{1}$ a 3,3 $x10^{10}$µg $NH^{4+}m^{-2}h^{-1}$, mostrando uma tendência de aumento dessas taxas ao longo de 25 anos de estudo.
Palavras–chave: emissão de amônia, estudo de longa duração, lagoa costeira.

ABSTRACT
Ammonia is a volatile gas with property to intensify the greenhouse effect and acid rain. It is produced by biological activity which, when released into the atmosphere, can then be deposited in aquatic and terrestrial environments, contributing to its acidification and nitrogen enrichment. Data collected over 25 years (1980-2005) in four stations of the Lagoon (source INEA) were used to evaluate the main factors in the temporal and spatial emission rates of ammonia to the atmosphere. Emission rates of ammonia showed a huge variation in annual scale of -3,75 to 3,3 $x10^{10}$µg $NH^{4+}m^{-2}h^{-1}$, showing a tendency to increase these rates over 25 years of study.
Keywords: ammonia emission, long-term study, coastal lagoon.

1. Introdução

O lançamento de efluentes advindos da urbanização não acompanhada de infraestrutura nos ecossistemas aquáticos constitui um importante impacto humano global. Os esgotos domésticos são ricos em matéria orgânica e nutrientes inorgânicos, os quais resultam no processo de enriquecimento de nutrientes denominado eutrofização artificial (Esteves, 1998). Nesse sentido, o aporte de esgotos tem profundos impactos nos ciclos biogeoquímicos de Carbono (C) e Nitrogênio (N) nos ecossistemas naturais (Schlesinger and Peterjohn, 1991)

O nitrogênio é um dos principais nutrientes limitantes da atividade biológica, cujo aporte antropogênico tem se intensificado sensivelmente nos últimos séculos (Vitousek et al., 1997). Este nutriente limita a entrada de energia dos ecossistemas e constitui um componente da biomassa dos seres vivos (Esteves, 1998), mas cujo excesso também provoca a degradação da qualidade da água ao uso humano e a redução na diversidade biológica.

A mineralização da matéria orgânica produz gases de carbono como o CO_2 e nutrientes inorgânicos como o N amoniacal, que inclui as formas de amônia (NH_3) e íon amônio (NH_4^+) (Fenchel, 2008), sendo a quantidade dependente da razão C:N do substrato e do pH.

Na bacia de drenagem, os lagos são um destino comum aos aportes de nutrientes e de matéria orgânica, substratos que intensificam as taxas de decomposição orgânica e de emissão de gases de carbono (como CO_2 e CH_4) por estes ecossistemas à atmosfera (Marotta et al., 2009). Por conseguinte, tanto a supersaturação de NH_3 quanto sua subseqüente emissão dos lagos à atmosfera poderia ser potencialmente relevante em escala global.

Variações de longo prazo interanuais (Rantakari and Kortelainen, 2005) são dinâmicas importantes da ciclagem da matéria orgânica nos lagos. Além disso, as altas temperaturas e a disponibilidade de nutrientes, típicas dos lagos tropicais eutrofizados, podem intensificar a mineralização da matéria orgânica a nutrientes e gases (Tranvik et al., 2009).Os lagos tropicais podem apresentar processos relacionados à degradação orgânica altamente variáveis nas escalas de tempo interanual (Marotta et al.2010).

O objetivo do presente estudo foi avaliar a variação das concentrações de amônia da Lagoa Rodrigo de Freitas em um estudo de longo prazo, durante 25 anos (dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Estudos Ambientais- INEA).

2. Área de Estudo

A Lagoa Rodrigo de Freitas é um ecossistema costeiro tropical, situado na zona sul da cidade do Rio de Janeiro, Brasil, entre as latitudes 22 57’ 02’’ e 22 58’ 09’’S e longitudes 043 11’ 09’’ e 043 13’ 03’’ W. Esse ecossistema recebe diariamente grande quantidade de lixo, óleo e efluentes domésticos que aceleram seu quadro de degradação ambiental.

3. Metodologia

Amostras de água subsuperficiais (0,5m) foram coletadas, pré-filtradas (0,7mm, Whatman GF/F) e congeladas para posterior análise de nitrogênio amoniacal (NH_X – NH_3 e NH_4^+) pelo método do indofenol e nutrientes dissolvidos. O pH foi medido *in-situ* com uma precisão de 0,01, usando um pHmetro Analion PM 608. A temperatura e a salinidade foram mensuradas com um termosalinômetro YSI-30 calibrado. A velocidade do vento utilizada foi a média global de 3,28m/s (Archer and Jacobson, 2005). Os fluxos de amônia na interface água-ar foram estimados a partir de (Guimaraes and de Mello, 2006), baseando-se na diferença entre as concentrações do gás na fase líquida e na fase gasosa. Esta abordagem de longo prazo incluiu amostras no período entre os anos de 1980 a 2005 (dados cedidos pelo INEA).

4. Resultados

Notamos uma variação de 0,7 a 309µmol. L^{-1} (15,68 ±3,795) para as concentrações de nitrogênio amoniacal e uma variação de -3,97 $x10^{1}$ a 3,3 $x10^{10}$µg $NH_4^+m^{-2}h^{-1}$ (5161±946,3) para os valores de emissão de amônia no período estudado. Não houve coletas no período de 1988 a 1998 devido à problemas metodológicos no sistema de monitoramento do INEA. A alta variabilidade interanual foi observada nesse estudo de longa duração. ANOVA alinhada foi utilizada para testar se o tempo foi fonte significativa de variação para o fluxo de amônia (JMP. 5.1).

5. Discussão

A concentração de nitrogênio amoniacal é utilizada para a estimativa da emissão de amônia na interface água-ar. Os valores de nitrogênio amoniacal se mantiveram ao longo do tempo, não observando um aumento significativo dessa variável. Notamos ainda que as taxas de emissão de amônia ao longo dos anos são maiores que suas medianas, mas não possuíram uma diferença significativa entre a fase primária de coleta (1980-1989) e a última fase (2000-2006) segundo análises estatísticas feitas entre os dois períodos de coleta ($p>0,05$, teste de Dunn). A análise temporal mostra um aumento nas taxas de emissão de amônia e uma alta variabilidade dessas emissões ao longo do tempo. Nosso trabalho mostra a importância de estudos em longa duração para avaliar a variabilidade temporal e possíveis aumentos nas taxas de emissão de gases para a atmosfera, neste caso, as emissões de amônia. A importância ecológica do estudo com emissão de amônia está relacionada com o fato de que grande parte deste gás se deposita localmente mais rápido e em maior proporção do que em maiores distâncias (Sutton et al., 1998). Como conclusão, os resultados demonstram uma acentuada dinâmica inter-anual para a emissão de amônia na lagoa estudada, alcançando uma magnitude de uma ordem possivelmente em resposta ao aporte de NH_3 e alterações alóctones de nutriente na água.

Referências Bibliográficas

Archer, C. L., and Jacobson, M. Z. (2005). Evaluation of global wind power. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **110**, 20.

Esteves, F. A. Lagoas Costeiras: Origem, funcionamento e possibilidades de manejo, p.63-87. *In* F. A. Esteves [ed.], Ecologia de Lagoas Costeiras. NUPEM. 1998.

Fenchel, T. (2008). The microbial loop-25 years later. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **366**, 99-103.

Guimaraes, G. P., and de Mello, W. Z. (2006). Estimate of ammonia fluxes at the air-sea interface in the Guanabara Bay - A preliminary study. *Quimica Nova* **29**, 54-60.

Marotta, H., Duarte, C. M., Meirelles-Pereira, F., Bento, L., Esteves, F. A., and Enrich-Prast, A. Long-Term CO2 Variability in Two Shallow Tropical Lakes Experiencing Episodic Eutrophication and Acidification Events. *In* "Ecosystems", Vol. 13, pp. 382-392.

Marotta, H., Duarte, C. M., Sobek, S., and Enrich-Prast, A. (2009). Large CO2 disequilibria in tropical lakes. *Global Biogeochemical Cycles* **23**.

Rantakari, M., and Kortelainen, P. (2005). Interannual variation and climatic regulation of the CO2 emission from large boreal lakes. *Global Change Biology* **11**, 1368-1380.

Schlesinger, W. H., and Peterjohn, W. T. (1991). Processes Controlling Ammonia Volatilization from Chihuahuan Desert Soils. *Soil Biology & Biochemistry* **23**, 637-642.

Sutton, M. A., Milford, C., Dragosits, U., Place, C. J., Singles, R. J., Smith, R. I., Pitcairn, C. E. R., Fowler, D., Hill, J., ApSimon, H. M., Ross, C., Hill, R., Jarvis, S. C., Pain, B. F., Phillips, V. C., Harrison, R., Moss, D., Webb, J., Espenhahn, S. E., Lee, D. S., Hornung, M., Ullyett, J., Bull, K. R., Emmett, B. A., Lowe, J., and Wyers, G. P. (1998). Dispersion, deposition and impacts of atmospheric ammonia: quantifying local budgets and spatial variability. *Environmental Pollution* **102**, 349-361.

Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L. B., Kortelainen, P. L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., Leech, D. M., McCallister, S. L., McKnight, D. M., Melack, J. M., Overholt, E., Porter, J. A., Prairie, Y., Renwick, W. H., Roland, F., Sherman, B. S., Schindler, D. W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M. J., Verschoor, A. M., von Wachenfeldt, E., and Weyhenmeyer, G. A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* **54**, 2298-2314.

Vitousek, P. M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., Schlesinger, W. H., and Tilman, G. D. (1997). Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. *Ecological Applications* **7**, 737-750.

Distribuição de pigmentos em amostras de testemunhos lacustres. Indicador de mudanças climáticas.

Sandro FROEHNER, Karina Scurupa MACHADO, Filipe FALCÃO

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Ambiental - froehner@ufpr.br, ks_machado@yahoo.com.br, filipefalcao@ufpr.br

RESUMO
Neste trabalho avaliamos a distribuição de pigmentos como clorofila (a e b), α-caroteno, β-caroteno e fucoxantina em amostras de testemunhos de um lago localizado na região metropolitana de Curitiba. Pigmentos são substâncias que representam comunidades fototrópicas produzidas por algas e plantas terrestres ou aquáticas e são predominantes segundo determinadas condições como clima, nutrientes e processos diagenéticos. O perfil da distribuição de tais substâncias podem ser associadas com mudanças na predominância de uma determinada comunidade, a qual por sua vez está relacionada à alguns processos como mudanças climáticas. Os resultados mostram uma distribuição variada de clorofila (a e b). Já os demais pigmentos tiveram uma distribuição que não mostram mudanças significativas nas comunidades predominantes. As variações encontradas dos pigmentos foram associadas à mudanças na predominância de comunidades fototrópicas.

Palavras chave: pigmentos, clorofila, fucoxantina, testemunho, mudanças climáticas.

ABSTRACT
In this study it was assesses the distribution of pigments such as chlorophyll (a and b), α-carotene, β-carotene and fucoxanthin in core sediments samples from a lake located in the region of Curitiba-PR. Pigments are substances that represent phototropic communities produced by algae and higher land plants and also by aquatic plants. Generally, the predominant community is determined by some conditions such as climate, nutrients and diagenetic processes. The pattern of distribution of pigments may be associated with changes in the predominant community, which in turn is related to some processes such as climate change. The results showed a varied distribution of chlorophyll (a and b). Other pigments already had a distribution that does not show significant changes in communities. The observed variations of the pigments were associated with changes in the prevalence of phototropic communities.

Keywords: pigments, chlorophylls, fucoxanthin, core samples, climatic changes.

1. Introdução

Nos últimos anos as buscas pelo entendimento nas mudanças climáticas tem se voltado quase que exclusivamente para o ciclo do carbono orgânico, especialmente o carbono orgânico depositado nos sedimentos de oceanos e lagos, os quais estão relacionados com a produção primária do meio investigado (oceano ou lagos). Um típico exemplo de tais investigações são os pigmentos como a clorofila-a. Pigmentos (Tabela 1) representam comunidades fototrópica produzidos por algas e outros organismos fotossintetizantes (Villanueva e Hastings, 2000). Assim como as demais substâncias, os pigmentos têm como destino final a deposição nos sedimentos. Desta forma, testemunhos podem servir na reconstrução das comunidades e produção fototrópicas passadas, os quais podem refletir mudanças causadas por fatores antrópicos (Leavitt e Hodgson, 2001). Até o momento, a avaliação da presença de pigmentos em sedimentos tinha como foco mudanças

nas estruturas dos fitoplacntons em resposta à abundancia de nutrientes. No entanto, a distribuição de pigmentos em amostras de sedimentos e especialmente em testemunhos podem trazer valiosas informações relacionadas à possíveis mudanças climáticas. Um típico exemplo de tal comportamento é a clorofila-a, usada freqüentemente como um indicador de produção primária. O acúmulo de clorinas, produtos da transformação da clorofila em sedimentos, tem sido proposto como um indicador de mudanças na produção primária em escalas de tempo glacial-interglacial. Todavia, fatores diagenéticos podem distorcer o acúmulo nos sedimentos.

Tabela 1. Exemplo de alguns pigmentos encontrados em amostras de água e em sedimentos relacionados com a afinidade taxonômica. O grau de estabilidade varia de 1 até 4 (Reuss, 2005). Estabilidade 4 significa maior probabilidade de encontrar o referido pigmento no sedimento.

Pigmento	Afinidade	Estabilidade
Clorofila a	Algas fotossintetizantes, plantas terrestres	3
Clorofila b	Algas verdes euglenofitos, plantas terrestres	2
Clorofila c	Dinoflagelados, diatomáceas, crisofitas	4
α-caroteno	Criptofitas, rodofitas	2
Diadinoxantina	Diatomáceas, dinoflagelados, crisófitas	3
Neoxantinas	Algas verdes, euglenofitas, plantas terrestres	4
Cantaxantina	Cianobactérias	1

Estudos recentes com testemunhos mostraram mudanças na eutrofização assim como na flora dominante considerando períodos acima de 100 anos (Chen et al., 2001). Já testemunhos do mar Báltico apontaram para um “boom” de cianobactérias e mudanças nas concentrações de clorofila. Estas observações foram justificadas por mudanças climáticas significativas, embora o período considerado fosse de aproximadamente 8.000 anos. Considerando a distribuição de vários pigmentos, este trabalho teve como objetivo explorar tal distribuição em amostras de testemunhos na tentativa de associar com mudanças climáticas ou com episódios de interferência antrópica.

2. Materiais e Métodos.

2.1. Área estudada

Os testemunhos foram coletados no lago Vossoroca, o qual foi o objeto de estudo. O lago está localizado na cidade de Tijucas do Sul – PR. Grande parte da área de cobertura do lago está inserida na área de Preservação Ambiental de Guaratuba. A região de estudo

está localizada no primeiro planalto paranaense, apresenta clima classificado como subtropical úmido com verões quentes e invernos com geadas. A precipitação anual é de 1800 a 2000 mm e a altitude local corresponde a 850 m. O tipo de solo predominante é o Cambissolo na porção sul do reservatório, Podzólico vermelho-amarelado em regiões ao norte e Latossolo vermelho-amarelo ao leste do lago.

2.2. Coleta, extração e determinação dos pigmentos nos testemunhos.

Foram coletados dois testemunhos de 70 cm com o auxílio de um tubo de PVC. As amostras foram coletadas em abril, período em que o lago não estava cheio, facilitando a coleta. Os testemunhos foram seccionados a cada 5 cm e armazenados em sacos plásticos e mantidos em temperatura de 4° C até a chegada no laboratório. No laboratório foram mantidos congelados até o início do procedimento de extração. Foram analisados os seguintes pigmentos: clorofila-a, clorofila-b, α-caroteno, β-caroteno e fucoxantina. Os pigmentos foram extraídos conforme procedimento descrito em Villanueva e Hastings (2000) e Reuss (2005). Resumidamente, o procedimento consistiu na secagem (liofilização) e extração com acetona. O extrato foi analisado por cromatografia líquida (HPLC).

3. Resultados e Discussão.

Ambos os testemunhos apresentaram distribuição semelhante dos pigmentos investigados. Embora a clorofila-a e clorofila-b foram os pigmentos com a maior concentração nos dois perfis amostrados. Geralmente, clorofila (a, b ou c) está associada com algas ou mesmo com plantas terrestres, assim como aquáticas. Percebeu-se que o perfil da distribuição da clorofila teve concentração mais elevadas na secção 35-40 cm. Este aumento acentuado, possivelmente, pode estar associado à episódios em que houve uma intensificação na produção destas algas, resultados de interferências antrópicas, como a introdução de nutrientes ou mesmo à intensificação de processos diagenéticos. Tal observação é comprovada pela distribuição do β-caroteno que está associado à presença de algas, de um modo geral, assim como de plantas terrestres. Já a fucoxantina, não teve diferenças significativas ao longo do perfil, todavia esteve presente em quase todo o perfil, sendo que as maiores concentrações foram observadas nas seções entre 50-55 cm, variando de 0.02 ng/g até 0.05 ng/g.

A literatura, até o momento, apresenta poucos estudos em que pigmentos são utilizados como indicadores de mudanças climáticas. No entanto, pelos resultados

preliminares, claramente se observa que as comunidades fototrópicas tiveram alterações significativas ao longo do período, dado pela comunidade de bactérias e algas, indiretamente registradas pelas variações, abruptas algumas vezes, do conteúdo dos pigmentos.

Conclusões

Embora os resultados sejam preliminares, o cenário apresentado pela distribuição dos pigmentos mostra mudanças nas comunidades predominantes ao longo do tempo, possivelmente resultado de mudanças climáticas, abundância de nutrientes ou até mesmo de interferência antrópica. Embora sejam poucos os trabalhos na literatura que relacionam pigmentos como indicadores de mudanças climáticas, fica claro a utilidade de tais marcadores na construção de mudanças climáticas passadas. Finalmente, os resultados apontam que houve mudanças devido à predominância alternada das comunidades fototrópicas. As mudanças são resultantes de uma combinação de fatores tais como clima local, processos diagenéticos, assim como cargas influentes no lago.

Referências

Chen, N. H., Bianchi, T. S., McKee, B. A., Bland, J. M. (2001) Historical trends of hypoxia on the Louisiana shelf: application of pigments as biomarkers. Organic Geochemistry 32, 543-561.

Leavitt, P. R., Hodgson, D.A. (2001) Sedimentary pigments. In: Smol JP, Birks HJB, Last WM (eds) Tracking environmental change using lake sediments. Volume 3: Terrestrial, algal, and siliceous indicators. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 295-325

Reuss, N. (2005) Sediment pigments as biomarkers of environmental change. Tese de Doutorado, University of Copenhagen, Dinamarca.

Villanueva, J., Hastings, D.W., 2000. A century-scale record of the preservation of chlorophyll and transformation products in anoxid sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 64(13), 2281-2294.

DETECÇÃO DE Pb, Cd, Cr E Zn EM BIVALVE LIMNÍCO DE ÁGUA DOCE – RIO RIBEIRA DE IGUAPE - SP

RODRIGUES, V.G.S[1], FUJIKAWA, A[2], ABESSA, D.M.S[2], MARTINS, L.M[3], SÍGOLO, J.B[4]

1- Departamento de Geotecnia – EESC – USP - valguima@sc.usp.br; 2– Departamento de Gerenciamento Costeiro e Biologia Marinha - CLP – UNESP - alinefujikawa@yahoo.com.br; dmabessa@clp.unesp.br; 3– PROCAM - USP - leticiamanolio@usp.br; 4- Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental – IGc – USP - jbsigolo@usp.br

Resumo
O principal objetivo deste estudo foi investigar a contaminação pelos metais (Pb, Cd, Cr e Zn) no rio Ribeira de Iguape (Estado de São Paulo, Sudeste do Brasil), utilizando o bivalve limníco *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) como monitor biológico. As concentrações de metais foram medidas por HR-ICPMS e AAS nos tecidos secos de bivalves coletados no rio Ribeira. Os valores médios dos metais detectados nos tecidos do monitor biológico (*Anodontites tenebricosus*) foram da ordem de: 1,00 µg/g de Cd; 152,89 µg/g de Zn; 14,79 µg/g de Cr e 4,40 µg/g de Pb. As análises realizadas nos tecidos de *A. tenebricosus* indicaram que o nível de Pb está acima do valor de referência "área controle" (0,45 µg/g) e acima do valor de referência da ANVISA-Brasil (2,00 µg/g). Os resultados exibiram que as concentrações de Pb são elevadas, principalmente no município de Iporanga, mostrando a biodisponibilidade deste elemento não-essencial no rio Ribeira de Iguape.

Palavras-chave: monitor biológico, rio Ribeira de Iguape, metais

Abstract
This study aimed to investigate the contamination of Ribeira de Iguape River (São Paulo State, Southeastern Brazil) for metals (Pb, Cd, Cr and Zn), using the limnic bivalve *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) as a biological monitor. The metals concentrations were measured by HR-ICPMS and AAS in tissue samples. Tissues of this biological monitor exhibited mean levels of 1.00 µg/g Cd; 152.89 µg/g Zn; 14.79 µg/g Cr and 4.40 µg/g Pb. Tissue analysis revealed that the level of Pb for the *Anodontites tenebricosus* exceeds the natural values "control site" (0.45 µg/g) and reference value ANVISA-Brazil (2.00 µg/g). The results showed that the concentrations de Pb was higher, mainly in the Iporanga, showing the bioavailability of this non-essential element in the Ribeira de Iguape River.

Keywords: biological monitor, Ribeira de Iguape river, metals

1. Introdução

A região do Vale do Ribeira, extremo nordeste do Estado do Paraná e sudeste do estado de São Paulo, foi palco de intensa atividade de mineração, tendo sido explotadas nove minas, cujo foco de interesse principal era a obtenção de Pb, e subsidiariamente, Ag e Au. Segundo Cassiano (2001), por aproximadamente 40 anos, elementos tóxicos (As, Cd, Pb, Cu e Zn) foram lançados no rio Ribeira de Iguape como rejeitos do beneficiamento do minério e escória de fundição.

Para verificar, se ainda hoje, os metais que foram lançados no rio Ribeira na forma de resíduos estão biodisponíveis, utilizou-se uma espécie de bivalve de água doce (*Anodontites tenebricosus*) como monitor biológico da contaminação. A incorporação de

metais pela biota a partir dos sedimentos é freqüente, como observado em diversas localidades, como os estuários de Suderben, na Índia, onde camarões foram contaminados por Cd, Zn e Pb presentes nos sedimentos (Guhathakurta e Kaviraj, 2000).

A biota tornou-se uma importante ferramenta em programas de monitoramento ambiental, uma vez que a biodisponibilidade dos contaminantes é medida diretamente. Moluscos bivalves têm sido extensivamente empregados na avaliação da contaminação de ambientes aquáticos (Tomazelli et. al., 2003; Guimarães e Sígolo, 2008) por metais e outros contaminantes, pois fornecem informações robustas e integradas sobre o impacto ambiental e biodisponibilidade de tais elementos.

2. Materiais e Métodos

Para a realização deste estudo foram coletadas e analisadas amostras de *Anodontites tenebricosus*, espécie nativa de bivalve de água doce. Esses exemplares foram coletados em 5 pontos ao longo do rio Ribeira de Iguape, sendo o **CR** localizado a montante da porção contaminada pela atividade de mineração (amostra de referência – área controle); **IR** e **PT** apresentando influência das atividades de mineração realizadas na mina do Rocha e da usina de beneficiamento do Rocha; **IP** e **SI** com influência de todas as atividades de mineração realizadas no Vale do Ribeira e da usina de beneficiamento PLUMBUM.

A determinação quantitativa dos metais (Pb, Cd e Cr) foi realizada em Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS); Element 1 com a geometria reversa marca Finnigan MAT (Bremen – Alemanha). Tal determinação foi realizada no Laboratório de Caracterização Química (LCQ) do Instituto de Pesquisa Energética (IPEN). A detecção de Zn foi realizada no mesmo laboratório, a partir de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), modelo AA220-FS - fabricado pela Varian.

3. Resultados

Com o intuito de verificar se indivíduos da espécie *A. tenebricosus* estavam filtrando os metais presentes nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, analisou-se o tecido seco dessa espécie, onde foram detectados: Cd, Pb, Cr e Zn (Tabela 1). Os valores médios dos metais determinados na *A. tenebricosus* foram da ordem de: 1,00 µg/g de Cd; 4,40 µg/g de Pb; 14,79 µg/g de Cr e 152,89 µg/g de Zn.

Tabela 1 - Concentrações de metais detectados nos tecidos (base seca) de *Anodontites tenebricosus*. Unidade de medida: (µg/g).

Amostras	Cd	Pb	Cr	Zn
CR (ÁREA CONTROLE)	**0,45**	**1,29**	**11,26**	**90,09**
IR	0,71	3,68	18,26	136,20
PT	1,69	2,90	26,59	211,67
IP	1,05	3,80	9,33	163,54
SI	1,09	10,32	8,50	162,96
VMP* ANVISA	**1,0**	**2,0**	-	-
VMP* Decreto 55.871/65-GP	-	-	-	**50**

*VMP: valor máximo permitido

As maiores concentrações de Pb (Tabela 1) foram detectadas nos indivíduos coletados nos pontos de amostragem **IP** (3,80 µg/g) e **SI** (10,32 µg/g), ambos localizados no município de Iporanga, porção do rio a jusante de todas as atividades de mineração e das usinas de beneficiamento do minério. Para os outros elementos aqui investigados (Cd, Cr e Zn), as concentrações mais elevadas foram detectadas na amostra **PT**, com influência apenas da mina do Rocha e da usina de beneficiamento do Rocha (Tabela 1).

De maneira geral, as concentrações de Pb determinadas para a espécie *A. tenebricosus* ultrapassaram os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em peixes e produtos de pesca estabelecidos pela legislação brasileira (Portaria 658/98 da ANVISA, equivalente a 2,0 µg/g para este metal), para todos os pontos de amostragem com exceção do ponto correspondente ao valor de referência "área controle" (**CR-ANO**).

As concentrações de Pb, também foram comparadas com os valores de referência (amostra controle). Os valores de Pb determinados para a espécie *A. tenebricosus* ao longo do rio Ribeira de Iguape estão acima dos valores encontrados para área controle (1,29 µg/g), para todos os pontos de amostragem (Tabela 1).

As concentrações mais elevadas de Cd para esta espécie foram encontradas na amostra coletada no ponto **PT** (influência só das atividades de mineração e beneficiamento realizadas na mina do Rocha), correspondente a 1,69 µg/g, estando acima do valor de referência definido pela Portaria 658/98 da ANVISA (1,00 µg/g). Essa concentração quando comparada com o valor de referência natural (área controle), também se encontra acima do mesmo, ultrapassando em 3,75 vezes este valor de referência (área controle).

As concentrações de Zn detectadas nos tecidos de *A. tenebricosus* encontram-se bem acima dos valores determinados na amostra de referência natural "área controle"

(90,09 µg/g), mostrando que ao longo do rio está ocorrendo bioacumulação deste elemento (Tabela 1).

O teor de Cr variou de um ponto de coleta para outro, estando abaixo do valor de referência natural "área controle" nas amostras **IP** e **SI** (Tabela 1). A maior concentração de Cr foi observada na amostra **PT**. Esse elemento está acima dos valores de referência natural (11,26 µg/g) nos pontos de amostragem **IR** (18,26 µg/g) e **PT** (26,59 µg/g).

4. Conclusão

Com os resultados obtidos pôde-se concluir que os metais lançados na forma de resíduos da mineração no rio Ribeira de Iguape continuam biodisponíveis e estão sendo filtrados e incorporados pela espécie de bivalve nativo *Anodontites tenebricosus*. Dos metais investigados o Pb é o que exibiu valores mais preocupantes, estando acima dos valores da ANVISA e da área controle. A porção próxima ao município de Iporanga foi a que exibiu maiores concentrações de Pb nos tecidos de *Anodontites tenebricosus*, necessitando de monitoramento constante.

Para os outros metais analisados, nota-se que as concentrações determinadas nessa espécie de bivalve estão acima dos valores determinado na área controle, indicando que ao longo do rio está ocorrendo enriquecimento destes metais na *A. tenebricosus*.

5. Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo de pós-doutoramento (Processo 08/54607-5) e auxílio individual à pesquisa (Processo 09/52762-6).

6. Referência Bibliográfica

ANVISA. Portaria nº685/98. Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. Disponível em: HTTP://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm.

CASSIANO, A.M. Estudo da contaminação por metais na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2001.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J.B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula flumínea*) rio Ribeira de Iguape. Química Nova. V.31. 1696-1698, 2008.

GUHATHAKURTA, H.; KAVIRAJ, A. Heavy metal concentration in water, sediment, shrimp (*Penaeus monodon*) and mullet (*Liza parsia*) in some brackish water ponds of Sunderban, India. *Marine Pollution Bulletin*, 40 (11): 914-920, 2000.

TOMAZELLI, A.C.; MARTINELLI, L.A.; AVELAR, W. E.P.; CAMARGO, P.B.; FOSTIER, A.; FERRAZ, E.S.B.; KRUG, F.J.; JÚNIOR, D.S. Biomonitoring of Pb and Cd in two impacted watersheds in southeast Brazil, using the freshwater mussel *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) (Bivalvia: Mycetopodidae) as a biological monitor. V46 (4), 673-648p. 2003.

Fluxos de N_2O e a influência de fatores reguladores em solos marginais de uma baía pantaneira (Ladário/MS Brasil)

Viviane Figueiredo SOUZA[1a], Lars LIENGAARD[2], Alex Enrich PRAST[1b]

1a- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - vivi.bioufrj@hotmail.com; 2- Universidade de Copenhagen (UC) - liergaard@bio.ku.dk; 1b- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - aenrichprast@gmail.com

Resumo
Fluxos de óxido nitroso (N_2O) foram medidos através do uso de mesocosmos em solos marginal de uma baía pantaneira, onde fatores reguladores da produção do gás, como nitrato (NO_3^-), carbono, e pH, foram avaliados. O equipamento Photoacoustic Gas Monitor INNOVA 1412 foi utilizado para medir a concentração do gás durante 7 dias. Os fluxos em todos os tratamentos não se diferenciaram significativamente antes das adições feitas, variando de -15,5 (consumo) a 4456,5 (emissão) µg $N.m^{-2}.h^{-1}$. Porém, após as adições, o tratamento com NO_3^- se diferenciou dos outros, mostrando a grande influência desse nutriente no ambiente pantaneiro (de 2010 a 6977 µg $N.m^{-2}.h^{-1}$). A adição de carbono também foi representativa, já que o processo formador de N_2O degrada matéria orgânica. Entretanto, é provável que esse ambiente não seja limitado por carbono, já que os fluxos foram bem inferiores ao do NO_3^-.
Palavras-chave: Fluxo de óxido nitroso, nitrato, carbono, pH, pantanal

Abstract
Nitrous oxide (N_2O) fluxes were measured through mesoscosms in marginal soil of a Pantanal's bay and regulating factors of its production, such as nitrate (NO_3^-), carbon and pH were evaluated. Photoacoustic Gas Monitor INNOVA 1412 equipment was used to measure the gas concentration during 7 days.The fluxes in all treatments didn't differ significantly before additions, ranging from -15,5 (consumption) to 4456,5 (emission) µg $N.m^{-2}.h^{-1}$. However, after additions, NO_3^- differentiated from the others, showing its great influence in Pantanal's soil (from 2010 to 6977 µg $N.m^{-2}.h^{-1}$). The carbon addition also was representative because the former process of N_2O an organic matter mineralization. However it's likely that this environment is not carbon limited because its fluxes were lower than NO_3^- fluxes.
Keywords: Nitrous oxide flux, nitrate, carbon, pH, pantanal

1. Introdução

Ambientes tropicais aquáticos têm sido pouco estudados no que diz respeito aos processos que originam o óxido nitroso (N_2O; Pina-Ochoa & Alvarez-Cobelas, 2006). Esse gás de efeito estufa é 310 vezes mais potente e tem maior tempo de residência na atmosfera (120 anos), do que o CO_2. Além disso, o N_2O é similar aos CFCs, pois são instáveis na estratosfera e liberam ativos químicos que causam destruição catalítica da camada de ozônio (Ravishankara *et al.,* 2009) o que causa mudanças climáticas. Apesar de sua baixa concentração atmosférica, esta tem aumentado em torno de 18% desde a era pré-industrial, quando era 270 ppb passou a ser 319 ppb em 2005 (Chapuis-Lardy *et al.,* 2007).

Sua produção se dá nos compartimentos água, solo e sedimentos por 2 processos microbianos, a nitrificação e a desnitrificação (Ma *et al.*, 2008). A nitrificação, oxidação da amônia (NH_3) à NO_3^-, ocorre na faixa óxica dos compartimentos (Kampschreur *et al.,* 2009) e o N_2O é um subproduto (Schmidt *et. al*, 2001). Já a desnitrificação, processo que degrada

matéria orgânica e reduz NO^-_3 à N_2/N_2O, ocorre nas zonas anóxicas (Kuschk *et al.* 2003). Esse último é regulado, nos ecossistemas, por alguns fatores como: concentração de oxigênio, carbono, NO^-_3 e pH (Kampschreur *et al.,* 2009; Seitzinger, 1988).

Diante desses fatores reguladores, vemos que áreas alagadas tropicais são potenciais emissores de N_2O, já que há excesso de matéria orgânica, pulsos hidrológicos que alternam a oxigenação do sedimento e as condições limnológicas dos solos (Seitzinger *et al.*, 2006). O objetivo do estudo foi avaliar a dinâmica de produção do N_2O no solo marginal de uma área alagada tropical, analisando seus fatores reguladores.

2. Materiais e métodos

2.1 Área de Estudo

As coletas de solos foram realizadas no Lago 1, localizado na porção oeste da planície de inundação do Pantanal Matogrossense (Ladário/MS; 19° 00' S e 57° 36' W). A amostragem foi realizada em novembro de 2009, no período de seca, em um ponto às margens do lago. Nessa área, o solo fica desnudo na seca e alagado na cheia. Assim, conseguimos simular a enchente do sedimento, quando o N_2O é mais produzido devido à anoxia.

2.2 Metodologia

Foram coletadas 16 réplicas de solo com testemunhos de PVC, formando assim 4 grupos. Foram feitos 4 tratamentos nos solos, um grupo foi usado com controle, outro para avaliação de nitrato, outro para carbono e o último para pH. No primeiro dia, adicionamos água do lago, iniciando o experimento. O fluxo de N_2O foi mensurado utilizando o aparelho Photoacoustic Gas Monitor INNOVA 1412. Nos três primeiros dias, só água do lago foi usada, avaliando a emissão natural. Quando as concentrações diminuíram, no terceiro dia, acrescentamos os compostos: 100 mL da solução de KNO_3 5mM no grupo NO_3^-; 100 mL de glucose 0,01mM com água do lago no grupo carbono; e para o pH, fizemos uma solução com ácido HCl 20% e água do lago e adicionamos 100mL para baixar o pH da água e do sedimento para 3. No controle foi acrescida apenas 100mL de água do lago nos testemunhos. As leituras foram feitas ao longo de 168 horas, vedando os testemunhos durante as medidas, e o pH foi mensurado no terceiro dia, antes da adição, e no quinto dia. Foi usado o pHmetro Methron para medir o pH. O cálculo do fluxo de N_2O foi baseado em Liengaard *et al*., 2010 (comunicação pessoal).

3. Resultados

Os fluxos de óxido nitroso encontrados nos 4 tratamentos realizados não apresentaram diferenças significativas no período anterior as adições (ANOVA Repetida com pós-teste de Tukey $p<0,05$), mas verificamos que alguns tratamentos foram diferentes significativamente após as adições ($p<0,05$). O tratamento controle apresentou diferença significativa apenas com o tratamento nitrato e o carbono, e o tratamento nitrato com o carbono e o pH. Porém, a mais nítida diferença é do nitrato, que se destacou dos outros valores, aumentando tanto seu valor mínimo de fluxo, quanto seu valor máximo (2010 a 6977 µg $N.m^{-2}.h^{-1}$), comparado com os outros tratamentos.

4. Discussão

Os fluxos de N_2O encontrados mostram o comportamento do gás quando o sedimento é alagado no período da cheia (antes da adição). Comparando com dados da literatura, verificamos que em 3 manguezais da Ásia, ambientes que também sofrem variações de nível d'água, os valores de emissão de N_2O são inferiores aos do nosso estudo, como por exemplo: 3,92 a 667,24; 11,48 a 21,56 e 5,6 a 13,24 ug $N.m^{-2}.h^{-1}$ (Chen *et al.,* 2010). Assim, notamos que o Pantanal, com fontes naturais de nutrientes e condições idéias para processos do ciclo do nitrogênio, é uma potencial fonte desse gás de efeito estufa.

Após as adições feitas nos respectivos tratamentos, verificamos que a adição de NO_3^-, principal regulador da desnitrificação (McCrackin & Elser, 2010), influenciou significativamente o fluxo, aumentando bastante no horário em seguida da adição. Dessa forma, vemos que o ambiente tem um potencial desnitrificante alto, podendo emitir muito N_2O, caso haja fonte de NO_3^-.

O carbono também teve diferença significativa do controle após a adição. Como a desnitrificação é um processo que degrada matéria orgânica (Fennel *et al.,* 2009), consideramos que o carbono lábil disponível aumentou a eficiência do processo. Porém, esse aumento não foi tão perceptível quanto o do com nitrato, já que houve diferença significativa entre eles. Isso pode indicar que não há limitação por carbono nesse ambiente. Já o tratamento de pH não se diferenciou do controle, o que pode indicar que este não é um fator tão relevante nesse ambiente, ou nós não conseguimos modificar o pH do sedimento.

5. Referências

Chapuis-Lardy, L.; Wrage, N.; Metay, A.; Chottes, J.; Bernoux, M.; 2007. Soils, a sink for N_2O: A review. Global Change Biology 13: 1-17.

Chen, G.C.; Tam, N.F.Y; Ye, Y.; 2010. Summer fluxes of atmospheric greenhouse gases N_2O, CH_4 and CO_2 from mangrove soil in South China. Science of the Total Environment 408: 2761–2767

Fennel, K.; Brady, A.; DiToro, D.; Fulweiler, R.W.; Gardner, W.S.; Giblin, A; McCarthy, M.J.; Rao, A.; Seitzinger, S.; Thouvenot-Korppoo, M.; Tobias, C.; 2009. Modeling denitrification in aquatic sediments. Biogeochemistry 93:159-178.

Kampschreur, M.J.; Temmink, H.; Kleerebezem, R.; Jetten, M.S.M.; van Loosdrecht, M.C.M. 2009. *Nitrous oxide emission during wastewater treatment.* Water Research. **43**: 4093-4103

Kuschk, P.; WieXner, A.; Kappelmeyer, U.; WeiXbrodt, E.; K.astner, M.; Stottmeister, U.; 2003. *Annual cycle of nitrogen removal by a pilot-scale subsurface horizontal flow in a constructed wetland under moderate climate*. Water Research. **37**. 4236–4242p.

Ma, W.K.; Bedard-Haughn, A.; Siciliano, S. D.; Farrell, R. E.; 2008. *Relationship between nitrifier and denitrifier community composition and abundance in predicting nitrous oxide emissions from ephemeral wetland soils.* Soil Biology & Biochemistry 40: 1114–1123p

McCrackin, L.M. and Elser, J.J.; 2010. Atmospheric nitrogen deposition influences denitrification and nitrous oxide production in lakes. Ecology 91(2): 528-539.

Pina-Ochoa, E. and M. Alvarez-Cobelas, 2006 *Denitrification in aquatic environments: A cross-system analysis.* Biogeochemistry, **81**(1): 111-130.

Ravishankara, A.R.; Daniel, J.S.; Portamann, R.W. 2009. *Nitrous oxide (N2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century.* Science. **326** (123): 123-125.

Schmidth, I.; Zart, D.; Bock, E.; 2001. *Effects of gaseous NO_2 on cells of Nitrosomonas eutropha previously incapable of using ammonia as an energy source*. Antonie van Leeuwenhoek **79:** 39–47p.

Seitzinger, S. P.; 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. Limnology and Oceanography **33**:702-724.

Seitzinger, S.; Harrison, J.A; Bo Hlke, J.K.; Bouwman, A.F.; Peterson, B.; Tobias, C.; Van Drecht, G. 2006. *Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis.* Ecological Application. **16(6)**: 2064-2090.

Grado de piritización de metales en suelos de manglar, Casemiro de Abreu, sudeste de Brasil

Natalia Borrelli[1, 2], Wilson Thadeu Valle Machado[3], Camila Campos Lopes[4], Antonia Gislaine Brito Marques[4], Tiago Osório Ferreira[4], Margarita L. Osterrieth[1], Aline Soares Freire[3], Ricardo Erthal Santelli[3], Antonio Soares da Silva[5], Heloisa Helena Gomes Coe[5], C. Guizan Silva[3]

1- Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina - nlborrel@mdp.edu.ar, mosterri@mdp.edu.ar; 2- CONICET; 3- Universidade Federal Fluminense, Brasil - wmachado@geoq.uff.br, alinesoaresfreire@gmail.com, santelli@geoq.uff.br, cguizan@id.uff.br; 4- Universidade Federal do Ceará, Brasil- tiago@ufc.br, camila.npc@hotmail.com, gisamarkes@yahoo.com.br; 5- Universidade do Estado do Rio de Janeiro- antoniossoares@gmail.com, heloisacoe@yahoo.com.

Resumen
En este trabajo se presentan los resultados preliminares sobre el grado de piritización del hierro (DOP) y metales traza Mn, Cu, Ni y Zn (DTMP) en suelos de manglar del municipio de Casemiro de Abreu, Río de Janeiro. En general, los valores de Eh, pH y DOP responden a la microtopografía. Los valores DOP aumentan hacia las zonas más bajas. Los DTMPs podrían ser explicados por la cinética de reacción de los metales con los sulfuros, por mecanismos de co-precipitación con pirita, por la formación sulfuros de hierro mixtos y por la existencia de complejos procesos redox (como por ejemplo, aireación por la rizósfera y bioturbación).
Palabras clave: Hierro, Metales traza, Fraccionamiento geoquímico

Abstract
In this work we presents preliminary results on the degree of piritización of iron (DOP) and trace metals Mn, Cu, Ni and Zn (DTMP) in mangrove soils in the municipality of Casemiro de Abreu, Rio de Janeiro. In general, the values of Eh, pH and DOP respond to the microtopography. DOP values increase towards the lower areas. The DTMPs could be explained by the reaction kinetics of metals with sílfides, by co-precipitation mechanisms with pyrite, by the formation of mixed iron sulfides and by the existence of complex redox processes (such as the rhizosphere aeration and bioturbation).
Keywords: Iron, Trace metals, Geochemical fractionation

1. Introducción

En ambientes costeros de manglar, la disponibilidad de hierro, de materia orgánica, de sulfatos y la dinámica hidrológica, influencian la formación y/o disolución de sulfuros de hierro, como pirita y “acid volatile sulfides” (AVS), siendo procesos claves en la biogeoquímica de estos ambientes (Otero *et al*., 2006). El grado de piritización, además de condicionar la distribución del hierro, puede determinar el comportamiento de metales traza (Morse y Luther, 1999). Debido a la falta de antecedentes en relación a esta temática y a la ausencia de fuentes de contaminación en la zona de estudio, en este trabajo se presentan los resultados preliminares sobre el grado de piritización del hierro y metales traza en suelos de manglar del municipio de Casemiro de Abreu, Río de Janeiro.

2. Materiales y Métodos

Las muestras fueron colectadas en una transecta mediante tubos de acrílico de 12 a 15cm, bajo diferente cobertura vegetal: Rhizophora mangle (R1 y R2) y Laguncularia

racemosa (L1 y L2) (Fig. 1A). Se analizaron 3 profundidades de los testigos (0-4 o 0-5cm; 4-8 o 5-10cm; 8-12 o 10-15cm). En cada muestra se determinó pH y Eh de los suelos por medio de electrodos portátiles. Todas las muestras fueron congeladas hasta el momento de su tratamiento. Se realizó la separación secuencial de las fracciones reactivas (intercambiable, carbonatos, ferridrita, lepidocrocita, óxidos y oxihidróxidos cristalinos) y piritica (Tessier *et al*.,1979; Huerta-Díaz y Morse, 1990; Fortin *et al*., 1993) para calcular el grado de piritización del Fe (DOP) y metales traza (DTMP). En los extractos de cada fracción se determinó la concentración de Fe, Mn, Cu, Ni y Zn por medio de ICP OES.

3. Resultados y Discusión

Los valores de pH presentan una relación inversa con el potencial redox en L1, R1 y R2 (Fig. 1B). Según trabajos recientes (Otero *et al*., 2006; Ferreira *et al*., 2007a), la aireación del suelo por las raíces de las especies de manglar puede favorecer su oxidación, resultando en un incremento de la acidez debido a la intensa oxidación de la fracción piritica. Los valores mas bajos de pH en los suelos en R2 pueden ser explicados tambien por su posicion fisiográfica ya que representa la zona más elevada (Fig. 1A) y con menor frecuencia de inundación. L2 presenta las condiciones más reductoras y no responde a esa relación (Fig. 1B). Los datos de DOP reflejan el efecto de la microtopografía; con una tendencia general de disminución desde las zonas más bajas hacia las más altas (Fig. 1A y 1C). En R2, no hay diferencias en el DOP con la profundidad. En las demás parcelas, el DOP aumenta con la profundidad (Fig. 1C) en concordancia con Eh.

Con respecto al grado de piritización de metales traza (DTMP), solo el Mn sigue el mismo comportamiento que el Fe (Fig. 1D). Según Morse y Luther (1999), el Mn es incorporado a la fracción piritica ya que la formación de MnS es poco probable. Al contrario de otros estudios (Morse y Luther, 1999; Ye *et al*., 2010), la fracción carbonática de Mn no fue importante para determinar la fracción reactiva de este metal. El Zn presenta un DTMP muy bajo (Fig. 1D), lo que podria explicarse por su cinética más rápida de reacción con sulfuros , favoreciendo el precipitado de ZnS previo a la formación de FeS (Morse y Luther, 1999). Si bien la cinética de reacción del Cu tambien es mas rapida, igualmente es incorporado en la fracción piritica presentando un mayor DTMP (Fig. 1D) (Morse y Luther, 1999). Con respecto al Ni, salvo en R1, en las demás parcelas su grado de piritización fue mayor que el Fe (Fig. 1D), lo que podría explicarse por su cinética de reacción mas baja, permitiendo asi su incorporación a la fracción piritica (Morse y Luther, 1999).

El DTMP del Mn se incrementa con la profundidad y hacia las zonas más bajas, al igual que el Fe (Fig. 1E). En R1 y L1 (sectores más bajos), el DTMP del Cu no presentó diferencias con la profundidad, en cambio en los sectores más altos (L2 y R2) la tendencia

es similar al Fe y Mn, incrementandose con la profundidad (Fig. 1E). Si bien el DTMP del Ni es variable, en superficie presenta el mismo comportamiento que los metales anteriores. El DTMP del Zn no presenta una relación tan consistente con la microtopografía. Como en el caso del Ni, el mayor grado de piritización en los niveles superficiales de algunas parcelas podría explicarse por mecanismos de co-precipitación con pirita, por la formación sulfuros de hierro mixtos insolubles en HCl y por la existencia de complejos procesos redox (Ye *et al*., 2010), que en el caso de suelos de manglar incluirían los procesos de bioturbación por cangrejos y el desarrollo de rizosferas oxidantes (Ferreira et al., 2007b). Alongi *et al*. (2004) concluyeron que las raíces muertas de manglares favorecen la formación y acumulación de pirita, y además representan sitios de acumulación de metales traza co-precipitados con el FeS_2.

4. Conclusiones

La posición microtopográfica parece influenciar las características físico-químicas (Eh y pH), y consecuentemente el DOP y DTMP. En adición a esto, los DTMPs generalmente siguieron la tendencia esperada por la cinética de reacción de los metales con los sulfuros. Algunas excepciones fueron encontradas (en relación al Ni y Zn), que pueden ser explicadas por mecanismos de co-precipitación con pirita, por la formación sulfuros de hierro mixtos insolubles en HCl y por la existencia de complejos procesos redox (como por ejemplo, bioturbación por cangrejos y aireación por la rizósfera).

Referencias

Alongi, D.M.; Wattayakorn, G.; Boyle, S.; Tirendi, F.; Payn, C.; Dixon, P. 2004. Influence of roots and climate on mineral and trace element storage and flux in tropical mangrove soils. Biogeochemistry 69: 105–123

Ferreira, T.O.; Otero, X.L.; Vidal-Torrado, P.; Macias, F. 2007a. Redox Processes in Mangrove Soils under *Rhizophora mangle* in Relation to Different Environmental Conditions. Soil Sci. Soc. Am., 71(2): 484-491

Ferreira, T. O.; Otero, X. L.; Vidal-Torrado, P.; Macias, F. 2007b. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. Geoderma, 142: 36-46

Fortin, D.; Leppard, G.G.; Tessier, A. 1993. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 4391-4404

Huerta-Díaz, M.A.; Morse, J.W. 1990. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 29: 119-144

Morse, J.W.; Luther, G.W. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19/20): 3373–3378

Otero, X.L.; Ferreira, T.O.; Vidal-Torrado, P.; Macias, F. 2006. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). Applied Geochemistry, 21: 2171–2186

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. 1979. Sequencial extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51: 844-855

Ye, S.; Laws, E.A.; Wu, Q.; Zhong, S.; Ding, X.; Zhao, G.; Gong, S. 2010. Pyritization of trace metals in estuarine sediments and the controlling factors: a case in Jiaojiang Estuary of Zhejiang Province, China. Environ Earth Sci, 61: 973–982

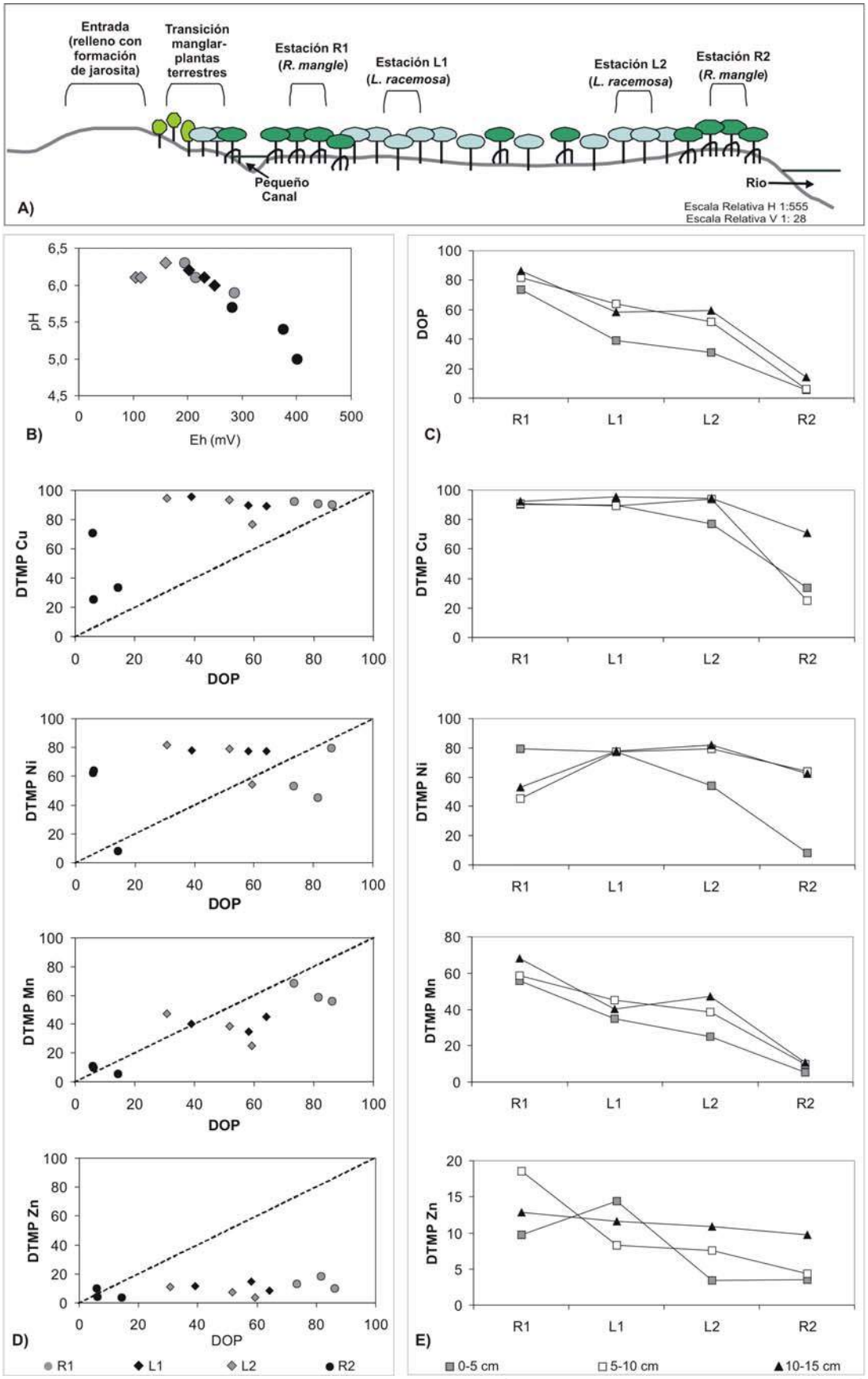


Figura 1. A) Transecta y puntos de muestreo. B) Relación entre pH y Eh (mV). C) Distribución del grado de piritización (DOP) según la profundidad. D) Relación entre el DOP y el grado de piritización de los metales traza (DTMP). E) Distribución del DTMP según la profundidad.

Caracterização biogeoquímica de um ambiente lagunar hipersalino moderno no domínio sul da Planície Costeira do Rio de Janeiro

Raphael PIETZSCH[1], Leonardo R. TEDESCHI[1], Marcelo F. REZENDE[1], Leonardo A. F. BONZANINI[1], Igor V. A. F. SOUZA[1], Ramsés CAPILLA[1], Nilo S. MATSUDA[2]

1. Petrobras/CENPES – pietzsch@petrobras.com.br, leonardo.tedeschi@petrobras.com.br, mrezende@petrobras.com.br, leonardo.bonzanini@petrobras.com.br, igorviegas@petrobras.com.br; capilla@petrobras.com.br; 2. Petrobras/E&P-EXP – nilo@petrobras.com.br

Resumo

O presente estudo tem por finalidade fornecer dados para a compreensão de processos biogeoquímicos de pequena escala e curta amplitude temporal, com ênfase no carbono e no oxigênio, que operam numa lagoa restrita e hipersalina, localizada no domínio sul da Planície Costeira do Rio de Janeiro, a lagoa Brejo dos Espinhos. Estudos anteriores identificaram colônias bacterianas em esteiras atuais e em meio aos sedimentos. O entendimento de processos atuando neste ambiente pode fornecer pistas para a compreensão de rochas depositadas em ambientes semelhantes em outras bacias sedimentares. Nesta lagoa os sedimentos são constituídos, predominantemente, por lama carbonática, com dolomita e sedimentos terrígenos subordinados. Os perfis gama-espectrométricos de potássio, urânio e tório mostram uma maior contribuição do primeiro elemento, salientando a contribuição ocasional de sedimentos siliciclásticos para este ambiente, também observada na petrografia, provenientes de sistemas eólicos e costeiros associados à lagoa. A análise de carbono orgânico total (COT) indicou valores relativamente altos deste parâmetro, enquanto que as análises de isótopos de carbono e oxigênio revelaram valores consideravelmente negativos de $\delta^{13}C_{carb}$ e valores entre aproximadamente 0,4 e 2,4‰ de $\delta^{18}O$ (em relação ao padrão PDB). Esses valores mais ricos em carbono-12 indicam a predominância de sulfato-redução na geração dos carbonatos, provavelmente devido à ação de bactérias em meio aos sedimentos atuais. Os valores mais positivos de isótopos de oxigênio evidenciam a natureza mais evaporítica deste ambiente. A preservação da matéria orgânica, ao que tudo indica, é mais favorável durante a convergência destes dois fatores.

Palavras-chave: Holoceno, geoquímica de isótopos estáveis, sedimentos recentes, ambientes hipersalinos, análogos modernos

Abstract

This study focuses at the understanding of biogeochemical processes at a small scale and of short temporal extent, with emphasis on the carbon and oxygen, operating in a restrict hypersaline lagoon located at the southern domain of the Rio de Janeiro Coastal Plain, the Brejo dos Espinhos Lagoon. Previous studies have identified bacterial consortia in present day mats and within the sediments. The understanding of such processes acting upon this environment can provide clues to the comprehension of rocks deposited in similar environments in other sedimentary basins. In this lagoon the sediments are essentially constituted of carbonate mud, with subordinate dolomite and terrigenous sediments. The core-gamma profiles of potassium, uranium and thorium show a major contribution of the first element, highlighting the occasional contribution of the siliciclastic sediments to this environment, which is also seen in petrographic thin sections. These are interpreted as eolian and coastal systems associated to the lagoon. The analysis of total organic carbon (TOC) has indicated relatively high values of this parameter, whilst the analyses of carbon and oxygen isotopes have shown considerably negative $\delta^{13}C_{carb}$ values and $\delta^{18}O$ values between approximately 0,4 and 2,4‰ (with respect to the PDB standard). These values more enriched in carbon-12 indicate the predominance of sulphate-reduction in the generation of the carbonates, probably due to the activity of bacteria amidst the present day sediments. The more positive values of the oxygen isotopes demonstrate the evaporitic nature of this environment. The preservation of organic matter, it seems, is more favorable during the convergence of this two factors.

Keywords: Holocene, stable isotope geochemistry, recent sediments, hypersaline environments, modern analogous

1. Introdução

Um estudo está em andamento com o fim de melhorar a compreensão de processos biogeoquímicos atuantes na lagoa Brejo dos Espinhos, localizada no domínio sul da Planície Costeira do Rio de Janeiro. Estes processos biogeoquímicos têm como um resultado a formação de dolomita em ambiente sedimentar, no qual ocorrem depósitos microbiais. Estudos anteriores identificaram colônias bacterianas vivendo em esteiras e associadas aos sedimentos (van Lith *et al.*, 2003; Moreira *et al.*, 2004).

2. Materiais e Métodos

Inicialmente, um testemunho raso, com aproximadamente 30 cm, foi coletado e, subseqüentemente, dividido em alíquotas para análises de difração de raios-X e de isótopos estáveis de carbono e oxigênio da fração carbonática. Uma porção constituída de intervalos maiores foi reservada para as análises de carbono orgânico total (COT) e pirólise *Rock-Eval*. Também foram confeccionadas cinco lâminas para a descrição petrográfica. Por meio de um instrumento de *core gamma* se obteve os perfis gama-espectrométricos de potássio, urânio e tório.

Cinco outros testemunhos, com comprimentos variados, foram coletados em diferentes posições da mesma lagoa, em um perfil de caminhamento, nos quais também se analisou o teor de COT e pirólise *Rock-Eval*. Além disso, estudos adicionais estão em andamento com o propósito de determinar os valores de $\delta^{13}C_{carb}$ e $\delta^{18}O$ da fração carbonática, $\delta^{13}C_{org}$ (composição isotópica de carbono na matéria orgânica), e biomarcadores.

3. Resultados

Os sedimentos desta lagoa são compostos essencialmente de lama carbonática, rica em calcita magnesiana, e eventualmente dolomita, além de possuir também um pouco de contribuição terrígena, de natureza siliciclástica. Os dados de *core gamma* indicaram uma maior contribuição de potássio, salientando a contribuição ocasional de sedimentos siliciclásticos para este ambiente, a qual é corroborada pela análise petrográfica. Os grãos dominantes são compostos por quartzo e em menor quantidade por feldspatos e micas provenientes de sistemas eólicos e costeiros associados. Foram observadas nos testemunhos anomalias na concentração de tório, as quais são indicativas da presença de níveis ricos em minerais pesados concentrados após as fases mais secas.

Os valores de $\delta^{13}C_{carb}$ e $\delta^{18}O$ podem ser vistos na Fig. 1, ao lado dos resultados de *core gamma,* COT e pirólise *Rock-Eval*. Como pode ser observado, os valores de $\delta^{13}C_{carb}$ são basicamente negativos e indicam que o processo de sulfato-redução, por meio de atividade microbiana, opera na formação e/ou associados a estes sedimentos. Isto está em conformidade com estudos anteriores realizados no Brejo dos Espinhos e em outra lagoa

próxima, a Lagoa Vermelha (e.g. van Lith *et al*., 2002). Os valores mais positivos de isótopos de oxigênio evidenciam a natureza mais evaporítica deste ambiente. Estes intervalos estão associados principalmente a duas fácies características: (a) fácies estromatolítica brechada e (b) laminito microbial plano paralelo. Os valores de COT são elevados, aumentando em direção à base do testemunho. Os resultados do índice de hidrogênio (IH) revelam que a matéria orgânica é do tipo II, com mínima variação, enquanto que os resultados do índice de oxigênio (IO) indicam que a matéria orgânica se torna mais oxidada em direção ao topo do testemunho.

4. Conclusões

Conforme se observa na Fig. 1, os valores mais altos de U aparentam estar associados com os valores mais elevados de $\delta^{18}O$. Isso sugere que os momentos de maior deposição/preservação de matéria orgânica estão vinculados aos instantes de maior evaporação. Os intervalos com valores mais leves de $\delta^{13}C_{carb}$ associam-se com os valores mais pesados de $\delta^{18}O$, o que sugere que a sulfato-redução tem sua maior atividade igualmente nos momentos de maior evaporação. O acúmulo/preservação da matéria orgânica também aumenta em direção à base do testemunho, assim como a sua qualidade, conforme demonstrado nos perfis de COT, IH e IO. Estes dados são corroborados pelas características faciológicas destes depósitos, visto que ambas as fácies estão associadas a momentos de extrema restrição ambiental, durante os quais houve intensa proliferação de colônias microbianas. A brechação observada se deu por ressecamento, é superficial e ocorre apenas nos momentos em que o sistema esteve submetido à total arrasamento.

Diante destas observações, há a indicação de que os episódios de maior evaporação estão associados com os eventos de maior produtividade primária, relativa à atividade microbiana de sulfato-redução. Estes episódios são, aparentemente, mais propícios para a preservação da matéria orgânica, indicando que estes fenômenos em conjunto podem contribuir para potencial formação de rochas geradoras de petróleo, neste tipo de ambiente sedimentar com depósitos microbiais associados.

Referências

Moreira, N.F., Walter, L.M., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., McCall, P.J. 2004. Role of sulfide oxidation in dolomitization: Sediment and pore-water geochemistry of a modern hypersaline lagoon system. Geology 32, 701-704.

Van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J.C.F., McKenzie, J.A. 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo dos Espinhos (Brazil). Hydrobiologia 485, 35-49.

Van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A. 2003. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. Geobiology 1, 71-79.

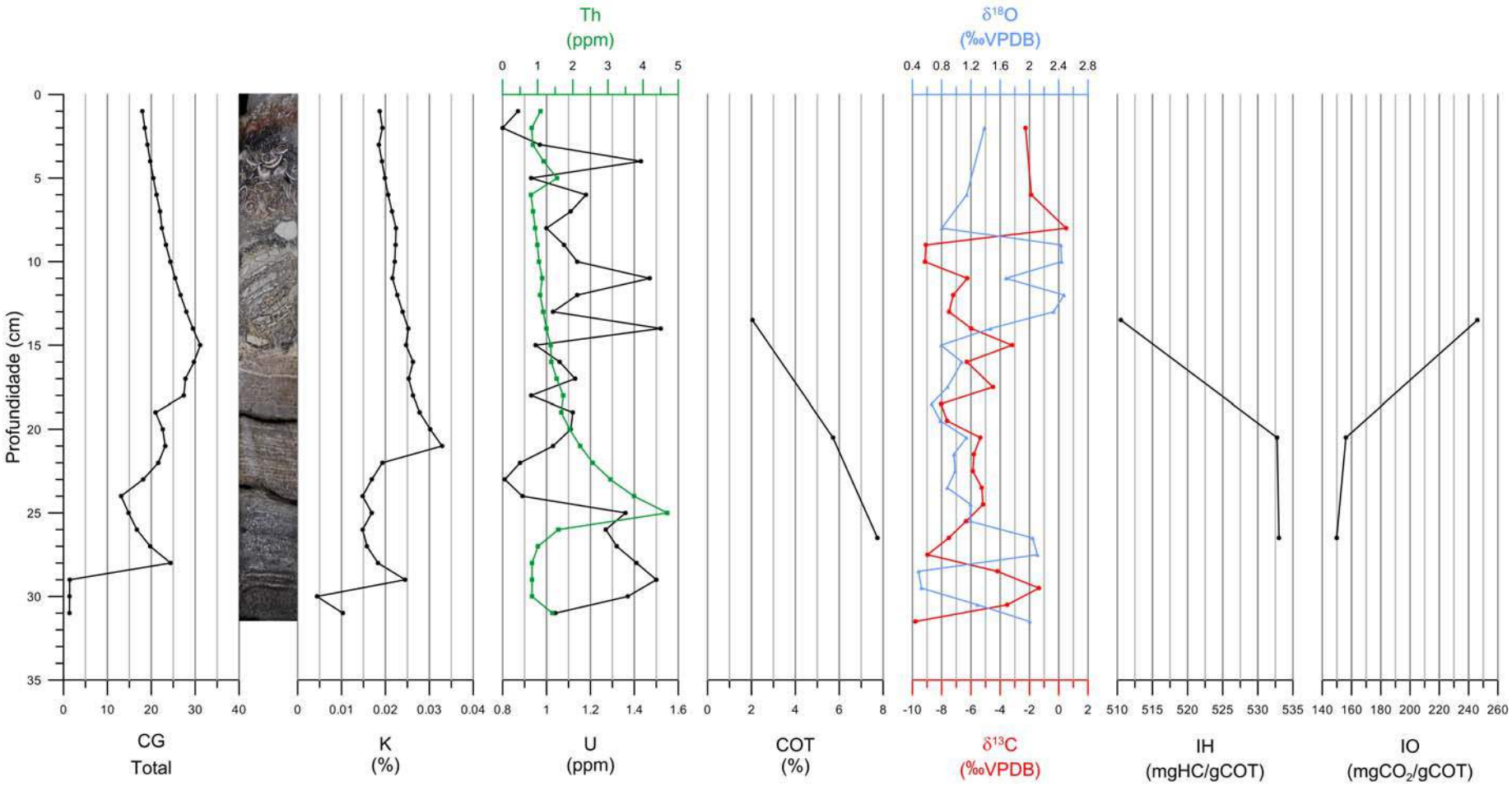


Fig. 1. Resultados das análises de *core gamma* (CG Total, K – potássio, U – urânio, Th – tório), isótopos de carbono e oxigênio da fração carbonática ($\delta^{13}C_{carb}$ e $\delta^{18}O$), COT e pirólise *Rock-Eval* (IH – índice de hidrogênio, IO – índice de oxigênio), em função da profundidade.

RELAÇÕES ECOLÓGICAS SUCESSIONAIS DE UMA FLORESTA MONTANA E O SEQUESTRO ATMOSFÉRICO DE MERCÚRIO NO PARQUE NACIONAL DO ITATIAIA

Daniel C. TEIXEIRA[1], Rogério R. de OLIVEIRA[2], Emmanoel V. da SILVA-FILHO[1]
1- Universidade Federal Fluminense (UFF) – danielcabralteixeira@yahoo.com.br, geoemma@vm.uff.br; 2- Pontifícia Universidade Católica (PUC-RJ)- rro@puc-rio.br

RESUMO
Os solos florestais tropicais apresentam taxas até 10 vezes maiores que as dos solos de regiões temperadas (mais industrializadas) e boreais, discrepância esta, também encontrada para os valores de Hg na serapilheira. A abordagem quantitativa das reservas ecológicas de mercúrio é crucial para o conhecimento do ciclo deste elemento, assim como, o estudo de seus fluxos entre os diferentes compartimentos. Este mercúrio estocado nos solos florestais ao longo de milhares de anos pode, a princípio, ter dois destinos: 1. Imobilização no solo nas camadas inferiores e 2. Re-emissão na forma gasosa para atmosfera durante queimadas ou erodido/lixiviado quando da substituição de florestas por pastagens e/ou outro uso do solo. Portanto, este elemento potencialmente tóxico, uma vez liberado dos solos, pode atingir os cursos d'água, sofrer metilação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica. No Parque Nacional do Itatiaia (PNI) foram avaliadas a produção, as concentrações e fluxos de Hg, da serapilheira florestal. Foram utilizados coletores de serapilheira durante 1 ano com amostragem quinzenal de 3 tipos sucessionais distintos. A produção de serapilheira foi de 6,1±0,15 $t.ha^{-1}.ano^{-1}$ para todas as áreas florestais. A média da concentração de Hg total na serapilheira foi de 57±16$ng.g^{-1}$. O fluxo de Hg na serapilheira florestal foi de 34,6±1,2 $\mu.m^{-2}ano^{-1}$. Estes valores são condizentes com os valores encontrados em outras regiões tropicais como na Amazônia, porém abaixo da média para o bioma Mata Atlântica, primeiramente por estar distante das fontes emissoras de Hg, e principalmente, devido restrições climáticas impostas pela altitude sobre a ecofisiologia da floresta.
Palavras-chave: Ciclo do Hg, Mata Atlântica, Bioacumulação de metais traço.

ABSTRACT
The tropical forest soils have been shown values 10 times greater than temperate and boreal zones soils (more industrialized), this disparity have been found either to Hg litter values. The quantitative approach, from Hg ecological pools and the fluxes between compartments, is crucial to understand the cycle of this metal. The Hg stocked into tropical soils along thousands of years, may have two fates: 1. Immobilization on soil into lower layers e 2. Re-emission on gaseous form to atmosphere occurred during forest burn or erosion/leaching when the forests are suppressed by pastures and/or another soil use. Therefore, this potentially toxic metal, once free to soils can reach the watercourses, suffer methylation and biomagnification, along trophic web. At Itatiaia National Park (PNI) was assessed the total Hg from litter, the litter and Hg litter fluxes. During one year the litter baskets collected the litterfall at 3 different stages from **ecological** succession. The mean litterfall flux was 6,1±0,15 $t.ha^{-1}.ano^{-1}$, while the mea Hg concentrion was 57±16$ng.g^{-1}$, and the litter Hg flux was 34,6±1,2 $\mu.m^{-2}ano^{-1}$. These values are in agreement with others found at tropical areas like Amazon, but they were lower than the means assessed at Atlantic Forest biome, besides the distance far away from pollution sources, and mainly, due to climatic limitation from the altitude over the forestry ecophysiology.
Keywords: Hg Cycle, Atlantic Forest, Trace metal biooaccumulation.

1. INTRODUÇÃO

O Hg^0 compõe 95% da carga total entre as espécies de Hg na atmosfera, apresentando um tempo de residência da ordem de um ano, o que facilita sua distribuição e deposição numa escala global, sendo classificado como "poluente global". Várias pesquisas indicam que atividades naturais e antrópicas podem redistribuir este elemento nos ecossistemas com uma combinação complexa de transformações e transporte. Com seu

uso ampliado após a revolução industrial, houve aumento de sua carga atmosférica global. O metilmercúrio constitui o mais importante composto a base de mercúrio com relação à eficiência na contaminação do meio ambiente. Isso ocorre através do processo de biometilação por bactérias que possibilitam a disseminação deste através da magnificação trófica. Recentemente foi descrita para as zonas temperadas e boreais, a importância dos biomas florestais na ciclagem atmosfera/solo do mercúrio (Hg) elementar, através da captação foliar e posterior transferência desta ao solo pela serapilheira. No entanto, há carência deste tipo de pesquisa para o bioma de maior produtividade de serapilheira do mundo: a Floresta Tropical. Os trabalhos realizados (Fostier et al., 2003; Silva-Filho et al., 2006; Oliveira et al.,2006) revelaram concentrações até 10 vezes superiores à média para altas latitudes no hemisfério Norte (Grigal, 2002).

Este trabalho têm como foco a geração de dados sobre a quantidade de Hg transferida ao solo através do processo fenológico das florestas de Mata Atlântica no PARNAI, avaliando também os fluxos de Hg na serapilheira de 3 tipos de estágios sucessionais diferentes da floresta montana, ao longo de 1 ano hidrológico e os correlacionando com parâmetros meteorológicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado em Bocaina de Minas, MG, dentro do Parque Nacional do Itatiaia, nas coordenadas 22º18’56”S e 44º35’45”W a partir de 1180m de altitude até 2000m. O local pertence a microbacia do Alto Rio Preto que abrange os estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro e é tributário do Rio Paraíba dos Sul, de grande importância para a região Sudeste. Apesar de ser pequena, 5km^2, a micro-bacia possui todas as nascentes situadas dentro de uma área florestal preservada (Floresta Densa Montana). O clima tropical é mesotérmico (Cwa pela classificação de Köpper) com inverno seco, verão quente e chuvoso e elevados índices de umidade. A temperatura média é de 24ºC. em fevereiro e 17ºC. em julho.

As amostras de serapilheira foram coletadas quinzenalmente, de junho de 2009 a maio de 2010. A serapilheira foi coletada com o uso de 24 coletores de resíduos florestais (Proctor, 1983) distribuídos da seguinte maneira: 8 na floresta secundária inicial; 8 na floresta sec. tardia; 8 na floresta primária. As amostras de serapilheira foram coletadas e separadas, usando-se luvas descontaminadas, em folhas, galhos (menores que 2 cm de diâmetro), materiais reprodutivos e lixo (miscelânea de restos vegetais não identificáveis), e mantidas em estufa a temperatura menor que 60 ^{o}C até peso constante. A partir dos valores de peso seco, foram calculadas as médias mensais em ton/ha, como também seus respectivos desvios. Os parâmetros meteorológicos foram mensurados através da estação compacta completa Campbell Scientific Inc. (Texas). A estação foi instalada em um dos platôs da micro-bacia em estudo, desde maio de 2009 (22°18'37.41"S; 44°35'32.34"W).

Hg total foi extraído a partir de 1 g da amostra seca e moído em moinho Willye com pá de aço. As amostras foram abertas em frasco de reação fechado com dedo frio e 20 mL

de água régia a 70%. Depois de aquecidas por 1 hora a 70° C em sistema fechado foi feita a determinação do Hg com um Espectrofotômetro de Absorção Atômica a Vapor Frio (EAA-VF), após a redução do Hg^{2+} com $SnCl_2$ (Silva-Filho et al., 2006). Brancos analíticos e amostras aleatórias foram analisados em duplicatas, examinando a precisão do método. Para averiguar a exatidão do processo analítico, amostras de material certificado foram analisadas (NIST SRM 1515 – folhas de maçã N = 12) havendo recuperação de 93%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fluxo anual de serapilheira média dos três tipos florestais foi de 6,1±0,15 $t.ha^{-1}.ano^{-1}$, sendo dividido em: 75,7% folhas, 15,2% galhos, 9,1% materiais reprodutivos e resíduos. Os meses com os menores fluxos foram junho de 2009 (0,35 $t.ha^{-1}$) e abril de 2010 (0,36 t ha^{-1}) enquanto setembro e outubro foram os meses com maior deposição (0,7 $t.ha^{-1}$). A média anual da concentração de Hg na serapilheira foi de 57,1±15,9$ng.g^{-1}$, tendo como valor mínimo mensal 48,2 $ng.g^{-1}$ (Maio/2010) e máximo de 70,96 $ng.g^{-1}$ (Outubro/2009). O fluxo de Hg pela serapilheira foi de 34,6±1,2 $\mu g.m^{-2}ano^{-1}$. Estes valores de concentração e fluxo de Hg estão mais próximos dos valores encontrados em trabalhos realizados no Hemisfério Norte (Grigal 2002; Schwesig & Matzner, 2001) e diferem significativamente dos valores encontrados no sudeste brasileiro (Silva-Filho et al., 2006; Fostier *et al.,*2003; Oliveira et al., 2006) como mostra a tabela 1. A análise do fluxo da serapilheira dos 3 tipos florestais apresentou diferenças significativas, a floresta secundária inicial transferiu ao solo 4,8±0,2 $t.ha^{-1}.ano^{-1}$, a floresta sec. tardia 7,4±0,1 $t.ha^{-1}.ano^{-1}$ e a floresta primária 6,1±0,1 $t.ha^{-1}.ano^{-1}$ de serapilheira. O fluxo de Hg devido à diferença das espécies encontradas nos tipos florestais apresentou outro comportamento, a floresta secundária inicial teve 74,9±13 $\mu g.m^{-2}ano^{-1}$, a floresta sec. tardia 47,8±6,9 $\mu g.m^{-2}ano^{-1}$ e a floresta primária 48,7±8 $\mu g.m^{-2}ano^{-1}$. Portanto, apesar de haver maior produção vegetal na floresta sec. tardia, a floresta sec. inicial possui indivíduos nos quais a eficiência do seqüestro de Hg é maior, resultando em maior fluxo a despeito da carga atmosférica local do Hg.

A radiação solar acumulada se correlacionou significativamente com as concentrações mensais de mercúrio e a produção de serapilheira (r=0,70, p=0,011; r=0,86, p=0,003). Esta correlação e a diferença de concentração encontrada nos diversos tipos sucessionais, mostra que a radiação solar através da sua influência no metabolismo das plantas é o principal mediador do transporte Ar/Solo do Hg, uma vez que, a capacidade fotossintética das espécies e das florestas também é selecionada biogeograficamente e varia com estes parâmetros.

Estes dados quando comparados com os das regiões boreais e temperadas, apontam para uma maior captura de Hg via estômatos pelas plantas tropicais, já que esta seria a principal via de entrada de Hg nas folhas (Ericksen et al., 2003; Grigal, 2002), estando assim intimamente ligado com a produção vegetativa maior dos trópicos. Outro ponto que corrobora para essa diferença de concentrações é a disponibilidade do mercúrio oriundo da deposição seca que correlaciona-se positivamente com a temperatura. Por se

tratar de uma região de altitude elevada a temperatura pode ter reduzido a disponibilidade para o seqüestro total de Hg anual pela floresta, pois, a entrada de Hg oriundo da deposição seca é responsável por até 70% do Hg via atmosfera que entra no sistema florestal (Rea, 1999).

Tabela 1: Médias de concentração. e fluxo anual de Hg pela serapilheira em ecossistemas florestais (diversas referências).

Tipo florestal	ng Hg g-1	$\mu g.Hg.m^{-2}ano^{-1}$
Floresta Boreal	56± 8	13,5
Floresta Temperada	38 ± 1,4	12
Floresta Amazônica	68±9	46
Mata Atlântica	141±32	113,2
Mata Atlântica - Altitude	56±15,7	34,4

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FOSTIER, A.-H; CECON, K.; FORTI, M.C Urban influence on litterfall trace metals fluxes in the Atlantic forest of São Paulo (Brazil). *J. Phys. IV*, 107:491-49. 2003.

GRIGAL, D.F.Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environ. Rev.* 10:1-39. 2002

ERICKSEN, J.A.; GUSTIN, M.S.; SCHORRAN, D.E.; JOHNSON, D.W.; LINDBERG, S.E.; COLEMAN, J.S Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage *Atmospheric Environment*. 37:1613-1622. 2003.

MELIERES, M.-A POURCHET, M.; CHARLES-DOMINIQUE, P.; GAUCHER, P. Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. *The Science of The Total Environment*, 311:261-267. 2003

OLIVEIRA, R.R. SILVEIRA, C.L.P.D.; MAGALHÃES, A.C.; FIRME, R.P. Ciclagem de metais pesados na serapilheira de uma floresta urbana no Rio de Janeiro. *Floresta e Ambiente*, 13:50-56. 2006.

PROCTOR, J. Tropical forest litterfall I - Problems of data comparison. In: Sutton, S. L., et al (eds.). *Tropical rain forest: ecology and management.* London: Blacckwell Scientific Publications. pp.: 267-273. 1983.

REA, A.W. *The processing of mercury in forested ecosystems*. Michigan, 1999. 126 f. PhD -, UNIVERSITY OF MICHIGAN.

SCHWESIG, D. & MATZNER, E. 2001. Dynamics of mercury and methylmercury in forest floor and runoff of a forested watershed in Central Europe. *Biogeochemistry*. 53:181-200

SILVA-FILHO, E.V.; OLIVEIRA, R.R.; MACHADO, W.; SELLA, S.M.; LACERDA, L.D. Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, Southeast Brazil *Chemosphere*, 65:2477-2484 . 2006

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, projeto financiado através do Edital Universal.

As ostras (*Paxyodon ponderrosus*) e o plâncton como bioindicadores de metais no estuário do rio Pará (Barcarena), região norte do Brasil.

Maria P.S.P. VILHENA[1], Marcondes L. COSTA[2], Rosildo S. PAIVA[3], José F. BERRÊDO[4], Alex V. KRUSCHE[5]

1- Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Para (UFPA) - sprogene@ufpa.br; 2- Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA) - mlc@ufpa.br; 3- Instituto de Ciências Biológica, Laboratório de Botânica, Universidade Federal do Pará (UFPA) - rpaiva@ufpa.br; 4- Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia/Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) - berredo@museu-goeldi.br; 5- Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo (USP) - alex@cena.usp.br.

Resumo
O estuário do rio Pará (Barcarena) envolve sedimentos de fundo areno-argilosos, dominados por quartzo, com caulinita e illita como acessórios, sendo assim ricos em SiO_2, com pequenas concentrações de Al_2O_3 e Fe_2O_3, enquanto as águas são sódico-calcio-magnesianas e enriquecidas em Fe e Al. Seu material planctônico tem como micronutrientes Fe, Zn e Mn, cujas concentrações são superiores as das ostras e da vegetação (*Montricharcia*) e o conteúdo de Al e Ba encontra-se em valores anômalos, podendo representar contaminação.

Palavras-chave: micronutrientes**,** algas**,** água, sedimentos, *Montricharcia*, isótopos.

Abstract
The bottom sediments of the Para River estuary (Barcarena) are sandy-clay, composed mainly of quartz, with kaolinite and illite as accessories, and hence rich in SiO_2, with small concentrations of Al_2O_3 and Fe_2O_3, while the waters are sodium-calcium-magnesium and enriched in Fe and Al. Planktonic material has as micronutrients Fe, Mn and Zn, at concentrations higher than those of oysters (*Paxyodon ponderrosus)* and vegetation (*Montricharcia*) while the content of Al and Ba are anomalous which may represent contamination.

Keywords: micronutrients, algae, water, sediments, *Montricharcia*, isotopes

1. Introdução

No estuário do rio Pará (Barcarena), as comunidades que vivem nas várzeas e arredores utilizam ostras, camarões, peixes e etc., para o próprio sustento e abastecimento de Belém e cidades vizinhas. As atividades portuárias, industriais e a alta navegabilidade dos rios podem por em desequilíbrio o ambiente natural e a cadeia alimentar, devido o aporte de contaminantes provenientes da movimentação de cargas de minérios, descarga de óleo combustível e de soda cáustica. Para avaliar o efeito da liberação dessas substâncias químicas sobre o ambiente, iniciou-se a presente pesquisa com biomarcadores como as ostras e o plâncton (fitoplâncton e zooplâncton) com o objetivo de determinar os elementos químicos essenciais (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr e Mo) e contaminantes (Al, Ti, Ni e Ba), usados como monitoramento aquático.

2. Características da área

A área estudada está situada no nordeste do Estado do Pará, no município de Barcarena (coordenadas geográficas: 1º30´S a 1º40'S e 48º30'W a 48º50´W), na foz do Rio Pará, a 31 Km de Belém (Figura 1). Ela é constituída principalmente por sedimentos lateritizados da Formação Barreiras (siltitos, arenitos e conglomerados recobertos por latossolos amarelos), principal fonte dos sedimentos quaternários recentes (Franzinelli, 1982, Costa et al., 2004, Vilhena et al., 2010). A paisagem é formada por ilhas, penínsulas, baías, pequenas falésias e praias (Franzinelli, 1982), com abundância de rios, furos e igarapés, que são interligados com a baía de Marajó (Lima & Kobayashi, 1988).

3. Materiais e Métodos

Foram coletadas e analisadas amostras de ostras, plâncton, água, sedimentos em suspensão e de fundo. As identificações mineralógicas por DRX no Instituto de Geociências da UFPA. As ostras e os plâncton foram submetidas a análises químicas através de digestão parcial (HNO_3/HCl) no laboratório do Museu Paraense Emilio Goeldi e no laboratório de toxicologia Instituto Evandro Chagas e as determinações por espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio induzido (ICP-OES). Como material de referência foi utilizado DORM-2. As análises de água e sedimentos (elementos maiores e traço) foram conduzidas no laboratório da ACME Analytical Laboratories LTD.

4. Resultados e discussão

Os sedimentos areno-argilosos são constituídos principalmente por quartzo com caulinita, illita, goethita e hematita, como acessórios, que condicionam as elevadas concentrações de SiO_2 (93,5 ± 1,37 %) e baixas de Al_2O_3 (1,9 ± 0,7 %) e Fe_2O_3, (1,49 ± 0,16 %), e muito mais baixas de Na, K, Ca e Mg. As águas superficiais são pobres em álcalis, de composição sódico-calcio-magnesiana ($Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$), porém, os elementos Fe e Al são enriquecidos nas águas e na fase particulada.

No plâncton, o Fe é o micronutriente essencial mais concentrado, seguido de Mn e Zn; os elementos Cr, Co, Sr e Mo, apresentaram concentrações < 12 $\mu g\ g^{-1}$; o Al é o elemento que se encontra em nível elevado, talvez como um contaminante (Figura 2). As altas concentrações desses elementos no plâncton são justificadas pelos experimentos de Sunda & Huntsman (1995). Segundo esses autores, as algas podem acumular metais em concentrações até mil vezes maiores que as encontradas na água (Takeda, 1998).

Nas ostras (*Paxyodon ponderrosus)* o Fe (7787 $\mu g\ g^{-1}$ estômago e 7842 $\mu g\ g^{-1}$ vísceras) é o elemento que mais concentrou seguido de Mn e Zn, concentrados no

estômago e nas vísceras. Os teores de Fe das ostras de Barcarena são 38 vezes maiores que os teores de Fe encontrados nas ostras *Crassostrea gigas* da costa do Japão (Ishii et al., 1985). Essas diferenças de concentrações podem estar associadas às altas concentrações encontradas no plâncton (Fe 6058 $\mu g\ g^{-1}$), tendo em vista as baixas concentrações do elemento na água e nos sedimentos de fundo e no material particulado.

Nas ostras o Al (920 $\mu g\ g^{-1}$ estômago) é o elemento que apresentou o maior teor, seguido do Ba. Os teores mais elevados foram encontrados no estômago 5 vezes mais concentrado que nas ostras *Crassostrea gigas* da costa do Japão (Ishii et al., 1985). Levando-se em consideração que os níveis de Al nas águas superficiais, nos sedimentos em suspensão e nos sedimentos de fundo são baixos em relação aos valores encontrados nas ostras, é razoável adimitir-se que o plâncton (3146 $\mu g\ g^{-1}$) é a principal fonte deste elemento.

Os isótopos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ indicam forte contribuição da *Montrichardia* para a dieta das ostras (*Paxyodon ponderrosus)*; esse tipo de vegetação predomina na região e é enriquecida em Fe (472 $\mu g\ g^{-1}$), Mn (391 $\mu g\ g^{-1}$), Zn (152 $\mu g\ g^{-1}$) e Al (146 $\mu g\ g^{-1}$), também encontrados no plâncton. Por outro lado, a composição isotópica das ostras de Barcarena assemelha-se à composição isotópica do plâncton do rio Amazonas ($\delta^{13}C$ -34 ‰) (Martinelli et al., 2009), podendo-se atribuir ao plâncton, uma parcela na fonte de metais para a composição química das ostras.

5. Conclusão

Os resultados obtidos sugerem que as ostras (*Paxyodon ponderrosus*) estão acumulando elementos químicos provenientes do meio natural e as concentrações dos micronutrientes essenciais e elementos anômalos provém do plâncton e da *Montrichardia*.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de estudo; ao Museu Emilio Goeldi (MPEG) e Instituto Evandro Chagas (IEC), laboratório de análises químicas da Eletronorte pela cessão dos laboratórios e análises químicas e ao Laboratório de Análise Ambiental e Geoprocessamento, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo.

Referências

Costa, M.L.; Behling, H.; Berrêdo, J.F.; Siqueira, N.V.M. 2004. Mineralogical, Geochemical and Palynological Studies of Late Holocene Mangrove Sediments from Northeastern Para State, Brazil. Revista Brasileira de Geociências, 34(4):479-488.

Franzinelli, E; 1982. Contribuição à geologia da Costa do Estado do Pará, entre as Baías de Curuçá e Maiau. In: Simpósio do Quartenário do Brasil., 4., Rio de Janeiro, Atas. 305-325.

Ishii,T., Nakamura, R., Ishikawa, M., Koyanagi, T. 1985. Determination and distribution of trace elements in marine invertebrates. Bulletin of the Japanese Society os Scientific Fisheries. 51(4):609-617.
Lima, W.N.; Kobayashi, C.N. 1988. Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena, PA. Geochimica Brasiliensis, 2(1):53-71.
Martinelli, L.A., Ometto, J.P.H.B., Ferraz, E.S., Victpria, R.L., Camargo, P.B., Moreira, M. Z. 2009. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis, Oficina de Textos, 144p.
Sunda W.G. and Huntsman S.A. (1995) Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. Mar. Chem. 50, 189–206.
Takeda S. 1998. Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. Nature 393,774-777.
Vilhena, M.P.S.P., Costa, M.L., Berrêdo, J.F. 2010. Continental and marine contributions to formation of mangrove sediments in an Eastern Amazonian mudplain: The case of the Marapanim Estuary. Journal of South American Earth Sciences. 29:427-438.

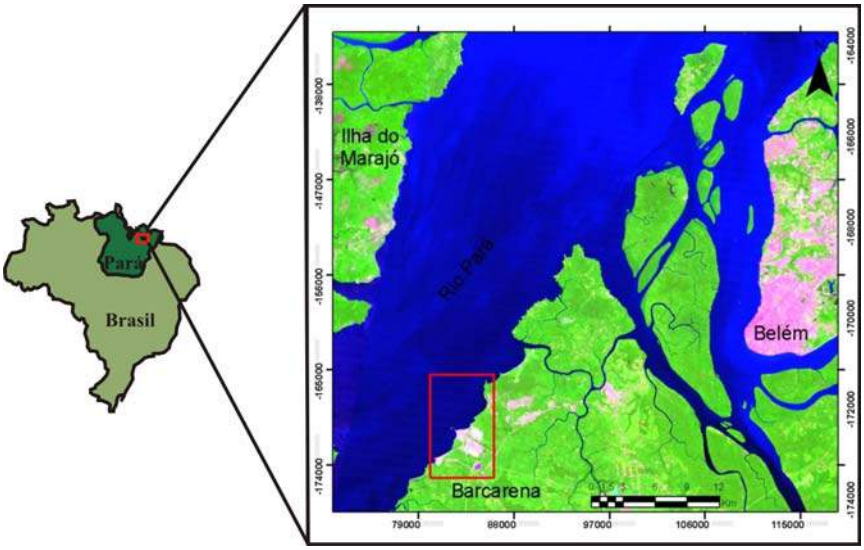


Figura 1. Mapa de localização da área estudada (Mosaico Imagem LANDSAT RSG4B3 - LAIT-Laboratório de Análises de Imagens do Trópico Úmido)

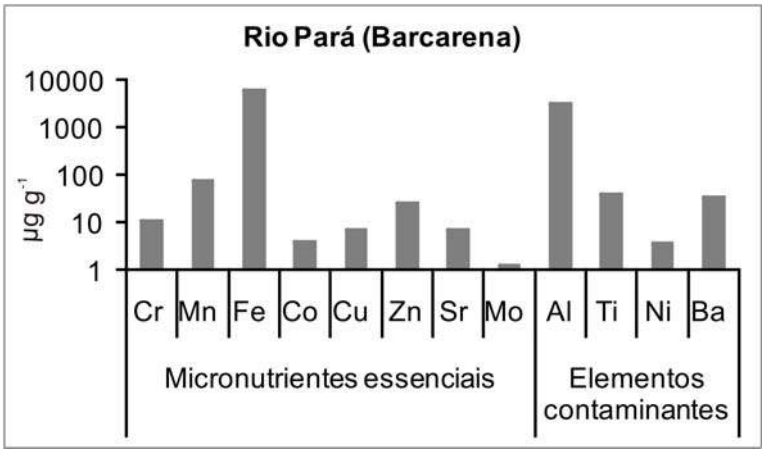


Figura 2. Concentrações médias de Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Mo Al, Ti, Ni e Ba ($\mu g\ g^{-1}$) no plâncton do rio Pará (Barcarena).

Utilização da palmeira Jeriva (*Syagrus romazoffiana*) para avaliação biogeoquímica da contaminação do solo e água subterrânea na área do Parque Estadual do Tiete – PET – Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), SP, Brasil

Rejane ROCHA[1], Rosely Aparecida Liguori IMBERNON[1,2]

1- Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais, Hidrogeologia e Meio Ambiente – Instituto de Geociências- Universidade de São Paulo – USP- imbernon@usp.br; 2- Escola de Artes Ciências e Humanidades – EACH – Universidade de São Paulo – USP rejaneroch@usp.br

RESUMO
O Parque Ecológico do Tietê – PET está situado na zona leste da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) com área de 14,4 km^2. A área do PET apresenta um histórico de uso e ocupação bastante diferenciado, tendo sido palco de atividades diversas como plantio de hortaliças, exploração de areia e área de deposição de resíduos sólidos. Estudos realizados na área identificaram contaminação nos sedimentos dos lagos do parque (Pinheiro & Sígolo, 2006). Este estudo utilizou a palmeira *Syagrus romazoffiana*, conhecida como palmeira jerivá, uma espécie nativa do Brasil com ampla dispersão regional. Foram coletadas amostras do solo, água subterrânea e folhas e pecíolos de espécies de palmeira jerivá e analisados por ICP-MS e fluorescência de raios-X.
Palavras-chave: biogeoquímica, bioassimilação, biorremediação.

ABSTRACT
The Parque Ecológico do Tietê – PET is located in eastern of São Paulo, SP, Brazil, with area 14.4 km^2. The history of use and occupation in the PET area distinguished by several activities such as vegetables agriculture, sand exploitation and a landfill. Studies conducted in the area identified contamination in sediments from lakes inside the PET (Pinheiro & Sígolo, 2006). This study chooses the palm *Syagrus romazoffiana*, known as jerivá palm, a Brazilian native species with a broad regional spread. Samples of soil, groundwater, leaves and leave petioles from jerivá palm are collected and analyzed by ICP-MS and x-ray fluorescence.
Keywords: biogeochemistry, bioassimilation, bioremediation.

INTRODUÇÃO

A utilização de plantas como indicadores de mineralização em metais é reportada por Kovalevsky (1987 *apud* Brooks, 2000) em trabalhos de prospecção de depósitos de vanádio, radio e urânio realizados por Aleksandrov, em 1920 (*apud* Brooks, 2000).

Embora até o final desta década o principal foco da exploração biogeoquímica se concentrasse na exploração de metais preciosos, a partir do início da década de 1980 outras áreas apresentaram interesse na prospecção biogeoquímica. De fato, a capacidade de algumas espécies de plantas acumularem metais é uma característica que tem se mostrado cada vez mais de interesse nas áreas que envolvem o equacionamento de problemas ambientais. Uma espécie de planta considerada como um indicador biogeoquímico deve apresentar uma relação aproximadamente linear entre o teor do elemento na planta e a concentração do mesmo elemento no solo (Brooks, 2000).

A utilização de espécies de plantas como bioindicadores tem apresentado crescente interesse, principalmente em áreas nas quais o uso e ocupação anteriores deixaram resíduos de contaminantes químicos no solo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

Na década de 70 um conjunto de obras de barragens, retificação da calha, e desassoreamento do rio Tietê visaram minimizar o impacto das enchentes causado pelas chuvas sobre a cidade, e acabaram por deixar áreas que foram ocupadas sem critérios adequados de urbanização. O Parque Ecológico do Tietê - PET foi projetado em 1976 com a finalidade de preservar as várzeas do rio Tietê na RMSP, e evitar a ocupação inadequada. A área em que se localiza o PET apresenta dois períodos distintos de usos e ocupação do solo. Até meados da década de 70, grande parte da área apresentava propriedades rurais onde predominava o cultivo de hortaliças e flores; o eucalipto, usado como lenha nas olarias, e a criação de gado, utilizado para amassar o barro utilizado nas olarias. Uma parte da área era também destinada à deposição de lixo de forma irregular, posteriormente aterrado por escombros e sedimentos retirados pelo desassoreamento da calha do rio Tietê.

Segundo o relatório de implantação do Parque Ecológico Tietê, realizado pelo geógrafo Aziz Ab' Sáber (DAEE, 1976), a área compreende uma unidade de relevo e de solos bastante especifica dentro do universo fisiográfico do Planalto Paulistano. Trata-se de um fundo de vale, totalmente recheado por sedimentos aluviais e solos hidromórficos recentes, sob a forma clássica de uma calha aluvial meândrica, excepcionalmente contínua. A vegetação natural da área há muitos anos sofreu desmatamento parcial onde foram retiradas apenas madeiras mais nobres. Na implantação do PET, de acordo com o relatório DAEE (1976), a vegetação era predominantemente constituída por reflorestamento de *Eucalyptus sp*. O número de espécies nativas que ocorriam nas matas era relativamente pequeno e sem grande valor econômico. A escolha de espécies para revegetação da área baseou-se na idéia inicial de utilizar a flora regional em toda a área do PET (DAEE, 1976), além de mata tropical secundária e de mata higrófila. A implantação da vegetação definia funções importantes: a proteção mecânica das encostas contra a erosão; e a purificação das águas, através da absorção.

Aspectos Metodológicos

Para o desenvolvimento desse trabalho foram coletadas amostras de água subterrânea em poços de monitoramento pré-existentes na área de estudo, utilizados na pesquisa realizada por Mondim (2005), definida por duas etapas de campo, sendo uma realizada no mês de Junho/2010, estação seca, e a segunda coleta em Outubro/2010, estação de chuvas. A partir da malha de localização dos poços de Mondim (2005),

identificamos espécies vegetais (árvores indivíduos adultos) dentre as quais escolhemos como espécie-tipo para avaliação biogeoquímica a palmeira-jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). As amostras de solo foram coletadas sobre a malha de poços no sentido do fluxo da água subterrânea, respeitando um limite mínimo de 1,5 metros de distância das espécies-tipo. Tal procedimento foi adotado devido às características morfo-estruturais da *Syagrus romanzoffiana,* que apresenta raízes pouco profundas, porém extensas. Dessa forma, estabelecemos a profundidade de 60 cm para coleta do solo.

Os indivíduos da espécie-tipo escolhida encontrados na área de estudo podem ser classificados, em termos de estágio ontogenético, como virgens a reprodutores (Bernacci *et al.*, 2008), com estipe aéreo e raízes caulígenas, alguns com presença de estruturas reprodutivas. Como espécie-tipo referência foi utilizada palmeira jerivá coletada em floresta ombrófila densa (Mata Atlântica) no Parque Estadual da Ilha do Cardoso, litoral sul de São Paulo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados biogeoquímicos podem ser expressos em base seca ou úmida a partir das cinzas da planta coletada. Para expressar os dados obtidos a partir da planta em relação ao solo foi calculado o coeficiente de absorção biológica (CAB) (BAC *in* Brooks, 1983).

Os valores de CAB podem variar em ordem de magnitude, entre 0,0001-10. No entanto, há evidências que frequentemente esse limite superior pode se excedido (Brooks, 2000). Observa-se alguma relação entre altos valores de CAB se, ou não, o elemento em análise é essencial à nutrição da planta, pois tais elementos tendem a ter um CAB mais elevado. Para investigar as relações entre as variáveis, isto é, identificar grupo de elementos de comportamento semelhante, utilizou-se a análise fatorial modo R com rotação de dois fatores. Este tratamento estatístico partiu da matriz de correlação entre as variáveis (CAB calculados para folhas e pecíolos). A representação gráfica para dois fatores rotacionados na Figura 1. Assim o Fator 1 indica que os elementos macro e micronutrientes se agrupam (Na, Co, Cu, e K, Mn, Fe, Zn, Mg, Ca) em oposição ao solo (Si, Ti, Zr). Também foram calculados os coeficientes de absorção temporal (CAT), considerando os dois períodos de coleta. Os resultados estão plotados em gráfico (Figura 2).

Observou-se uma absorção diferenciada entre as folhas e os pecíolos. Para o elemento Zn, por exemplo, os indivíduos J3, J4 e J5 apresentam nas folhas uma diminuição de absorção de Zn, enquanto nos pecíolos houve um decréscimo. Já com o indivíduo J1, ocorreu o contrário. Ambas as coletas envolvidas na definição deste coeficiente estão associadas à períodos de maior e menor precipitação pluviométrica, que vai influenciar a absorção nas órgãos mais superiores da planta.

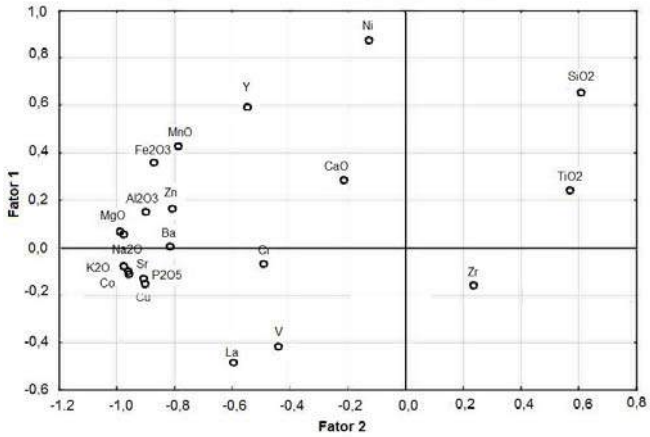


Figura 1 – Representação gráfica para dois fatores rotacionados dos Coeficientes de Absorção Biológica (CAB) (Brooks, 1983).

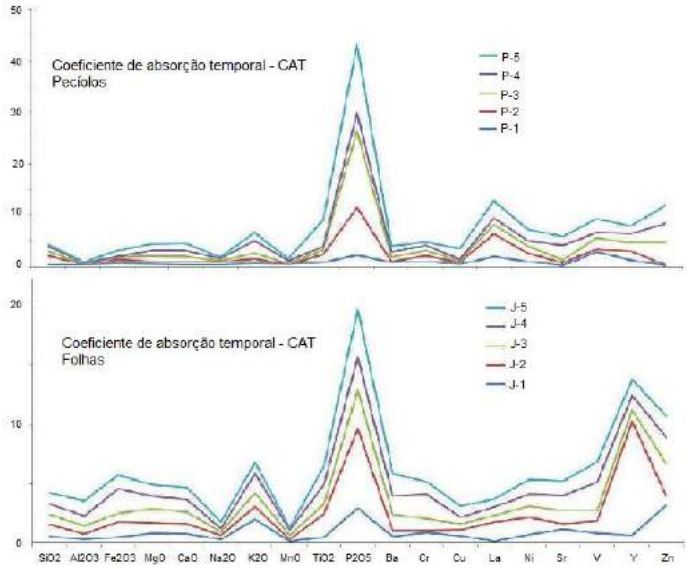


Figura 2 – Gráficos representando os Coeficientes de Absorção Temporal (CAT) (Brooks, 1983) calculados para os indivíduos Jerivá do PET.

Referências:

Bernacci, L.C.; Martins, F.R.; Santos, F.A.M. (2008) Estrutura de estádios ontogenéticos em população nativa da palmeira Syagrus romanzoffiana (Cham.) Glassman (Arecaceae). Acta Bot. Bras. 22(1): 119-130.

Brooks, R. R. (1983) – Biological Methods of Prospecting for Minerals. Wiley-Interscience Publication. NY, USA, 1983. 322 p.

Brooks, R.R. (2000) – Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals – their Role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining. Robert. R Brooks Ed. CAB Publ. NY, USA, 2000, 380 p.

DAEE (1976) - Relatório de Criação do Parque Ecológico do Tietê 3. São Paulo, 77pp.

MONDIN, M. 2009 - Avaliação e quantificação do processo de recarga do aqüífero livre e raso no Parque Ecológico do Tietê - SP – Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências/ USP. 105 p.

PINHEIRO, C.H.R; SÍGOLO, J.B. (2006) – Metais pesados e a dinâmica lacustre no Parque Ecológico do Tietê – Centro de Lazer Engeheiro Goulart – RMSP. Geol. USP Série Cient., São Paulo, v. 6, nº 1, p. 29-39.

Geoquímica e Biogeoquímica dos Elementos Terras Raras em Solos de Monzonitos e Diques Associados Na Região de Lavras do Sul, RS

Maria do Carmo LIMA e CUNHA[1], Lauro V. Stoll NARDI[1], Ingke Frota MULLER[2]

1. Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica - maria.cunha@ufrgs.br; lauro.nardi@ufrgs.br; 2. Curso de Pos-graduação em Geociencias, UFRGS. - ingkefrotta@yahoo.com.br

Resumo
Este trabalho trata da distribuição dos ETR na rocha, solo e planta em área de ocorrência de rochas monzoníticas do extremo sul do Brasil. O padrão dos ETR em *Schinus lensticifolius* apresenta anomalia negativa de Ce e sigificativo efeito tétrade, do tipo W, ausente no padrão da rocha e do solo. A configuração das curvas da rocha e do solo é similar e sem fracionamento durante a pedogênese. O padrão em W é interpretado como decorrente da absorção dos ETR pela planta na forma de íons livres e não complexados. O reconhecimento de tétrades, seja do tipo W ou M, é uma ferramenta adicional na compreensão da biogeoquímica dos ETR e pode contribuir para o estudo de processos de monitoramento de ambientes contaminados e para prospecção mineral.

Palavras-chave: ETR, efeito tétrade, *Schinus lentiscifolius,* sul do Brasil

Abstract
This paper deals with the distribution of REE in rock, soil and plant in an area of monzonitic rocks from southernmost Brazil. The REE patterns in the selected plant species, *Schinus lensticifolius* show a negative-Ce anomaly and a prominent W-type tetrad effect, which are not observed in rock and soil samples. The REE patterns in the sampled soils and rocks are very similar and there is no fractionation of REE during the pedogenetic processes. The W-type patterns are interpreted as indicating that REE were sorbed by *S. lentiscifolius* as simple ions rather than as complex ions. The recognition of tetrads, either, M- or W-type patterns, is an additional tool for understanding the biogeochemistry of REE and can contribute to the study of monitoring processes of contamined environment or to geochemical exploration researchs.

Keywords: REE, tetrad effect, *Schinus lentiscifolius,* southernmost Brazil

1. Introdução

Os elementos Terras Raras embora possam ser mobilizados por fluidos hidrotermais e/ou sofrer remobilização em superfície durante os processos de formação dos solos (Nesbitt, 1979; Topp *et al.,* 1984; Lottermoser, 1990), nas rochas eles se concentram em minerais acessórios e são na maior parte dos casos, pouco móveis. No solo a concentração varia de acordo com natureza da rocha fonte, tipo e intensidade do intemperismo e conteúdo de matéria orgânica, entre outros fatores, mas, em geral, nas camadas mais superficiais os ETRL são mais abundantes que os ETRP, à semelhança do que ocorre na crosta terrestre. Nas plantas, sob condições naturais, a absorção geralmente é em quantidades mínimas, ainda que algumas espécies sejam capazes de acumular altos teores, apesar da baixa solubilidade dos ETR no ambiente (Osaki & Enomoto, 2001; Tyler, 2004).

No presente trabalho busca-se caracterizar os padrões e a concentração dos ETR em amostras de solo e de planta comparando com os teores de rocha, com o objetivo de

melhor compreender as particularidades de absorção e transporte desses elementos no sistema solo-planta.

2. Materiais e Métodos

A área de estudo faz parte da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, nordeste da cidade homônima (Nardi & Lima, 1985). É representada por rochas monzoníticas hipabissais cortadas por diques riolíticos e latíticos (Liz *et al.,* 2009). A vegetação da área é constituida por mata arbustiva em associação com campos, e os solos, de natureza litólica, são pouco profundos. Como meio de amostragem biogeoquímica foi escolhida a espécie *Schinus lensticifolius* (aroeira), arbusto com ampla distribuição areal, fácil reconhecimento e alta densidade, o que simplifica a coleta.

Amostras de planta e de solos foram coletadas ao longo do corte de estrada (Rodovia RS 357) onde afloram as rochas monzoníticas associadas aos diques. No laboratório, os vegetais (folhas) foram submetidos ao processamento usual em biogeoquímica não está nas referências (Brooks 1983) e a determinação dos teores (em peso de cinzas) feita por ICP/MS no Act Labs, Canadá, sendo os limites de detecção, em ppm, iguais a: (0,002) para La, Pr, Nd; (0,01) para Ce; (0,001) para Sm, Eu; (0,01) para Gd; (0,001) para Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu e a concentração dos mesmos expressa em peso de cinzas. As amostras de solo foram secas, quarteadas e peneiradas e a fração menor que 200mesh, separada por decantação. Uma fração de 0,5g foi submetida à fusão com mistura de metaborato/tetraborato de lítio e analisada por ICP/MS no Act Labs, Canadá, sendo os limites de detecção (0,05) para La, Ce e Nd; (0,01) para Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb; (0,005) para Eu e Tm; (0,02) para Lu. Os teores de ETR das todas as amostras foram padronizados pelos valores do condrito C1 (Evensen *et al*., 1978).

3. Resultados e Dicussão

Os dados apresentados na tabela 1 referem-se aos teores médios de ETR em amostras de planta, solo e rocha da área estudada. Para a planta observa-se um significativo fracionamento (La_N/Yb_N = 90) não configurado nas amostras de solo e rocha. Enquanto o padrão de distribuição dos ETR no solo é sub-paralelo, com grau de fracionamento expresso pela razão La_N/Yb_N de 21,24, na planta, além do fracionamento e de anomalias de alguns indivíduos da série (Ce e Eu), o efeito tétrade no padrão de distribuição dos ETR é também notado.

Tabela 1- Médias dos teores de Terras Raras nos diferentes meios de amostragem

	PLANTA	SOLO	ROCHA
∑ ETR	16,46	237,39	259,60
∑ETRL (La-Eu)	15,54	221,20	245,00
∑ETRP (Gd-Lu)	0,92	16,19	14,60
ETRL/ETRP	20,69	13,66	17,50
La_N/Yb_N	90,10	21,24	26,34

Percebe-se ainda, pela tabela 1, que os valores das razões ETRL/ETRP e La_N/Yb_N na rocha são muito semelhantes aos do solo e, ao contrário do que se observa na planta, é nítida a contribuição da rocha original no padrão de distribuição dos ETR nos solos, não existindo fracionamento dos elementos da série durante a pedogênese. Este padrão é típico de rochas de afinidade shoshonítica conforme Lima e Nardi (1998) e Liz *et al*., (2009).

O fracionamento no padrão de distribuição dos ETR na aroeira (*S. lentiscifolius*), sem correspondência nos padrões de solo e de rocha, tem sido constatado por vários autores (Fu *et al*., 1998; Ding *et al*., 2007; Lima e Cunha *et al*., 2010, entre outros), sendo este processo atribuido à incorporação dos elementos da série pela planta na forma de íons livres. A variação observada no fracionamento, efeito tétrade, decorre da partição entre complexos orgânicos e íons livres, onde a razão íons livres/complexo mostra o tipo W e a razão complexo/íons livres mostra o tipo M (Fu *et al*., 1998).

4. Conclusões

A assinatura biogeoquímica observada em *S. lentiscifolius* quando comparada com aquela dos solos e das rochas mostra significativas diferenças: enriquecimento relativo dos ETRL, anomalias negativas de Ce, comportamento variável do Eu e, particularmente, o desenvolvimento do padrão com tétrades, do tipo W, indicativo de que os ETR são absorvidos pela planta na forma de íons livres. O reconhecimento de tétrades, seja conformando padrões dos tipos W ou M, é uma ferramenta adicional na compreensão da biogeoquímica dos ETR e pode contribuir para o estudo de processos de monitoramento de ambientes contaminados e para prospecção mineral.

Referências

Brooks, R.R. 1983. Biological Methods of Prospecting for Minerals.J.Wiley & Sons,New York, 322p.
Ding S., Liang T., Yan J.C., Zhang Z., Huang Z.C., Xie Y.N. 2007. Fractionations of rare earth elements in plants and their conceptive model. *Science in Chine Series C*: Life Sciences, 50 (1):47-55.
Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O'Nions, R.K. 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42:1099-1112.

Fu, F. Akagi, T. & Shinotsuka, K. 1998. Distribution Pattern of Rare Earth Elements in Fern. Implication for Intake of Fresh Silicate Particles by Plants. *Biological Trace Element Research*, 64: 1-14

Lima e Cunha, M.C.; Nardi, L.V.S.; Formoso, M.L.L. 2010. Absorção e fracionamento dos elementos Terras Raras por vegetais: Estudo comparativo em plantas ocorrentes em diferentes contextos litológicos. *Geologia, Série Científica*, USP, 10 (01): 53-59.

Lima,E.F. & Nardi,L.V.S. 1998. Química mineral das rochas vulcânicas e lamprófiros espessartíticos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul-RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(2):113-124.

Liz, J.D.; Lima, E.F.; Nardi, L.V.S; Sommer,C.A.; Saldanha, D.L. & Pierosan, R. 2009. Petrologia e sucessão estratigráfca das rochas monzoníticas da associação shoshonítica de Lavras do Sul (RS). *Revista Brasileira de Geociências,*39 (2): 244-255.

Lottermoser B.G. 1990. Rare earth elements mineralization whitin the Mt Weld carbonate laterite, Western Australia. *Lithos*, 24:151-167

Nardi, L.S.V.& Lima, E.F. 1985. A associação shoshoníticade Lavras do Sul, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 139-146

Nesbitt, H.W. 1979. Mobility and fracctionation of rare earth elements during the weathering of a granodiarite. *Nature*, 279:206-210.

Ozaki,T. &. Enomoto S. 2001. Uptake of rare earth elements by Dryopteris erythrosora (autumn fern). *RIKEN Review*, 35: Focused on New Trends in Bio-Trace Elements Research, p.84-87.

Topp S.E., Salbu B., Roaldset E., Jorgensen P. 1984. Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chemical Geology*, 47 (1/2):159-174

Tyler, G. 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*. 267 (1/2):191-206.

ANÁLISE E AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DE METAIS NO PARQUE IBIRAPUERA (SP)

Aline Diorio dos SANTOS[1]; Joel Barbujiani SÍGOLO[1]

1 - Instituto de Geociências (USP) - aline.diorio.santos@usp.br; jbsigolo@usp.br

Resumo
O estudo de contaminação de solos em centros urbanos tem sido constantemente alvo de estudo pela comunidade científica mundial. Em áreas onde jardins públicos e parques estão expostos a significativos níveis de poluição, a inalação, ingestão e o contato dermal da poeira oriunda dos solos podem ter efeitos tóxicos nos seres humanos, sendo que a avaliação das condições em que se encontram os solos urbanos tem um importante papel para a saúde populacional. Foram realizadas amostragens de solo em duas áreas do parque, e analisados as concentrações de metais presente nas mesmas, por INAA. Os resultados das análises químicas foram comparados com as normas CETESB, CONAMA e holandesa. As amostras exibem concentrações acima do nível de alerta da CETESB, para os elementos As, Ba, Cr e Sb (que para níveis de alerta é a mais restritiva). Para Pb, o mesmo exibe 3 amostras acima do nível de alerta da CONAMA e uma amostra acima do nível da CONAMA e CETESB, sendo plausível o monitoramento destes metais.
Palavras-Chave - geoquímica, contaminação, toxicologia, solos, metais

Abstract
The study of soil contamination in urban centers has been the constant target of study by the scientific community. In areas where public gardens and parks are exposed to significant levels of pollution, inhalation, ingestion and dermal contact of dust from soils may have toxic effects in humans, and the assessment of conditions in which they are urban land has a important role in population health. Soil samples were collected in two areas of the park, and analyzed the concentrations of metals present in them, by INAA. The results of chemical analysis were compared with standards CETESB, CONAMA and Dutch. The samples show concentrations above the alert level CETESB, for the elements As, Ba, Cr and Sb (for which levels of warning is the most restrictive). For Pb, it displays three samples above the alert level of CONAMA and a sample above the CONAMA and CETESB, plausible and monitoring of these metals.
Keywords - geochemical, contamination, toxicology, soils, metals

1. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal.

Os metais são classificados em:

- micro-contaminantes ambientais: arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, antimônio, entre outros;
- elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, cobre, ferro, cobalto, manganês, níquel, entre outros;

Abaixo estão listados um quadro de resumo dos principais efeitos toxicológicos e fontes dos metais abordados neste trabalho:

Tabela 1: Metais não essenciais e suas respectivas fontes antropogênicas e efeitos toxicológicos [1,2].

METAIS	FONTE	EFEITOS TOXICOLÓGICOS
As	Fundições, carvão, biometilação.	alterações imunológicas e câncer.
Ba	Mineração, refino, queima de combustíveis fósseis, ressuspensão de poeira do solo.	Taquicardia, distúrbios na pressão, fraqueza muscular e
Sb	Queima de florestas e carvão, fundição e refino do metal, fontes veiculares.	Efeitos pulmonares, cardiovasculares, distúrbios
Pb	Refino e fundição do metal, descarte de baterias, queima de gasolina aditivada por	Distúrbios no sistema hematológico, renal, nervoso
Ni	Resíduo de óleo combustível, mineração e refino, queima de lixo.	Asma crônica, dermatites de contato, câncer.

Tabela 2: Metais essenciais e suas respectivas fontes antropogênicas e efeitos toxicológicos [1,2].

METAIS	FONTE	EFEITOS TOXICOLÓGICOS
Cu	Mineração,fundições, queima de carvão, tintas, pigmentos e fertilizantes.	Hipoproteinemia.
Cr	Galvanoplastia, produtos têxteis, queima de florestas, tintas e corantes.	Dermatite de contato, irritação respiratória, imunossupressão.
Zn	Mineração e refino, queima de carvão, e lixo oriundo de componentes elétricos	Irritação pulmonar e intestinal.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Localização da área e amostragem

A amostragem foi realizada através da coleta de solo com profundidades de 0-5cm e 15-20 cm, em perfis que cubrissem de modo linear as áreas amostradas do Parque. Foram retiradas 10 amostras do horizonte de 0-5 cm, nos sedimentos próximos ao lago (área A) e 9 amostras no horizonte de 15-20 cm, na área arborizada (área B), com espaçamento de 20 metros entre os pontos de coleta[3].

2.2. Procedimento analítico

Com o material coletado foi feito a secagem em estuda a 40°C em béqueres, e, após secagem, foi realizada a peneiração para 2 mm. Após esta etapa, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas, sendo enviadas para ao IPEN – CNEN / SP para análise por Ativação de Neutrons Instrumental (INAA).

Para efeito de se estabelecer um critério de concentração e considerando que os exemplos mundiais passam por diferentes condições pedológicas, litológicas e climáticas, estabeleceu-se, neste trabalho, uma análise comparativa entre as concentrações dos elementos químicos analisados com os valores orientativos das normas CONAMA, CETESB e Holandesa.

Figura 1: Vista áerea das áreas de amostragem. Fonte (adaptada): Google maps.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando-se as tabelas das áreas A e B (Tabelas 3 e 4), observa-se que nenhum valor está acima dos limites de intervenção da CETESB, CONAMA ou Norma Holandesa. Porém, alguns valores se encontram entre os limites de referência e alerta ou até mesmo entre os limites de alerta e intervenção, o que pode indicar que a área sofre algum tipo de contaminação; então, optou-se pela análise dos valores contidos nesse intervalo. Abaixo estão representados, em vermelho, apenas os valores que excederam o limite de alerta da CETESB, pela mesma se tratar, para níveis de alerta, da norma mais restritiva.

Tabela 3: Análise química para amostras no horizonte de 0-5 cm. Valores em vermelho indicam concentrações acima do nível de alerta da CETESB.

Área A (0 – 5 cm) [mg/kg]								
Amostras	**As**	**Ba**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Zn**
1A	23,7	85	76	36	20	51	2,2	96
2A	13,4	251	64	27	22	42	1,4	89
3A	21,5	145	102	53	27	64	2,43	117
4A	14,4	194	68	35	20	48	1,66	120
5A	17,5	242	66	52	17,7	83	2,3	136
6A	14	142	72	36	20	51	2,5	134
7A	16,8	156	61	36	17,5	43	1,6	73
8A	11,5	139	61	24	21	31	1,2	77
9A	14,5	162	61	39	21	42	1,5	81
10A	17	147	65	54	20	80	2,5	225

Tabela 4: Análise química para amostras no horizonte de 15-20 cm. Valores em vermelho indicam concentrações acima do nível de alerta da CETESB.

Área B (15 – 20 cm) [mg/kg]								
Amost	**As**	**Ba**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Zn**
1B	30	103	82	24	13	54	2,4	82
2B	37	109	121	36	20	11,1	2,6	59
3B	13,6	204	77	26	15,7	56	1,9	121
4B	24,5	100	83	15	10,6	32	2,7	35
5B	12,8	113	105	44	16,4	73	2,5	97
6B	11,8	200	117	24	15,9	43	1,3	74
7B	21,6	196	90	29	18,2	50	2,16	148
8B	7,8	129	51	13,5	12,2	23	0,94	36
9B	13,9	125	65	51	16,6	132	2,7	186

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao analisar-se as duas áreas, nota-se, de maneira geral, que Cu, Ni e Zn, exibem resultados entre o nível de referência e o nível de alerta, porém sem comprometimento toxicológico; as amostras exibem concentrações acima do nível de alerta , para os elementos As, Ba, Cr e Sb, da CETESB. Para Pb, o mesmo exibe 3 amostras acima do nível de alerta da CONAMA e uma amostra acima do nível da CONAMA e CETESB, sendo plausível o monitoramento destes metais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] (ATSDR) AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 1992, 1994, 1999, 2000, 2007.

[2] (WHO) WORLD HEALTH ORGANIZATION. Geneva,. (Environmental Health Criteria), 1988, 1991, 1995, 1998, 2001, 2003, 2004.

[3] FIGUEIREDO, A.M.G; CAMARGO, S.P.; PAVESE, A.C.; GUMIERO, F.C.; ENZWEILER, J.; SIGOLO, J.B. *Metal assessment in urban park soils in São Paulo. 1. Ibirapuera Park.* International Nuclear Atlantic Conference, 2007.

Efeitos hematológicos em apaiaris (*Astronotus ocellatus*) expostos a metilmercúrio em ensaio crônico sob condições laboratoriais

Wellington B. DA SILVA[1], Ana Paula de C. RODRIGUES[1], Rodrigo G. CARVALHEIRA[1], Celso F. BALTHAZAR[1], Francie dos S. LIMA[2], Patrícia A. CORREA[2], Edison D. BIDONE[1], Zuleica C. CASTILHOS[2], Nádia R.P. ALMOSNY[1]

1- Universidade Federal Fluminense (UFF) – tantufaz17@gmail.com; engebio.carvalheira@gmail.com; celsofasura@gmail.com; wellban@yahoo.com.br; ebidone@yahoo.com.br; almosny@gmail.com; 2- Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) – paraujo@cetem.gov.br; zcastilhos@cetem.gov.br

Resumo
O objetivo foi avaliar realizar um bioensaio crônico com peixes para investigação da inter-relação dose-resposta entre a exposição ao metilmercúrio e respostas hematológicas. Os resultados demonstraram que o metilmercúrio é capaz de causar efeitos hematológicos em apaiaris expostos via alimentação a ração contaminada com 7ppm de cloreto de metilmercúrio. O eritrograma apresentou sensibilidade suficiente para ser utilizado como ferramenta em monitoramento ambiental, sendo um método não-invasivo para o acompanhamento da melhoria da saúde de um ecossistema.
Palavras-chave: biomarcadores de efeito, hemograma, peixes, metilmercúrio.

Abstract
This work aimed to do chronic bioassays using fishes in order to investigate the dose-response relationship among methylmercury exposure and hematological responses. The results demonstrated that methylmercury is capable of causing hematological effects on apaiaris exposed by food route with contaminated pellets containing 7ppm of methylmercury chloride. The hemogram showed enough sensibility to be used as tool for environmental monitoring, being a non-invasive method for environmental health monitoring.
Keywords: effect biomarkers, hemogram, fishes, methylmercury.

1. Introdução

Trabalhos relatam efeitos em organismos vivos devido à exposição ao mercúrio (Hg) presente em ecossistemas aquáticos (RODRIGUES, 2006; SOUTO, 2004). No entanto, para que uma relação entre a causa e o efeito seja definida são necessários estudos comprobatórios em condições controladas para que nenhuma variável externa àquele contaminante seja capaz de interferir e causar algum tipo de efeito, mascarando a ação da substância tóxica. Por isso, ensaios laboratoriais crônicos, estudando parte do ciclo de vida do animal, são extremamente importantes para a investigação e delimitação de uma relação entre dose da substância tóxica e a resposta ou efeito observado no organismo. O objetivo deste trabalho foi realizar um bioensaio crônico com peixes para investigação da inter-relação dose-resposta entre a exposição ao metilmercúrio e respostas hematológicas.

2. Material e Métodos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Aquicultura e Pesca da Faculdade de Medicina Veterinária - UFF. A duração foi de 6 meses. Os animais do grupo teste foram alimentados com ração peletizada contaminada artificialmente com cloreto de metilmercúrio (7ppm). Este experimento foi o primeiro ensaio laboratorial realizado no Brasil

onde a via de exposição ao metilmercúrio mimetizaria a principal via em um sistema natural – via alimentação e durante um período longo de exposição, caracterizando um ensaio crônico. A espécie escolhida foi o apaiari (*Astronotus ocellatus*), devido a (i) possibilidade de manutenção da espécie em aquários de volume relativamente pequeno; (ii) ao hábito alimentar; e (iii) estudos prévios na região do rio Tapajós, onde alterações hematológicas foram encontradas em tucunarés (*Cichla* sp.) (SOUTO, 2004; SILVA, 2004).

Bimestralmente os animais foram medidos e pesados e o sangue foi coletado para a determinação de mercúrio total e para a realização de eritrogramas (ALMOSNY *et al*., 2001). As determinações de mercúrio total foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral, RJ, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (LUMEX).

3. Resultados e Discussão

A tabela 1 mostra os resultados encontrados para eritrograma, concentração de Hg total nos eritrócitos e parâmetros biométricos. Os peixes cresceram de forma homogênea entre os grupos, ou seja, o tamanho e o peso dos animais no grupo teste não foram diferentes do grupo controle durante o experimento. Entre a primeira coleta (branco) e a quarta (de seis meses de exposição) houve a perda de 10 espécimes, 6 do grupo controle e 4 do grupo teste. Além disso, faz-se necessário ressaltar que o volume de sangue coletado era insuficiente para realização de todos os parâmetros em alguns casos. Por isso, são observadas as diferenças nos números de amostras analisadas em cada parâmetro e durante o tempo do experimento.

Primeiramente, foram investigadas possíveis variações dentro de cada grupo através do tempo do ensaio. Algumas variáveis sofreram oscilações tanto no grupo controle quanto no grupo teste, como por exemplo, a Hb e a CHGM que na coleta de 2 meses ($p<0,05$) apresentaram os menores valores de todo o experimento. Como o esperado, o grupo teste apresentou um aumento exponencial nas concentrações de mercúrio nas hemácias nas três primeiras coletas, mas as concentrações após 6 meses de exposição não diferenciaram das concentrações encontradas na coleta de 4 meses (Anova, $F=9,94$; $p<0,01$).

Para o grupo teste, o VG e o VGM apresentaram valores mais altos na coleta de 2 meses em relação a todas as outras coletas ($p<0,01$). Diferenças por sexo e por estágio gonadal foram investigadas, mas não foram observadas, exceto diferenças já esperadas para peso e tamanho entre jovens e adultos ($p<0,05$).

Analisando possíveis diferenças entre controle e teste, através do tempo, após 2 meses de exposição, foi observado o aumento do VGM (Anova, $F=4,8$; $p<0,05$), além do aumento exponencial da concentração de mercúrio nas hemácias (Anova, $F=33,6$; $p<0,001$) no grupo teste. Aos 4 meses de experimento, as concentrações de mercúrio continuaram a

aumentar (Anova, F=62,1; p<0,001) e o VG decresceu (Anova, F=9,9; p<0,01). Esses resultados refletem as mudanças no volume ocupado pelos eritrócitos no sangue, sem alteração significativa da hematimetria (número de hemácias), sugerindo desequilíbrios osmóticos ou até mesmo quadro de anemia, onde um aumento do volume poderia estar demonstrando um menor número de eritrócitos jovens e um maior número de eritrócitos adultos, mostrando que a produção e a maturação desses eritrócitos estão sendo alteradas devido a exposição ao metilmercúrio. No fim dos 6 meses, o grupo teste apresentou um maior valor de CHGM (p<0,05).

Tabela 1. Resultados encontrados para hemograma, concentração de mercúrio total (peso úmido) nos eritrócitos e parâmetros biométricos de apaiaris (*Astronotus ocellatus*) expostos a metilmercúrio (7ppm) em laboratório. (n)= número de espécimes.

Parâmetros	Coleta Branco		2 meses		4 meses		6 meses	
	Controle	Teste	Controle	Teste	Controle	Teste	Controle	Teste
CT (cm)	14,6±0,7 (13)	14,4±0,6 (13)	16,8±1,8 (11)	17,5±0,6 (13)	19,2±1,3 (9)	19,0±1,2 (11)	17,3±3,8 (16)	19,9±1,4 (13)
CP (cm)	11,7±0,7 (13)	11,5±0,6 (13)	13,8±1,2 (11)	14,4±0,7 (13)	15,2±1,3 (9)	15,0±0,9 (11)	13,6±3,0 (16)	15,9±1,1 (13)
Peso (g)	69,9±11,3 (13)	68,1±9,8 (13)	109,2±23,4 (11)	108,8±18,0 (13)	181,8±45,2 (9)	180,1±29,3 (12)	145,6±77,3 (16)	196,5±38,1 (13)
HgHe (ng/g)	57,2±41,8 (11)	5,3±5,8 (13)	7,4±12,4 (9)	543,7±258,9 (11)	9,7±4,7 (6)	1090,6±231,0 (5)	7,0±6,9 (7)	882,3±101,3 (9)
VG(%)	22,8±7,4 (13)	22,8±5,9 (13)	25,1±9,3 (10)	30,5±4,8 (13)	24,8±3,0 (5)	20,4±2,1 (8)	27,1±5,1 (8)	24,6±2,7 (9)
H (10^6/mm^3)	1,8±0,5 (12)	1,6±0,5 (13)	1,6±0,7 (11)	1,4±0,6 (13)	1,8±0,5 (5)	1,2±0,2 (8)	2,2±0,6 (7)	2,0±0,5 (9)
Hb (mg/l)	4,7±1,9 (8)	6,5±2,9 (9)	2,5±0,3 (10)	2,5±0,6 (13)	4,7±1,7 (5)	5,4±1,4 (8)	5,6±0,9 (7)	6,5±0,9 (9)
VGM (fl)	129,9±42,5 (12)	144,0±45,6 (13)	166,5±72,8 (10)	262,0±121,7 (13)	148,3±37,1 (5)	155,0±37,5 (8)	120,5±22,8 (7)	137,0±60,6 (9)
CHGM (%)	19,8±8,6 (8)	28,8±13,9 (9)	11,2±4,3 (9)	8,5±2,7 (13)	19,7±9,6 (5)	27,0±9,0 (8)	22,1±2,6 (7)	26,8±3,8 (9)

CT= Comprimento total; CP= comprimento padrão; HgHe= mercúrio total em hemácias; VG=Volume globular; H=hematimetria; Hb=hemoglobina; VGM = volume globular médio; CHGM=concentração de hemoglobina globular média.

Jovens são mais susceptíveis do que adultos a exposição a uma substância tóxica. A resposta rápida encontrada nos primeiros 2 meses, pode denotar esse período de maior vulnerabilidade, com uma rápida adaptação nos mecanismos de detoxicação.

Observou-se que de modo geral, considerando todo o conjunto de dados deste ensaio, o grupo teste apresentou maiores médias para Hb (F=4,278; p<0,05), VGM (F=9,635; p<0,005) e CHGM (F=9,558; p<0,005). Estes resultados sugerem que as hemácias do grupo teste possuem maior volume, estando alteradas eletroliticamente, e com uma maior concentração de hemoglobina, talvez como reação a uma possível perda dos grupos de Fe livres nas hemácias por competição com o Hg. Tanto a Hb (0,295; p<0,05; n=54 / 0,51; p<0,05; n=16, respectivamente) quanto a CHGM (0,57; p<0,05; n=15 / 0,621; p<0,05; n=16, respectivamente) estão positivamente correlacionados com as concentrações

de Hg nas hemácias.

A hemoglobina está correlacionada negativamente com o volume globular (-0,253; $p<0,05$; $n=69$). Isto indicaria que com o aumento da exposição ao metilmercúrio e consequente aumento na concentração de hemoglobina no sangue, o volume globular diminuiria, ou seja, o percentual do volume do sangue ocupado por hemácias seria menor.

4. Conclusão

Os resultados demonstraram que o metilmercúrio é capaz de causar efeitos hematológicos em apaiaris expostos via alimentação a ração contaminada com 7ppm de cloreto de metilmercúrio. O eritrograma apresentou sensibilidade suficiente para ser utilizado como ferramenta em monitoramento ambiental, sendo um método não-invasivo para o acompanhamento da melhoria da saúde de um ecossistema. Adicionalmente, os resultados corroboram os dados encontrados em trabalhos *in situ* no rio Tapajós com tucunarés (Souto, 2004; Silva 2004).

Ensaios futuros devem ser realizados para a determinação da relação dose-resposta, visto que este primeiro ensaio testou somente a concentração de 7ppm, além da avaliação de outros biomarcadores de efeito, para verificação de outros efeitos causados pelo metilmercúrio.

5. Referências

ALMOSNY, N. R. P.; SANTOS, L. Laboratory support in wild animal medicine. In: FOWLER, M; CUBAS, Z (Eds). Biology, Medicine and Surgery of South American Wild Animals. Iowa State University Press, Iowa. p.500-505, 2001.

RODRIGUES, A. P. C. Avaliação de risco ecológico associado à contaminação mercurial em dois estuários do estado do Rio de Janeiro: Baía de Guanabara e Baía da Ribeira. 97f. (Dissertação de mestrado). Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

SILVA, L. C. C. P. da. Avaliação da contaminação mercurial sobre parâmetros hematológicos e bioquímicos plasmáticos de tucunarés (*Cichla* spp.) oriundos da região do Rio Tapajós, Pará, Brasil. (Dissertação Mestrado) Medicina Veterinária, Universidade Federal Fluminense, 2004.

SOUTO, P. S. dos S. Risco ecológico associado a contaminação mercurial em ecossistemas aquáticos da Amazônia: Região do rio Tapajós, estado do Pará, Brasil. Caracterização através de biomarcadores no gênero *Cichla* (tucunarés). (Tese de Doutorado). Geociências-Geoquímica ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

RISCO GEOLÓGICO DE ALUMÍNIO À SAÚDE AMBIENTAL NA REGIÃO DE ARAÇUAÍ E ITINGA, MINAS GERAIS, BRASIL

Cassio Roberto da SILVA[1, 2], Edson Farias MELLO[2], Cícera Neysi de ALMEIDA[2]

1- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/Serviço Geológico do Brasil (CPRM/SGB)- cassio.silva@cprm.gov.br; 2- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - mello@geologia.ufrj.br, neysi@geologia.ufrj.br

Resumo
Os estudos geológicos e geoquímicos efetuados na área e os resultados toxicológicos em três grupos de riscos foram os seguintes: aproximadamente 80% da área amostrada apresentaram que as águas não tratadas encontram-se acima do limite considerado saudável (0,200 ppm de Al). Os solos e alimentos também apresentaram valores elevados. As comunidades de Igrejinha e Fazenda Velha (município de Araçuaí), onde 133 pessoas foram submetidas a análises de plasma, revelaram que 68% estão com valores acima 3µg/L (até este valor é considerado normal), 49% da população estão >10µg/L (limite de tolerância biológica), 10% da população >60µg/L, 4% >100µg/L and 2% >200µg/L. E, um grupo de 16 pessoas de diálicos, 94% estão acima 3µg/L de Al, 75% >10µg/L, 44% >60µg/L, 25% >100µg/L e 19% >200µg/L.
Palavras-chave: risco geológico, toxidade do alumínio, saúde ambiental, geoquímica e saúde, geologia médica.

Abstract
The geological and geochemical studies of the area and toxicological results in three risk groups were the follows: Untreated water supply samples, from approximately 80% of the area, were analyzed and results showed Al values above 0.200 exceeding recommended levels to health. The soils and vegetables is also high. The Igrejinha and Fazenda Velha communities (Araçuaí Municipality), where 133 people were subjected to plasma analyses, revealed 68% are with Al values above 3µg/L (up to this value is considered normal), 49% of the people have >10µg/L (limit of biological tolerance), 10% of the population >60µg/L, 4% >100µg/L and 2% >200µg/L. And in a group of 16 people receiving dialysis, 94% of this population is above 03µg/L of Al, 75% >10µg/L, 44% >60µg/L, 25% >100µg/L and 19% >200µg/L.
Keywords: geological risks, aluminum toxicity in plasma, environmental health, geochemical and health, medical geology

1. Introdução

A área investigada, com dimensões de 600 km², abrange a bacia do médio-baixo ribeirão Piauí, afluente da margem direita do rio Jequitinhonha, localizada nos limites dos municípios de Araçuaí e Itinga, estado de Minas Gerais, Brasil (Figura 1). Araçuaí presenta uma área de 2.235 km², ocupada por uma população de 36.478 habitantes, sendo 43% da área rural. O município de Itinga tem 13.981 habitantes, com 59% da população residindo na zona rural.

Este trabalho teve por objetivo efetuar uma avaliação de risco à saúde ambiental devido aos valores elevados de alumínio encontrados nas águas e nos solos da região, inicialmente por pesquisadores da CPRM/SGB e posteriormente confirmados por esta pesquisa.

A área encontra-se inserida no Orógeno Araçuaí (Almeida, 1977; Pedrosa-Soares *et al.*, 2001). Nessa região, ocorrem metassedimentos neoproterozoicos do Grupo Macaúbas e Formação Salinas (Paes *et al.*, 2009), cortados por granitoides brasilianos sin- a

tarditectônicos. Sobrepostas a esses metassedimentos e granitos, ocorrem delgadas camadas de arenitos terciários, coberturas detritolateríticas do Tércio-Quaternário e aluviões recentes (Figura 1).

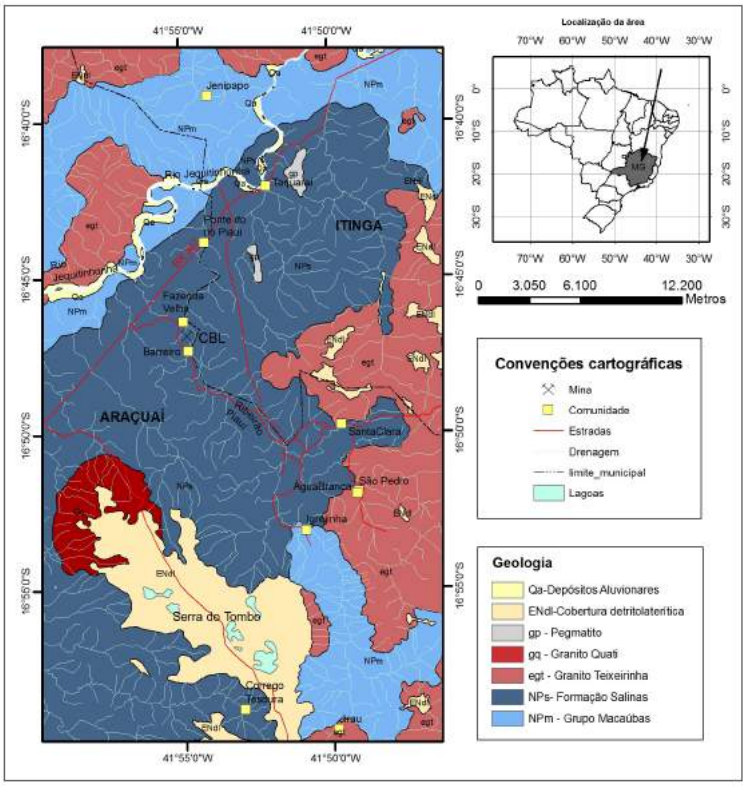


Figura 1: Localização da área e mapa geológico da região de Araçuaí-Itinga (simplificado de Paes *et al.,* 2009).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Na área de estudo, procedeu-se à amostragem geoquímica nos seguintes materiais: 39 de sedimentos de corrente; 49 solos; 15 de água de drenagem; 44 de água de abastecimento e 12 alimentos, sendo que parte destas foi coletada e analisada pela CPRM/SGB em 2005 e apresentadas por Lopes *et al*. (2006). Os sedimentos, solos e alimentos foram analisados por ICP-MS e as águas por ICP-OES. Os estudos toxicológicos seguiram a metodologia sugerida por Figueiredo (2006), Silva *et al.* (2010), dentre outros. Constituíram-se basicamente na avaliação da população exposta ao alumínio, a partir da seleção de duas comunidades e de um grupo que se submete à hemodiálise, tendo sido coletadas 149 amostras de sangue. As amostras foram centrifugadas no laboratório da prefeitura de Araçuaí, separando-se o plasma das hemácias. As amostras de plasma, foram submetidas à análise para alumínio por ICP-MS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Das 51 amostras de águas de abastecimento, somente uma (comunidade de Taquaral) recebe tratamento. As demais estão distribuídas por aproximadamente 80% da área, com teores de Al variando entre 0,200 ppm (mg/L) – 0,928 ppm (mg/L), com um valor

médio de 0,405 ppm (mg/L). Salienta-se que a Portaria 518/MS (2004) e CONAMA (2008) estabelecem 0,200 ppm como valor-limite desse elemento nas águas potáveis.

Considerando todas as amostras, a média (*background*) estimada foi de 0,276 ppm e a mediana, 0,200 ppm (Figura 2).

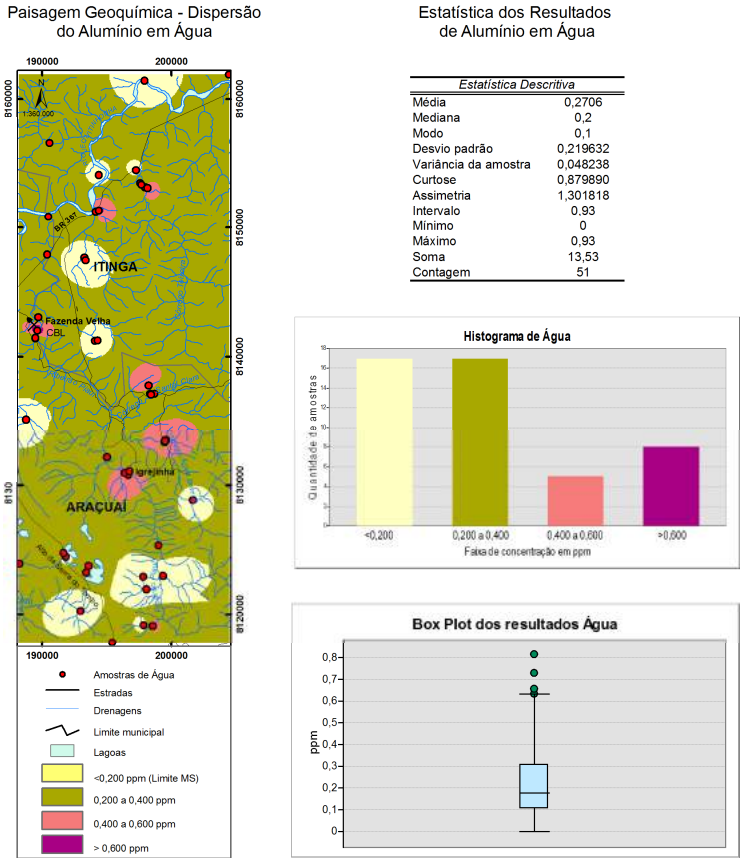


Figura 2: Resultados das análises de água de abastecimento, espacializados em mapa, e os tratamentos estatísticos na área de pesquisa em parte dos municípios de Araçuaí e Itinga (MG).

Os resultados das análises químicas dos solos apontaram que, do total de 46 amostras, a dispersão de Al abrange aproximadamente 60% da área, acima da média (*background*) de 30.748 ppm. Os resultados das análises químicas de Al para as 34 amostras de sedimentos coletados na área apontam a média de 8.600 ppm. Para as 9 amostras de alimentos coletadas nas comunidades de Igrejinha e Fazenda Velha obtiveram-se valores médios de 1.219 ppm de Al, variando de 50 a 4.948 ppm ou mg/kg.

Os resultados das analises de plasma das populações de Igrejinha e Fazenda Velha (Tabela 1), mostraram que 68% da população estão expostas ao Al acima de 3 µg/L (limite superior considerado normal para ATSDR, 2008). Outros 49% estão acima de 10 µg/L (limite de tolerância biológica para população não exposta, segundo Jeronymo e Fujimura, 1998), 10% acima de 60 µg/L, 5% acima de 100 µg/L e 2% acima de 200 µg/L. Segundo CAH (2006), esses valores de referência, à exceção do primeiro, referem-se a pacientes com insuficiência renal; para estes, valores a partir de 60 µg/L de Al no plasma começam a oferecer riscos de toxidade aos portadores de insuficiência renal.

Para os pacientes residentes em Araçuaí que participam do programa de hemodiálise em Teófilo Otoni, os resultados das análises de plasma mostram em µg/L de Al, que, de 16 amostragens, 94% estão com valores acima de 3 µg/L, 75% acima de 10 µg/L (apresenta baixo risco de toxidade), 44% acima de 60 µg/L (indica risco de toxidade nestes pacientes a partir desse valor), 25% acima de 100 µg/L e 19% acima de 200 µg/L de Al.

Tabela 1: Níveis de concentração de alumínio em plasma (µg/L) nas populações das comunidades de Igrejinha, Fazenda Velha (Araçuaí) e do grupo de diálise.

Local	Faixa etária	n	mediana	mínimo	máximo	n (%) acima 3.00*µg/L	n (%) acima 10.00**µg/L	n (%) acima 60.00**µg/L	n (%) acima 100.00**µg/L	n (%) acima 200.00**µg/L
Igrejinha	0-10	30	14,14	<1	337,86	73	67	17	10	7
	11-60	61	9,12	<1	167,85	70	49	7	2	0
	Acima 60	8	9,35	<1	61,57	88	50	13	0	0
Subtotal		99	10,98	<1	337,86	73	55	10	4	2
Fazenda Velha	11-60	26	3,98	<1	170,92	54	35	8	8	0
	Acima 60	8	5,21	1,04	161,92	63	25	13	13	0
Subtotal		34	4,66	<1	170,92	56	32	9	9	0
Subtotal Comunidades		133	9,12	<1	337,86	68	49	10	5	2
Diálise	11-60	14	62,05	<1	1309,1	93	79	50	29	21
	acima 60	2	24,36	7,85	40,88	100	50	0	0	0
Subtotal		16	49,10	<1	1309,11	94	75	44	25	19
Total geral		149	10,87	<1	1309,11	71	52	13	7	3

* 3.00 µg/L: até esse valor, é considerada normal a quantidade de Al no plasma, segundo ATSDR (2008);
** segundo CAH (2006);
< 10µg/L: pessoas sem histórico de insuficiência renal;
< 60 µg/L: apresenta baixo risco de toxidade em pacientes com insuficiência renal;
> 60µg/L: acumulação excessiva; risco de toxicidade em crianças;
> 100µg/L: alto risco de toxicidade em crianças;
> 200µg/L: alto risco de toxicidade em qualquer faixa etária.

4. REFERENCIAS

Almeida, F.F.M. (1977). O cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, 7(4):349-64.

ATSDR. (2008). *Toxicological profile for aluminum.* U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia.

CAH (2006). Clinical and Analytical Handbook. Aluminium., Birmingham, Guildford, Leeds, London (Kings, MTU), Southampton, Glasgow.

Figueiredo, B. (Coord.). (2006). *Paisagens geoquímicas e ambientais do vale do Ribeira*. São Paulo: FAPESP/UNICAMP/CPRM

Jeronymo, S.A. & Fujimura, H.Y. (1998). Dosagem de alumínio no soro de indivíduos sadios e em pacientes com insuficiência renal crônica mantidos ou não em tratamento dialítico. *J. Bras. Nefrol.*,1998; 20(2):144-50.

Lopes, I. Jr., Silva, C.R. & Marques, C. (2006). Contaminações naturais de elementos metálicos nas águas da bacia hidrográfica do ribeirão Piauí, município de Itinga, MG. In: 43° Congresso Brasileiro de Geologia, Aracaju (SE).

Paes, V.J.C., Raposo, F.O., Pinto, C.P. & Oliveira, F.A.R. (2009). Folha Itaobim, escala 1:100.000: mapa e relatório. Belo Horizonte: CPRM. Projeto Jequitinhonha. Programa Geologia do Brasil.

Silva, C.R., Mello, E.F., Almeida, C.N. 2010. *Metodologia de avaliação de riscos geológicos à saúde ambiental em áreas de mineração*: uma revisão. Rio de Janeiro: UFRJ. 23 p. [artigo submetido e aceito pela Revista Brasileira de Geociências em 08 jul. 2010].

Físico-Química e Microbiologia das águas de fontes naturais na cidade de Salvador, Bahia.

Ana Carolina Ribeiro DA SILVA[1], Joil José CELINO[1], Juan Carlos Rossi ALVA[2], Márcio de Jesus SILVA[1]

1 - Programa de Pós-Graduação Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), Universidade Federal da Bahia (UFBA) - carolinaribeiro@yahoo.com.br ; joil@ufba.br ; msilva.quimica@gmail.com; 2 - Universidade Católica do Salvador (UCSAL) - rossialva@yahoo.com.br

Resumo
A necessidade de monitorar a qualidade da água nas fontes naturais da cidade de Salvador é um assunto importante na busca da melhor qualidade de vida. Os resultados obtidos demonstraram que certos parâmetros físico-químicos apresentaram-se alterados dos padrões normais de potabilidade; como pH com característica levemente ácida e OD com níveis abaixo do permitido pela resolução do CONAMA. O nível de coliformes foi excedido na maioria das fontes investigadas confirmando a contaminação da água pela *E. coli*, mesmo nas consideradas próprias para balneabilidade. Desta forma, nota-se que os efluentes líquidos oriundos dos esgotos domésticos e urbanos e os resíduos sólidos (lixo) são as principais fontes responsáveis pela maior parte dessa contaminação.

Palavras-chave: água, físico-química, microbiologia, fontes naturais.

Abstract
The need to monitor water quality in natural sources of Salvador is an important issue in the quest for better quality of life. The results showed that certain physical and chemical parameters were changed to the normal patterns of drinking, as with characteristic slightly acidic pH and DO levels below those allowed by the CONAMA resolution. The level of coliform bacteria was exceeded in most investigated sources confirming the contamination of water by *E. coli*, even those considered fit for bathing. Thus, it is noted that the effluent from domestic sewage and municipal solid waste (garbage) are the main sources responsible for most of the contamination.

Keywords: water, natural sources, physical chemistry, microbiology

1. Introdução

O rápido crescimento demográfico a cidade de Salvador (BA) nas últimas décadas vem refletindo, sobretudo, quanto ao abastecimento de água e o saneamento básico. As antigas fontes foram construídas para facilitar o acesso da população a água e assim abastecer a cidade. Hoje a maioria delas encontra-se parcial ou totalmente destruídas, abandonadas, servindo de sanitários públicos ou depósitos de lixo. Monitorar e remediar este recurso natural, do ponto de vista físico-químico e microbiológico, constitui-se num grande desafio para a sociedade soteropolitana.

2. Materiais e Métodos

Os pontos de amostragem da água foram selecionados em função de diferentes graus de contaminação determinados no ano de 2006 a 2009 (Santos *et al.* 2010), a saber: Fonte da Preguiça, Fonte da Graça, Fonte do Gravatá, Fonte das Pedras, Fonte Nova e Fonte do Dique do Tororó (Fig. 1). As amostras foram coletadas com garrafas de polietileno de 500 mL acondicionadas em caixa de isopor e levadas para laboratório. Foram

determinados *in situ* os parâmetros físico-químicos da água com a utilização de uma sonda multiparamétrica, para a realização das análises de condutividade elétrica (μS cm^{-1}), pH, Eh, OD (mg/L), STD (g/L). As análises de coliformes fecais e totais foram realizadas através da técnica dos tubos múltiplos (NMP). Todos os tubos com reação presuntiva positiva foram subseqüentemente sujeitos a teste confirmatório em Caldo Verde Brilhante Lactose Bile e Caldo *Escherichia coli*, sendo feita a contagem de coliformes totais e coliformes termotolerantes (fecais) após 48 horas de incubação.

Figura 1 – Mapa de situação e localização das principais bacias hidrográficas da área metropolitana de Salvador e os pontos de amostragem, a saber: 1 - Fonte da Preguiça, 2 - Fonte da Graça, 3 - Fonte do Gravatá, 4 - Fonte das Pedras, 5 - Fonte Nova e 6 - Fonte do Dique do Tororó.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos, comparados com dados de SANTOS *et al.* (2010) (Fig. 2) revelam a alteração do pH, levemente ácida; não estando em conformidade com os limites estabelecidos para as águas da Classe I (água doce) pela resolução do CONAMA nº 357/2005. O oxigênio dissolvido (OD) está abaixo de 6mg/L que é o valor mínimo. Na maioria dos pontos (fontes 02, 03 e 04) nota-se a presença de forte odor de esgoto, que é geralmente causada por lixos em excesso ou impropriamente tratados; além de uma

coloração esverdeada da água, confirmada pelo excesso de coliformes totais (Fig. 2) demonstrando um destino impróprio para consumo.

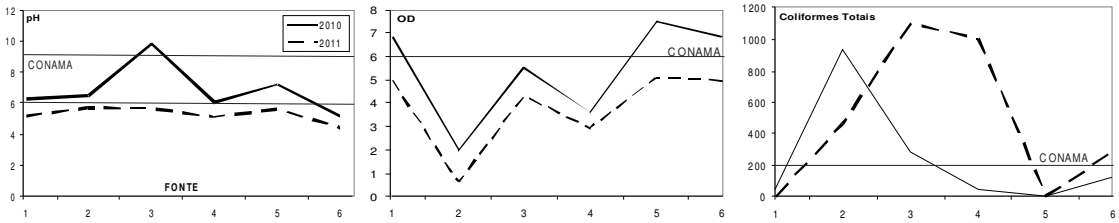


Figura 2 – Gráficos comparativos de diferentes anos (2010 – linha contínua; 2011 – tracejado) para o pH, OD e coliformes totais nos pontos de amostragem, a saber: 1 - Fonte da Preguiça, 2 - Fonte da Graça, 3 - Fonte do Gravatá, 4 - Fonte das Pedras, 5 - Fonte Nova e 6 - Fonte do Dique do Tororó. A linha fina continua representa os limites estabelecidos pelo CONAMA.

Pelo diagrama de agrupamento hierárquico (Fig. 03) observa-se a distinção em 03 grupos para (I) as fontes 01 e 06, (II) as fontes 03, 04 e 05 e (III) a fonte 02.

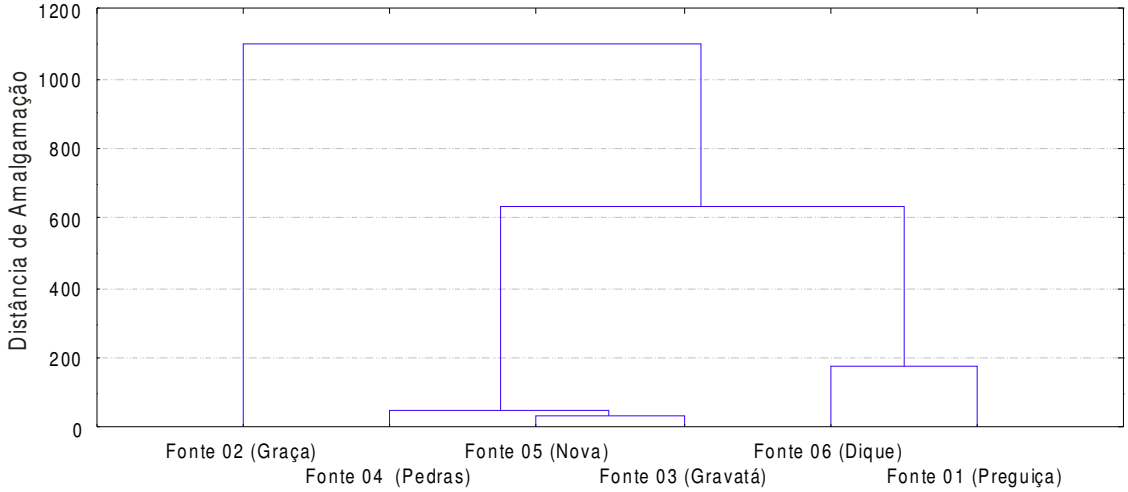


Figura 3 - Dendrograma pelo método de Ward, aplicado para os pontos de amostragem.

Pelo gráfico das componentes principais (Fig. 4) que representa uma variância de 65,55% dos dados analisados, a temperatura exerce uma forte correlação com o oxigênio dissolvido (OD) e os coliformes totais (CT). Por outro lado, a condutividade, STD e Eh tiveram uma forte correlação negativa. A condutividade está associada diretamente ao STD, revelando um indicativo de poluição.

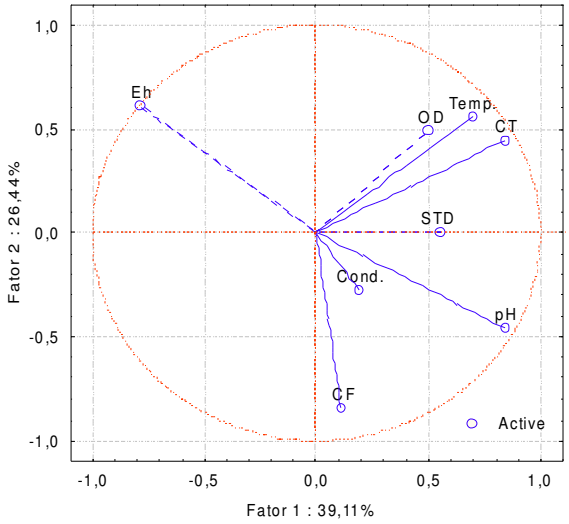


Figura 4 – Análise das componentes principais. Onde: Eh (potencial oxi-redução), OD (oxigênio dissolvido), Temp (temperatura), CT (coliformes totais), STD (sólidos totais dissolvidos), pH (potencial hidrogênio), CF (coliformes fecais/termotolerantes).

4. Considerações Finais

A respeito dos limites aceitáveis para coliformes termotolerantes e de acordo com a resolução do Conama 357/05, deverá ser obedecido os padrões de qualidade de balneabilidade previsto na resolução nº 274/2000. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes termotolerantes para 100mL. No conjunto de análises pode-se afirmar que, a maioria das fontes é considerada própria para balneabilidade, já para consumo humano a situação é delicada, pois em sua maioria é desaconselhável. Observa-se que das seis fontes, cinco (5) acusaram a presença de bactérias onde para a potabilidade é exigido que haja ausência de tais organismos vivos.

5. Referências

Resolução CONAMA 357, de 18/03/2005. Dispõe sobre a classificação das águas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>. Acesso em: novembro 2010.

SANTOS, E. et al. O Caminho das Águas em Salvador: Bacia Hidrográficas, Bairros e Fontes. Centro Interdisciplinar de Desenvolvimento e Gestão Social – CIAGS da EA-UFBA. Disponível em: <http://www.gestaosocial.org.br/almanaque-das-aguas> Acesso em: novembro 2010.

Caracterização geoquímica das águas de antigas minas auríferas utilizadas para consumo pela Comunidade de Passagem de Mariana (MG)

Louise Aparecida MENDES[1], Adivane Terezinha COSTA[1], Helena Eugênia Leonhardt PALMIERI[2]

1- Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) – louisemendes@yahoo.com.br, adivane@degeo.ufop.br; Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), Belo Horizonte - help@cdtn.br.

Resumo
O distrito de Passagem de Mariana, localizado na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG, caracteriza-se pela ocorrência de diversas minas antigas de ouro e constitui uma área intensamente afetada pela exploração aurífera desde o século XVIII. As minas antigas expõem minerais sulfetados à oxidação, liberando lentamente elementos-traço para águas subterrâneas e superficiais. Dentre estes elementos o arsênio se destaca devido à sua ocorrência frequente em águas e sedimentos da região. O abastecimento de determinadas residências desse distrito é feito através de captação de águas de minas abandonadas, isentas de tratamento e monitoramento de qualidade. A amostragem de água foi realizada em reservatórios de antigas minas de ouro. Observou-se que todas as amostras continham arsênio, sendo que duas amostras apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido estabelecido pelo Ministério da Saúde de 10 $\mu g.L^{-1}$. As concentrações de arsênio nas amostras de água variaram de 0,22 a 40,5 $\mu g.L^{-1}$.

Palavras-chave: Elementos-traço; arsênio; águas; mineração aurífera.

Abstract
The Passagem de Mariana district, located Southeastern the Iron Quadrangle, MG, is characterized by the occurrence of several abandoned gold mines and it is serious affected by the gold exploitation from the 18th century. These old mines expose sulfide bearing minerals to oxidation, releasing trace elements to underground and superficial waters. Among these elements arsenic stands out for its frequent occurrence in sediments and waters of the region. The water supply for some residences in these districts uses water from abandoned mines, with no previous treatment or quality monitoring. The water sampling was carried out in reservoirs from the abandoned gold mines. It was observed that all water samples contained As and two of them with values above the maximum allowed by Brazilian Health Ministry (10 $\mu g.L^{-1}$). Arsenic concentrations in water samples varied from de 0,22 to 40,5 $\mu g.L^{-1}$.

Keywords: Trace elements, arsenic, waters, gold mining.

1. Introdução

O Quadrilátero Ferrífero é uma área muito rica em recursos minerais, constituído por jazidas de ouro, ferro e manganês. Sabe-se que as associações minerais presentes nos depósitos de ouro são ricas em elementos-traço, os quais podem apresentar alta toxicidade (Borba 2000). Portanto, a atividade de exploração aurífera constitui uma importante fonte de elementos químicos, mesmo que atualmente muitas das atividades de extração de ouro estejam paralisadas. O distrito de Passagem de Mariana, localizado na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG, caracteriza-se pela ocorrência de diversas minas antigas de ouro e constitui uma área intensamente afetada pela exploração aurífera desde o século XVIII. Os rejeitos enriquecidos em elementos-traço de elevada toxicidade foram lançados

diretamente no ribeirão do Carmo. Além disso, as minas antigas expõem minerais sulfetados à oxidação, liberando lentamente elementos-traço para águas subterrâneas e superficiais. Os principais elementos-traço disponibilizados pela atividade de exploração aurífera causadores de doenças são As, Pb, Zn e Cu. Desses, o As destaca-se como um elemento de maior problema geoquímico ambiental da região.

Trabalhos realizados por Borba (2002), Costa (2007), Pimentel (2001) e Eleutério (1997), diagnosticaram concentrações de As, Cd, Cu, Pb e Zn em sedimentos e águas dessa região. Borba (2002) encontrou em águas da mina de Passagem de Mariana concentrações de arsênio total variando de 2 a 2980 $\mu g.L^{-1}$ e de As^{3+} de 1 a 86 $\mu g.L^{-1}$. A concentração de As total encontrada na água da mina de Passagem é aproximadamente 300 vezes o valor máximo permitido em água estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO), que sugere que a concentração máxima desse elemento nessa matriz seja 10 $\mu g.L^{-1}$.

O objetivo deste trabalho é a caracterização geoquímica das águas fluviais do ribeirão do Carmo, água de consumo de abastecimento público e antigas minas abandonadas de Passagem de Mariana buscando avaliar as concentrações dos elementos-traço presentes, provenientes de fontes geogênicas e antropogênicas, especificamente da explotação aurífera histórica na região de Passagem de Mariana.

2. Metodologia

As amostras de água foram coletadas em janeiro de 2011 em antigas minas de ouro, reservatórios de água de abastecimento público, residências que possuem nascentes e também no ribeirão do Carmo, localizado a jusante da mina de Ouro de Passagem, totalizando 11 amostras. Os pontos de coleta foram georeferenciados com GPSMAP 60 CSx, datum SAD 69. As amostras foram filtradas através de membrana de 0,45 µm (Millipore®), transferidas para frascos de polietileno de 60 mL e acidificadas com HNO_3 a fim de manter o pH menor que 2 para a conservação da amostra. Em seguida, foram identificadas, colocadas em uma caixa de isopor contendo gelo (mantidas à temperatura de 4ºC) e encaminhadas ao laboratório. A análise dos elementos Al, Fe, Mn, Co, Sr e Zn foram feitas no espectrômetro ótico de emissão atômica acoplado a uma fonte de plasma (ICP OES), marca SPECTRO e modelo CYRUS CCD do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia (DEGEO) da UFOP. Os demais elementos, como As, Cd, Cu, Cr, Ni e Pb foram determinados pela técnica espectrometria de massa com uma fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN). Em cada ponto

de coleta foram medidos *in situ* o pH, Eh, a condutividade elétrica, a temperatura, a resistividade, os sólidos totais dissolvidos, e oxigênio dissolvido. Para a determinação da alcalinidade e cloreto foi empregado o método titulométrico descrito por Greenberg *et al.* (1995) e a análise de sulfato foi determinada pelo método turbidimétrico.

3. Resultados

As amostras de água coletadas em Passagem de Mariana apresentaram pH que variou de 5,08 a 7,23 (Tabela 1) e Eh de 188 a 306 mV. Algumas amostras, tais como, C1, CMRC4 e CM15 violaram os limites estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004, o qual recomenda que no sistema de distribuição o pH da água deve se manter na faixa de 6,0 a 9,5. A condutividade, sólidos totais dissolvidos e oxigênio dissolvido variaram entre 5,79 a 112 µS; 3,77 a 72,6 ppm; 5,08 a 9,35 $mg.L^{-1}$, respectivamente.

Tabela 1: Concentração dos elementos encontrada nas amostras de água coletadas em Passagem de Mariana.

Amostra	pH	Al µg/L	As µg/L	Cu µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Ni µg/L	Sr µg/L
C1	5,08	94,3	0,439	0,251	133	19,1	0,267	1,07
C2	6,02	28,9	0,220	0,098	43,5	2,40	0,216	0,918
CMRC4	5,18	<9,51	1,14	0,196	54,6	21,4	1,24	2,01
CD5	6,70	<9,51	0,416	0,316	46,7	6,78	0,344	9,23
CMRE1	6,88	<9,51	0,65	0,370	110	2,75	0,190	2,23
CMRE2	6,55	<9,51	23,8	0,154	12,7	5,62	1,08	2,55
RP9	7,05	120	13,7	0,820	303	758	1,59	26,0
CM11	6,15	79,7	40,5	1,59	165	79,5	1,18	14,9
CM12	6,49	<9,51	8,32	0,092	<7,98	<1,17	0,511	15,7
FG13	7,23	10,2	2,31	0,118	<7,98	24,0	0,527	5,84
CM15	5,87	<9,51	2,12	0,389	8,93	29,2	0,500	16,1

Os resultados das análises de elementos-traço nas amostras de água das antigas minas abandonadas, reservatórios de abastecimento público e nascente em residências (Tabela 1) mostram que a concentração de arsênio em duas amostras (CMRE2 e CM11) está acima do permitido pela legislação brasileira (Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004), o qual recomenda que no sistema de distribuição a concentração de arsênio não ultrapasse 10 $\mu g.L^{-1}$. As amostras CMRE2 e CM11 apresentaram concentrações de arsênio 23,8 e 40,5 $\mu g.L^{-1}$, respectivamente. Para a amostra do ribeirão do Carmo, observou-se que além do arsênio, a concentração de manganês está acima do recomendando pela

Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH Nº01/2008. A concentração de As encontrada foi de 13,7 $\mu g.L^{-1}$ e o valor estipulado pela resolução para águas de classe 2 é de 10 $\mu g.L^{-1}$. A concentração de manganês no ribeirão do Carmo foi de 758 $\mu g.L^{-1}$, sendo que o valor máximo permitido é de 100 $\mu g.L^{-1}$.

4. Conclusão

Com base nos resultados preliminares apresentados nesse trabalho, pode-se notar que os valores são preocupantes, visto que a concentração de arsênio atinge um teor elevado na água de consumo. A concentração desse elemento em uma das minas amostradas é de 40,5 $\mu g.L^{-1}$ que corresponde um percentual de violação de 305% do limite estabelecido para água de distribuição regido pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004. Conforme os dados obtidos, estudos mais detalhados envolvendo a avaliação da exposição da comunidade de Passagem de Mariana a elementos-traço, através de análises de urina e cabelo da população estão em fase de desenvolvimento.

5. Referências Bibliográficas

Borba R. P., Figueiredo B. R., Rawlins B., Matschullat J. 2000. Arsenic in Water and Sediment in the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil. *Aplied Geochemistry*, 15 (2): 181-190.

Borba R. P. 2002. *Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em um área de mineração aurífera.* Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de mestrado, 111p.

Costa A. T. 2007. *Registro Histórico de Contaminação de metais pesados associados à exploração aurífera na bacia do Ribeirão do Carmo: Um estudo de sedimentos de planícies de inundação e terraços aluviais.* Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Tese de Doutoramento, 283p.

Eleutério L. 1997. *Diagnóstico da Situação Ambiental da Cabeceira da Bacia do Rio Doce, MG, no Âmbito das Contaminações por Metais Pesados, em Sedimentos de Fundo.* Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Tese de mestrado, 154p.

Greenberg A. E., Clesceri L.S., Eaton A. D. (ed). 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 19 ed. Ed. American Public Health Association.

Pimentel H. S. 2001. *Caracterização Geoquímica da Contaminação das Águas da Serra de Ouro Preto, Minas Gerais.*Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto. Tese de mestrado, 113p.

Flúor nas Águas Subterrâneas do Município de Serra do Ramalho, Bahia

Manuel Vitor P. GONÇALVES[1], Rodrigo A. Santos[2], Antonio Bomfim da Silva Ramos JUNIOR[3], Carlos Alberto M. COUTINHO[4], Manoel Jerônimo M. CRUZ[5]

1- Doutorando em Geologia, Universidade Federal da Bahia (UFBA) – zoovitor81@yahoo.com.br; 2- Professor Associado II. Dr. UFBA, Instituto de Geociências (UFBA) - jeronimo@ufba.br; 3- Doutorando em Geologia, Universidade Federal da Bahia (UFBA) – rodrigo.santos@ufba; 4- Mestrando em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (UFBA) – bomfilhojr@yahoo.br

Resumo
Este artigo tem como objetivo apresentar as condições de potabilidade das águas subterrâneas usadas para o abastecimento público em relação aos teores flúor no município de Serra do Ramalho, Bahia. Tomou-se como referência a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Portaria nº518/2004, Ministério da Saúde (MS). Para a análise da qualidade da água determinou-se *in situ* os parâmetros pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD), por equipamento eletrônico multiparâmetro (Manta2). O fluoreto foi determinado pelo método espectofotométrico SPADNS (LS Logen). Todas as análises físico-químicas seguiram o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995)*. Os valores de fluoreto nos poços 9 (Agrovila 20) e 10 (Aldeia Pankaru), com 2,15 e 1,81 mg/l, respectivamente, foram superiores ao máximo pertmitido pela Portaria 518/2004 e Resolução 357, representando risco de fluorose dental. Porém, em relação a Portaria n. 36/GM/1990 (MS), ao se considerar o clima local, os valores máximos diários de fluoreto seriam 0,8 mg/l, e deveria ser incluída as águas do poço 27 (Capão Preto) com 1,15mg/l. Estes valores anômalos podem estar relacionados a mineralizações de fluorita e ao fluxo de águas subterrâneas, caso o aumento da carga hidraúlica obedeça as indicações topográficas.
Palavras-chave: poços tubulares, fluorose dentária, potabilidade, geologia médica

Abstract
This paper aims to evaluate the conditions of potability of groundwater used for public supply in relation to fluoride levels in the municipality of Serra do Ramalho, Bahia. This evaluation based on Resolution 357/2005 of the National Environment Council (CONAMA) and Ordinance 518/2004, from the Ministry of Health (MOH). For the analysis of water quality was determined in situ pH, temperature, dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS) by multiparameter electronic device. The fluoride levels were determined by spectometria SPADNS. All physical and chemical analysis were conducted in accordance with by Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). The values of fluoride in water from wells 9 (Agrovila 20) and 10 (Aldeia Pankaru), with 2.15 and 1.81 mg/l, respectively, higher than the maximum values for allowed Ordinance 518/2004 and Resolution, 357, linked to dental fluorosis. However, regarding Ordinance no. 36/GM/1990 (MS), by considering the climate of the area studied, the maximum daily fluoride would be 0.8 mg/l, and should be included the waters of the well 27 (Capão Preto) with 1.15 mg/l. These anomalous values may be related to mineralization of fluorite and the flow of groundwater, if the increase in hydraulic load obey the topographical indications.
Keywords: tubulars wells, dental fluorosis, drinking water, medical geology

1. Introdução

A Geologia Médica investiga associações entre fontes geogênicas e distribuição de doenças, tal como a relação entre a contaminação natural da água subterrânea por flúor. A potabilidade das águas subterrâneas e superficiais afeta a saúde dentária e óssea humana, dependente de teores de flúor (DINIZ, 2006). Segundo Selinus (2006); Silva et al. (2010), a Geologia se relaciona à saúde humana, pois as rochas fornecem minerais e elementos químicos distribuídos pela crosta terrestre, por via dos ciclos biogeoquímicos.

A ingestão de teores anômalos de flúor, durante a formação dentária, causa a fluorose, manifestada em manchas brancas a amarelada na superfície do esmalte, após penetrar a estrutura da apatita, constituinte maior de ossos e dentes (MARIMON, 2006). No Brasil, a fluorose ligada a Formação Santa Maria (RS) (MARIMON, 2006) e Formação Bambuí (MG) (DINIZ, 2006), devido à contaminação natural da água subterrânea. Guimarães (2006) estudou teores de fluoretos em águas de subsuperfície pertencentes à Formação Bambuí, em Goiás, mas os valores encontrados foram dentro da faixa de potabilidade, sendo taisjustificados pela pluviosidade e a cobertura sedimentar arenosa.

No país ocorrem casos de fluorose endêmica ligada à ingestão de águas subterrâneas na Formação Santa Maria (RS) (MARIMON, 2006) e Formação Bambuí (MG) (DINIZ, 2006). No caso do norte de Minas Gerais, em especial do município de São Francisco, devido à proximidade geográfica e a similaridade hidrogeológica com Serra do Ramalho (BA) e importância do aqüífero cárstico/fissural, para suprimento de água potável, anomalias de fluoretos, se observados, podem relaciona-se a fluorose endêmica.

Entende-se que a fluorose endêmica por comprometer a saúde bucal e ortopédica humana justifica-se o alcance sociocientífico deste estudo para a gestão de águas subterrâneas, saneamento e sustentabilidade humana. Esta pesquisa tem como objetivo avaliar as condições de potabilidade das águas dos poços tubulares de Serra do Ramalho, através da determinação de fluoretos, conforme a Resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e da Portaria 518/2004, Ministério da Saúde (MS).

2. Localização e Contexto Geológico

O município de Serra do Ramalho com 31.130 habitantes (IBGE, 2007), situa-se a 964 km de Salvador, a 13°34'19"S e 43°35'52" W, no sudoeste da Bahia. Limita-se a norte com Bom Jesus da Lapa, a sul com Carinhanha, leste com Bom Jesus da Lapa e Santana e oeste com São Félix do Coribe. Sua ocupação intensificou-se a partir do Projeto Especial de Colonização de Serra do Ramalho do Governo Federal, em 1970, que criou 23 agrovilas com 250 casas, cada, e infra-estrutura para famílias translocadas ligada a construção da Represa do Sobradinho. Na região, a 483 m, de clima sub-úmido a semi-árido, ocorre as Formações pelito-carbonática do Proterozóico Superior (Grupo Bambuí), e arenitos do Cretáceo (Formação Urucuia), no platô da Serra (BITENCOURT, 2004).

3. Material e Métodos

A amostragem, em 2011, da água *in natura* ocorreu em superfície, em 27 poços tubulares, em frascos plásticos (1L), previamente descontaminados, após a desconexão do sistema de captação e purga por 20 minutos e refrigeradas até o Laboratório de

Fundamento e Métodos Clássico, do Instituto de Geociências da UFBA. Foram determinados *in situ*, por equipamento multiparâmetro calibrado (Manta2): pH, OD, STD, temperatura e, no Laboratório, o flúor por método espectofotrométrico SPADNS (LS Logen), segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995)*. Os resultados foram comparados aos limites de potabilidade internacional e nacional.

4. Resultados e Discussão

Os valores de flúor apresentados (Tabela 1 e Figura 1), estão fora dos limites de potabilidade nos poços 9 e 10 (Tabela 2). Podem estar relacionados dissolução de fluorita em mineralizações de rochas do Grupo Bambuí (MARTINS, 2001) e ao fluxo de águas subterrâneas, caso o aumento da carga hidraúlica siga as indicações topográficas. Para Mendes e Oliveira (2006); Portaria 635/BSB/ 1975, a água no poço 27 (Capão Preto) com 1,15mg/l, não é potável porque para o clima local a ingestão máxima seria 0,8 mg/l/dia.

Tabela 1. Parâmetros determinados nas águas subterrâneas em Serra do Ramalho, Ba.

Poço	Local	Data	Coordenadas – UTM			OD mg/l	STD mg/l	Temperatura °C	pH units	Fluoreto mg/l
			X	Y	Cota (m)					
01.	Agrovila 10		0647139	8503945	435	6,66	317,7	27,3	6,9	0,34
02.	Agrovila 08		0648302	8510154	449	5,34	329,65	27,38	6,8	0,65
03.	Agrovila 06		0650168	8517484	452	5,79	268,05	28,31	7,00	0,0
04.	Agrovila 04		0651886	8524470	445	6,21	575,9	31,08	7,20	0,70
05.	Agrovila 05		0657372	8513355	430	5,59	326,05	28,33	7,00	0,35
06.	Agrovila 03		0658487	8520676	432	6,40	470,75	29,61	6,55	0,63
07.	Agrovila 01		0660575	8529727	432	2,88	576,65	28,01	6,65	0,51
08.	CSB		0646477	8532202	443	3,39	210,1	28,38	7,25	0,12
09.	Agrovila 20		0635024	8528075	456	4,93	249,75	31,24	7,1	2,15
10.	Aldeia Pankaru		0633507	8518467	488	5,46	287,27	27,67	7,10	1,81
11.	Agrovila 18		0638048	8519500	482	3,52	353,95	27,77	6,9	0,23
12.	Agrovila 17		0638067	8511770	509	6,59	362,85	27,19	7,05	0,63
13.	Agrovila 11		0646189	8497330	452	4,52	266,55	28,73	7	0,48
14.	Agrovila 12		0640421	8498533	461	4,13	384,3	27,35	6,9	0,21
15.	Mandiaçu		0635391	8501950	495	5,73	500,65	27,28	6,8	0,14
16.	Taquari		0630014	8501690	554	6,01	418,9	26,59	7,05	0,20
17.	Mata Verde		0632576	8493086	500	6,9	379,35	27,36	7,25	0,69
18.	Agrovila 13		0638387	8490161	465	7,60	460,4	27,63	7,5	0,1
19.	Agrovila 14		0636983	8484052	458	5,90	382,80	26,63	7,4	0,11
20.	Boa Vista		0667992	8507231	434	4,37	338,45	28,80	7,7	0,74
21.	Agrovila 22		0646706	8488516	431	4,35	515,4	29,34	7,1	0,31
22.	Agrovila 09		0654886	8502331	437	4,28	602,45	28,72	6,9	0,61
23.	Pedra Solta		0637208	8506779	478	6,29	339,4	26,77	7,30	0,15
24.	Faz. Roberto		0632715	8511052	517	2,66	584,75	27,59	6,95	0,64
25.	Sítio Aroeira (Agr. 09)		0654838	8501650	439	3	629	28	6,9	0,29
26.	Pambu		0664799	8522407	433	3,89	336,25	30,09	7,9	0,74
27.	Capão Preto		0668400	8514888	432	6,22	506,15	27,84	8,05	1,15
		Média				**5,13**	**406,42**	**28,18**	**7,12**	**0,54**
		Desvio Padrão				**1,35**	**119,63**	**1,22**	**0,35**	**0,50**

Tabela 2. Comparação dos resultados com a bibliografia nacional e internacional.

Referências	**Guimarães[2] (2006)**	**Nunes (2006)**	**CERB[2]**	**CPRM/SIAGAS[2]**	**DINIZ[2] (2006)**	**MARIMON (2006)**	**Trabalho Atual**	**Custodio & Llamas**	**OMS**	**Portaria 518/2004**	**357/2005 CONMA**	**UE[3]**
Local	Nordeste de Goias	Jussiape (BA)	Serra do Ramalho (BA)	Serra do Ramalho (BA)	São Franciso (MG)	(RS)	Serra do Ramalho (BA)	Valor Máximo Encontrado	VMP[1]	VMP[1]	VMP[1]	
mg/l	0,01 a 0,65	0,1- 6,8	0,10-1,97	0,11-0,74	0,0-3,9	0,0-2,15	**0,0-2,15**	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5

[1] Valor Máximo Permitido; [2] Aquíferos calcárioas carstificados da Formação Bambuí; [3] Diretiva 98/83/CE DL 243/2001.

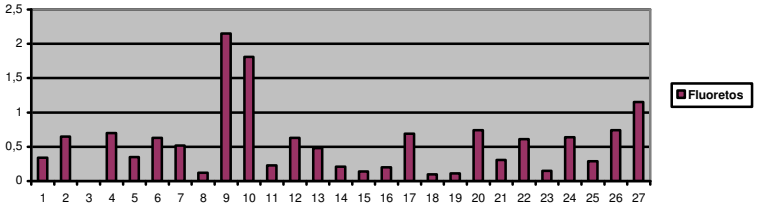


Figura 1. Teores de flúor (mg/l) em poço tubulares (1 a 27) em Serra do Ramalho, Bahia

5. Conclusões

Os teores de flúor nos poços 9 (Agrovila 20), 10 (Aldeia Pankaru) e 27 (Capão Preto) apresentaram-se acima do limite de potabilidade. Porém, esta água pode ser usada para prevenção de cárie, aplicando-se uma simples mistura com águas pluviais e fluviais.

Agradescimentos:

Ao apoio do CNPq por meio de bolsas de mestrados e doutorado.

6. Referências

American Public Health Association - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19 ed. Washington, D.C.: 1995.

BITENCOURT, A. L. V. A **Formação e Evolução Estratigráfica do Abrigo do Morro Furado: Processos Interativos entre a Morfogênese Cásrtica e a ocupação pré-histórica**. Canindé (MAX/UFS), Xingó, v. 4, n. 4, p. 55-73, 2004.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N°. 357/05**. Disponível em: www.lei.adv.br/020-86.htm. Acesso: Outubro de 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 518/ 2004**. Brasília, DF: Ministério da Saúde - MS, 2004.

BRASIL. 1975. Ministério da Saúd**e. Legislação e Normas de Fluoretação da Água em Sistemas de Abastecimento Público**. Brasília.

DINIZ, Luciana Galuppo. **O Flúor nas Águas Subterrâneas do Estado de Minas Gerais**. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

GUIMARÃES, Sabrina de Morais. **Investigação da Ocorrência de Fluorose Associada ao consumo de água subterrânea na região nordeste do estado de Goiás Utilizando Sistema de Informações Geográficas.** 67 f. Monografia (Graduação) - Curso de Tecnologia em Geoprocessamento, Centro Federal de Educação Tecnológica do Estado de Goiás, 2006.

IBGE Brasil. IBGE Síntese dos Indicadores Sociais 2007. **Uma Análise das Condições de Vida da População Brasileira**, 2007.

MARIMON, Maria Paula Casagrande. **O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, na Região de Santa Cruz e Venâncio Aires, RS, Brasil**. 228 f. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

MARTINS, Violeta de Souza. **Estudo de Inclusões Fluídas e de Isótopos de Estrôncio dos Depósitos de Fluorita da Serra do Ramalho (Bahia) e Montalvânia (Minas Gerai**s). 85 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2001.

MENDES, Benilde & OLIVEIRA, J. F. Santos. **Qualidade da Água para o Consumo Humano**. Lisboa: Lidel, 2004.

NUNES, Sérgio Luiz Texera. **Avaliação Hidrogeológica da Bacia do Alto Rio de Contas, no Município de Jussiape, Bahia**. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2001.

SELINUS. **Geologia Médica**. In: Cássio Roberto da Silva (Ed.). Rio de Janeiro: CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 2006.

SILVA, Cássio Roberto (Editor). **Geodiversidade do Brasil: Conhecer o Passado para Entender e Prever o Brasil**. Rio de Janeiro: CPRM– Serviço Geológico do Brasil, 2008. Disponível em: www.cprm.gov.br. Acesso em: 04.06.2010.

Projeto GEOMEDICINA no Estado do Paraná, Brasil

Humberto Cereser IBAÑEZ[1], Otavio Augusto Boni LICHT[2], Marilea Vieira de Camargo IBAÑEZ, Bonald Cavalcante de FIGUEIREDO[1]

1– Instituto de Pesquisas Pelé Pequeno Príncipe – ibanez@pelepequenoprincipe.org.br, marilea.ibanez@pelepequenoprincipe.org.br, bonaldf@pelepequenoprincipe.org.br; 2– Minerais do Paraná – MINEROPAR – otavio@mineropar.pr.gov.br

Resumo
O Projeto Geomedicina é um esforço conjunto do Instituto de Pesquisa Pelé Pequeno Príncipe (IPPPP) e da Minerais do Paraná – MINEROPAR com a finalidade de ampliar a investigação sobre o quimismo ambiental, principalmente de substâncias consideradas carcinogênicas, e áreas de risco à saúde humana no Estado do Paraná, Brasil. A medição de parâmetros físico-químicos e a coleta de amostras de água e sedimentos de fundo nas 736 bacias hidrográficas planejadas já foram concluídos em 501 bacias. Os resultados são agregados a uma base de dados georreferenciada onde já constam os registros de incidência e taxa de mortalidade por doenças crônicas e de mutação que afetam a população, dos índices de desenvolvimento humano (HDI), do consumo de agrotóxicos e da produção agrícola. Para o tratamento de dados foi desenvolvido um sistema de web mapping denominado GeoMedicina® com uma arquitetura denominada Free and Open Software for Geomatics (FOOS4G) que apresenta a distribuição espacial de fatores ambientais e de doenças, com aplicação de técnicas estatísticas sobre estas variáveis. A implantação deste sistema ocorreu em 2005 com o objetivo de auxiliar a pesquisa etiológica de uma doença rara, o carcinoma do córtex adrenal que, no estado do Paraná é 12 vezes superior ao constatado em países desenvolvidos. Hoje as pesquisas visam outras moléstias relacionadas com as carências e excessos de elementos químicos no ambiente natural ou afetado pela ação do homem. O sistema possibilita encontrar relações entre elementos ou substâncias encontradas no ambiente, as condições de saúde humana e o perfil genético de marcadores de doenças crônicas como neoplasias.

Palavras-chave: Geomedicina, Geoquímica ambiental, Substâncias carcinogênicas, Risco à saúde, Mapas interativos na web, Software livre e de código aberto para geomática

Abstract
The Project Geomedicina is a joint effort of the Instituto de Pesquisas Pelé Pequeno Principe (IPPPP) and Minerais do Paraná - MINEROPAR in order to expand research on the environmental chemistry mainly of those substances considered carcinogenic, and human health risk areas in the State of Paraná, Brazil. The measurement of physicochemical parameters and collection of stream water and sediments samples in the planned 736 catchement basin it is already done in 501 basins. The results are aggregated into a georeferenced database which already contained the records of incidence and mortality from chronic diseases and mutations that affect the population, the human development index (HDI), the use of pesticides and the agricultural production. For the data processing it was developed a web mapping system called GeoMedicina ® with an architecture called Free and Open Software for Geomatics (FOOS4G) that shows the spatial distribution of environmental factors and diseases, applying statistical techniques on these variables. The deployment of this system began in 2005 with the aim of helping the etiologic investigation of a rare disease, carcinoma of adrenal cortex. In the state of Parana it is 12 times that found in developed countries. Today research aimed at other diseases related to deficiencies and excesses of chemical elements in the natural environment or affected by human action. The system allows to find relationships between elements or substances found in the environment, human health and the genetic profile of markers of chronic diseases like cancer.

Keywords: Geomedicine, Environmental geochemistry, Carcinogenic substances, Health risk, Interactive web mapping, Free and open source software for geomatics

1. Introdução

O Projeto Geomedicina (www.geomedicina.org.br) é um esforço conjunto de investigações inter-disciplinares e inter-institucionais mantido pelo Instituto de Pesquisa Pelé Pequeno Príncipe (IPPPP) e pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR. O projeto tem por finalidade ampliar a investigação sobre as possíveis relações entre fatores biológicos e do quimismo ambiental, principalmente substâncias consideradas carcinogênicas, com a ocorrência de doenças. Os dados do levantamento ambiental e de saúde da população são tratados por um sistema de mapas interativos na Internet, implementado em software livre, que provê uma visão geográfica e a aplicação de funções estatísticas sobre estes dados. Os resultados obtidos com uso do sistema GeoMedicina® auxiliam o processo de tomada de decisão em saúde pública, na busca por áreas de risco à saúde humana.

2. Levantamento Geoquímico

A MINEROPAR é responsável pela medição de parâmetros físico-químicos e pela coleta de amostras de água e sedimentos de fundo em 736 bacias hidrográficas do Paraná. Em cada estação de amostragem são executados os seguintes procedimentos (1) obtenção das coordenadas com GPS; (2) descrição das características locais em ficha de campo padronizada (data, hora, sigla, coordenadas, denominação, material, tipo de amostra, situação, fonte da amostra, pluviosidade, volume de água filtrado); (3) medição de 10 parâmetros na água *in situ* (temperatura, pressão, pH, Eh, condutividade, salinidade, oxigênio dissolvido, resistividade, condutividade, sólidos totais dissolvidos); (4) amostra de água filtrada para determinação de ânions por cromatografia iônica; (5) amostra de água filtrada e acidulada para determinação de cátions por ICP-OES; (6) membrana com o material particulado retido na filtragem; (7) amostra de água bruta para determinação de resíduos de pesticidas; (8) amostra de sedimento argiloso para cultura de bactérias; (9) amostra de água bruta para determinação de alcalinidade; (10) amostra de água filtrada para arquivo; (11) amostra de sedimento ativo de drenagem (<1 mm). As amostras (itens 4, 5, 6, 7, 8 e 9 acima) são congeladas no momento da coleta para posterior envio a laboratório. Já estão disponíveis os parâmetros físico-químicos e resultados de cátions e ânions (LAMIN/CPRM) de 501 bacias.

3. Geomedicina

A implantação deste sistema ocorreu em 2005 com o objetivo de auxiliar a pesquisa etiológica de uma doença rara, o carcinoma do córtex adrenal que, no estado do Paraná é 12 vezes superior ao constatado em países desenvolvidos (PIANOVSKI *et al.*, 2005). Hoje

as pesquisas visam outras moléstias relacionadas com as carências e excessos de elementos químicos no ambiente natural ou afetado pela ação do homem.

É mundialmente aceito que os fatores ambientais (endógenos e exógenos) são os principais responsáveis pela maior parte dos casos da doença que mais mata no mundo, o câncer. Para o câncer aparecer, na maioria das vezes é preciso acumular várias mutações em genes mais nobres da célula (genes envolvidos nos processos de proliferação, diferenciação e apoptose). A maior parte dos casos de câncer é esporádica, como consequência do acúmulo de mutações somáticas e/ou alterações epigenéticas numa célula de qualquer órgão ao longo da vida do ser humano. Mesmo sendo mais esporádico, o câncer pode ter também alguma contribuição da biologia herdada, ou mais precisamente da carga genética com os polimorfismos herdados dos pais. Entretanto, a maior contribuição parece ser dos fatores ambientais e da interação entre os fatores ambientais com o organismo (Figueiredo e Ibañez, 2009). Neste sentido, um sistema de informações geográficas aplicado à epidemiologia é uma ferramenta útil na pesquisa pela relação causa-efeito envolvendo ambiente e saúde.

4. Sistema de Mapas Interativos na Web

Os resultados do levantamento geoquímico são importados para uma base de dados georreferenciada onde constam também os registros de incidência e taxa de mortalidade por doenças crônicas e de mutação detectada na população, dos índices de desenvolvimento humano, do consumo de agrotóxicos e da produção agrícola. Esta base de dados é gerenciada pelo SGBD PostgreSQL e sua extensão espacial, o PostGIS. O acesso do usuário a estas informações é feito por meio de um sistema de mapas interativos na internet (web mapping) denominado GeoMedicina®, que apresenta a distribuição espacial de fatores ambientais e das condições de saúde da população. A interatividade implica que o usuário do sistema pode interagir com o mapa, seja selecionando camadas de interesse, fazendo zoom sobre uma parte do mapa, ou aplicando uma função estatística sobre as variáveis selecionadas (Mitchell, 2005). Exemplos de camadas que podem ser selecionadas no GeoMedicina® são os teores de elementos químicos e a taxa de mortalidade por neoplasias. Esta interatividade é obtida por meio do servidor de mapas Mapserver, o qual opera sobre o servidor web Apache. Na interação do usuário, o Apache recebe requisições a cada clique do mouse e as repassa ao Mapserver que desenha um novo mapa, conforme o desejo do usuário. Estes componentes são suportados pelo sistema operacional Linux Debian e a integração dos mesmos constitui uma arquitetura conhecida como *Free and Open Software for Geomatics* (FOOS4G). As vantagens de se usar esta arquitetura são: a independência para a escolha dos seus componentes, a facilidade de integração de novos

componentes, a possibilidade de adaptação do software de código aberto às necessidades particulares do sistema, o custo zero em licenças de software e a possibilidade de interoperação com outros sistemas, isto porque nesta arquitetura são adotados padrões de dados espaciais abertos. O sistema possui ferramentas estatísticas por meio das quais são calculados coeficientes de correlação entre a geoquímica e os indicadores de doenças humanas. Isto é obtido por meio de funções implementadas no ambiente R de computação estatística que calculam a relação de dependência entre duas variáveis pelos métodos de Spearman, Kendal e Pearson. Além dessas capacidades, por ser um sistema para web, o GeoMedicina® tem as características de ser multiplataforma e multiusuário, ou seja, vários usuários podem acessá-lo ao mesmo tempo em plataformas diferentes, como por exemplo: um usuário usando o navegador web Internet Explorer sobre o sistema operacional Windows e outro usando o navegador web Opera sobre o sistema operacional Mac OS X. Por se tratar de um sistema de fácil acesso, mas que envolve os cuidados com a comunicação do risco, na implantação do sistema foram tomadas medidas de segurança contra ameaças da web e também foi desenvolvido um sistema de *login*, de modo a permitir o acesso a informações sensíveis somente a usuários devidamente cadastrados, autorizados pelo coordenador da pesquisa e que aceitam o termo de responsabilidade de uso do GeoMedicina®.

5. Resultados

Após carregar o site http://geomedicina.pelepequenoprincipe.org.br , o usuário estará apto a selecionar as variáveis de interesse para sua pesquisa. Para isto deverá ter um *login* com autorização de acesso às informações geoquímicas. A visualização do mapa pode ser ajustada por meio de *zoom*, deslocamento e aumento da transparência das camadas superiores. Complementando a visão geográfica, o pesquisador poderá obter a correlação numérica entre estas variáveis por meio da delimitação de um retângulo sobre uma região de interesse.

O livro eletrônico que resume os conceitos, procedimentos e protocolos do Projeto Geomedicina está disponível para download em http://pesquisa.pelepequenoprincipe.org.br/geomed/sites/pesquisa.pelepequenoprincipe.org.br.geomed/files/Geomedicina_Parana_2010-abril_0.pdf

Prospecção Geoquímica de Baixa Densidade de Flúor em bacias da margem direita do rio São Francisco - Norte de MG

Eduardo Paim VIGLIO[1], Leila Nunes Menegasse VELASQUEZ[2], Hernando BAGGIO[3]
1– Cia de Pesquisa de Recursos Minerais/ Belo Horizonte - eduardo.viglio@cprm.gov.br; 2– Prof. Dra. da Universidade Federal de Minas Gerais - menegase@yahoo.com.br; 3- Prof. Dr. da Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri - hernandobaggio@yahoo.com.br

Resumo
O Projeto Geoquímica Multiusos é um levantamento de prospecção regional de baixa densidade, de cunho nacional, executado desde 2007 pelo Serviço Geológico do Brasil objetivando delinear padrões de comportamento de 53 elementos químicos em sedimentos e solos e 34 íons em águas superficiais, visando disponibilizar as informações para as diversas áreas do conhecimento e de atividades econômicas. As amostras de solo e sedimento são analisadas por ICP-MS, as de água por ICP-OES e os ânions por Cromatografia Iônica. Parâmetros físico-químicos são medidos *in loco*. Nas sub-bacias da margem direita do rio São Francisco entre os rios Jequitaí e Verde Grande foram coletadas amostras em 345 pontos de drenagem e 85 solos. Devido ao histórico de ocorrências de fluorose dentária nesta região, as amostras de sedimento e solo também foram analisadas para flúor. Foram obtidos valores médios e máximos de flúor de 376 e 1,720 ppm para solo, 320 e 1,076 ppm para os sedimentos de fundo e 0.20 e 1.02 mg/L para águas de superfície, delineando extensa região com altas concentrações em todos os meios amostrados, indicando a possibilidade de existência de outras fontes de flúor além da fluorita disseminada nos calcários do Grupo Bambuí.
Palavras-chave: Prospecção geoquímica, geologia médica, Flúor.

Abstract
The MultiUse Geochemical Project in the Minas Gerais State, will define the geochemical distribution patterns of 53 elements and 34 ions for samples of soil, stream sediments and surface water. The stream sediments and surface water were collected in basins with area between 100 to 200 km^2. The soil samples were collected in a 25 x 25 km grid. This Project is a low density prospect what will be executed in a totality of the country. At the Jequitaí and Verde Grande River Basin, sub-basins of the São Francisco River Basin, were collected 345 stream sediments samples, 290 superficial water samples and 85 soil samples. In the studied area, due to cases of dental fluorosis already known, total fluorine in sediments and soils as well as fluoride in surface water was analyzed. Samples collected: 345 of sediments, 290 of surface waters and 85 of soils. Average and maximum values obtained for F respectively 376 and 1720ppm for soils, 320 and 1076ppm for sediments and 0.20 and 1.02 mg/L for surface waters. The extensive distribution of these F curves in all media sampled, in such high grade, indicate that probably there is another source of fluorine, coming from the metassediments of the Bambui Group.
Keywords: geochemical survey, medical geology, fluorine

1. Introdução

O Projeto Geoquímica MultiUsos é um levantamento de prospecção regional de baixa densidade, de cunho nacional, executado desde 2007 pelo Serviço Geológico do Brasil objetivando delinear padrões de comportamento de 53 elementos químicos em sedimento de fundo e solo e 34 íons em águas superficiais. As drenagens amostradas possuem área entre 100 e 200 km^2 e a malha aproximada de solo foi de 25 x 25 km. O flúor é analisado normalmente na forma de fluoreto entre os ânions. Devido ao histórico de ocorrências conhecidas de fluorose dentária nesta região, foi analisado também o flúor total em sedimentos e solos. Foram coletadas um total de 345 amostras de sedimento de fundo, 290 amostras de água de superfície e 85 amostras de solo, em campanha realizada de abril a julho de 2010, fora da época de chuva.

2. Localização, características gerais e Geologia

As sub-bacias dos rios Jequitaí e Verde Grande, afluentes pela margem direita do rio São Francisco, localizam-se no Norte de Minas Gerais medindo 373 x 231 km e drenando uma área aproximada de 51.48 mil km^2. A bacia encontra-se inserida no território do Polígono de Seca, com altos índices de temperatura e radiação solar; índices pluviométricos entre 700mm e 1300mm anuais, concentrados entre os meses de dezembro a março. A área pesquisada encontra-se inserida nos Biomas Cerrado e Caatinga. O principal pólo econômico e urbano regional é a cidade de Montes Claros.

Geologicamente a área faz parte do Cráton São Francisco, sendo limitada a leste pela Serra do Espinhaço e a oeste pela Faixa Brasília. As rochas mais antigas ocorrem a leste, com sequências metavulcânicas e complexos granito-gnáissicos arqueanos, seguidos de suítes plutônicas ácidas e básicas e complexos graníticos e sienitóides do paleoproterozóico. Sequências metassedimentares compostas por metadiamictitos, quarzitos e filitos precedem as sequências paleomesoproterozóicas do Supergrupo Espinhaço. A parte central é formada basicamente por sequências neoproterozóicas de tilitos e conglomerados do Grupo Macaúbas e, principalmente por rochas do Grupo Bambuí (calcários, dolomitos, arenitos, meta-pelitos e margas), capeadas na porção oeste pelos arenitos cretáceos dos Grupos Areado e Urucuia, coberturas lateríticas do Cenozóico e depósitos aluvionares do Terciário/Quaternário.

3. Histórico de Trabalhos Executados

Em pesquisas interdisciplinares efetuadas em parte da região deste estudo, Velásquez et al. (2003) e Velásquez et al. (2007) constataram anomalias de fluoreto nas águas subterrâneas e estabeleceu a sua relação com a incidência de fluorose dentária. A fonte de flúor seria o mineral fluorita que ocorre disseminado em veios calcíticos nos calcários do Grupo Bambuí, e de forma mais disseminada em superfícies estriadas de zonas de cisalhamento e, como cimento nos calcarenitos da Fm. Lagoa do Jacaré. Há concordância entre a existência de sistemas de fratura, aumento na vazão dos poços profundos e nas concentrações de flúor (média de 0.65mg/L, máximo de 5.0mg/L) para os 92 poços investigados (Velasquez et al. 2007).

Levantamento semelhante ao atual, efetuado no estado do Paraná, em 2001, definiu zonas anômalas para flúor em água superficial com teores acima de 0.163mg/L (máximo de 0.957 mg/L), sendo verificado que as curvas acima de 0.25 mg/L englobavam as regiões com ocorrências de fluorose no município de Itambaracá (Licht, 2003). Em trabalho sobre o comportamento do flúor nas proximidades de jazidas de fluorita no estado do Paraná, foram obtidas concentrações de 0.08 a 2.54 mg/L nas águas superficiais e teores entre 440 e 1240 ppm nos sedimentos (Andreazzini et al. 2006).

4. Resultados Obtidos

A amostragem e análises de águas, solos e sedimentos foi efetuada usando os padrões definidos para o Projeto Geoquímica MultiUsos (Viglio & Cunha, 2010). Os dados de parâmetros físico-químicos foram obtidos com 3 aparelhos OAKTON PDC650, sendo medidos a condutividade, pH, oxigênio dissolvido e temperatura. As análises de flúor foram efetuadas por eletrodo de íon específico.

No levantamento atual foram obtidos valores médios e máximos para flúor de 376 e 1720 ppm para solo, 320 e 1076 ppm para os sedimentos de fundo e 0.20 e 1.02 mg/L para águas de superfície. Os resultados dos demais elementos ainda não estão disponíveis, mas verificou-se uma correlação positiva do fluoreto em águas superficiais com a condutividade elétrica e o pH.

5. Conclusões

A sobreposição das curvas de distribuição de flúor (Fig 1) em todos os meios amostrados sobre o mapa geológico do Projeto Geodiversidade (Silva & Machado, 2010) demonstra que, com exceção de área situada próximo à Espinosa relacionada à rochas sieníticas, todas as outras anomalias situam-se sobre litologias do Grupo Bambuí. No entanto, a maior parte delas encontra-se dentro do compartimento geomorfológico Depressão Sanfranciscana que são regiões planas a levemente onduladas relacionadas às litologias de metapelitos e margas.

A distribuição tão extensiva destas curvas, tanto para solo, quanto para sedimentos de fundo e águas de superfície, em teores tão elevados quando comparados aos mencionados anteriormente indica que: é provável que exista outra fonte de flúor proveniente dos sedimentos do Grupo Bambuí, como flúor-apatitas presentes em camadas de ritmitos enriquecidas em fósforo da Formação Serra da Saudade (Lima et al. 2007), recentemente mapeada como formando a base da Serra do Jaíba (Iglesias & Uhlein, 2008). Tal fonte se somaria à já conhecida fluorita presente nos calcários, como responsável pela elevação dos teores de flúor nas águas superficiais, sedimentos e solos.

Uma possível conseqüência de existência de tão extensa área com presença de flúor pode ser o impacto sobre a saúde humana, vegetal e animal, visto que tais insumos são plantados, e criados sobre solos ricos em F e regados com água enriquecida em fluoreto. Tais estudos podem ser levados a efeito prioritariamente nas áreas delimitadas como mais propensas a exposição danosa de flúor.

5. Referências Bibliográficas

Andreazzini, M. J., Figueiredo, B.R. e Licht, O.A.B. - 2006 - Comportamento Geoquímico do Flúor em Águas e Sedimentos fluviais de Cerro Azul, PR, Brasil - RBG 36 (2):336-346.

Iglesias, M. & Uhlein, A. 2008 – Estratigrafia do Grupo Bambuí na Serra do Jaíba, Norte de Minas Gerais – Geonomos 16(1): p21-27.

Licht, Otavio A. B. 2006 – Geoquímica Multielementar de Superfície na Delimitação de Riscos e Impactos Ambientais, Estado do Paraná, Brasil – http://www.cprm.gov.br/publique/media/Painel34.pdf acessado em 11/01/2011.

Lima, O.N.B., Uhlein, A. e Britto, W. de - 2007 - Estratigrafia do Grupo Bambuí na Serra da Saudade e geologia do depósito fosfático de Cedro do Abaeté, Minas Gerais - RBG 37 (4 - suplemento): 204-215.

Silva, S. F. & Machado, M. F. - 2010 – Mapa Geodiversidade do Estado de Minas. CPRM, no prelo.

Velasquez, Leila N. M. et al, 2003 – Fluorose Dentária e Anomalias de Flúor na Água Subterrânea no Município de São Francisco, Minas Gerais, Brasil – http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med17.pdf acessado em 11/01/2011.

Velasquez, L.N.M. et al. 2007 – Investigação hidrogeológica de Flúor em aqüíferos carbonáticos do médio São Francisco-MG e epidemiologia da fluorose dentária associada. Relatório final CTHidro 01/2003. 139p.

Viglio, E.P. & Cunha, F.G. 2010 - O Atlas Geoquímico da Bacia do Rio das Velhas. Papel e CD. 196p. 51 Mapas de solo, 53 Mapas de sedimento, 32 Mapas de água de superfície e 27 Mapas de água de abastecimento público. CPRM.

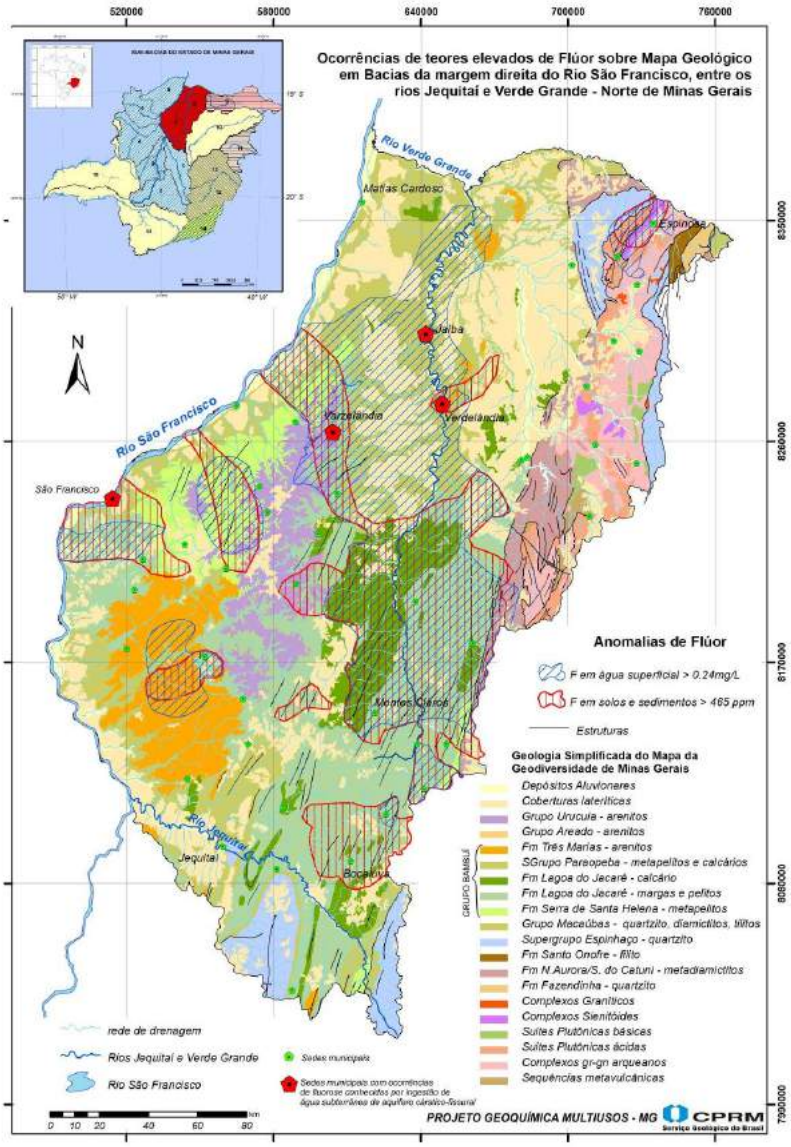


Figura 1 – Mapa de localização das anomalias de Flúor sobre mapa geológico simplificado, modificado de Silva & Machado (no prelo).