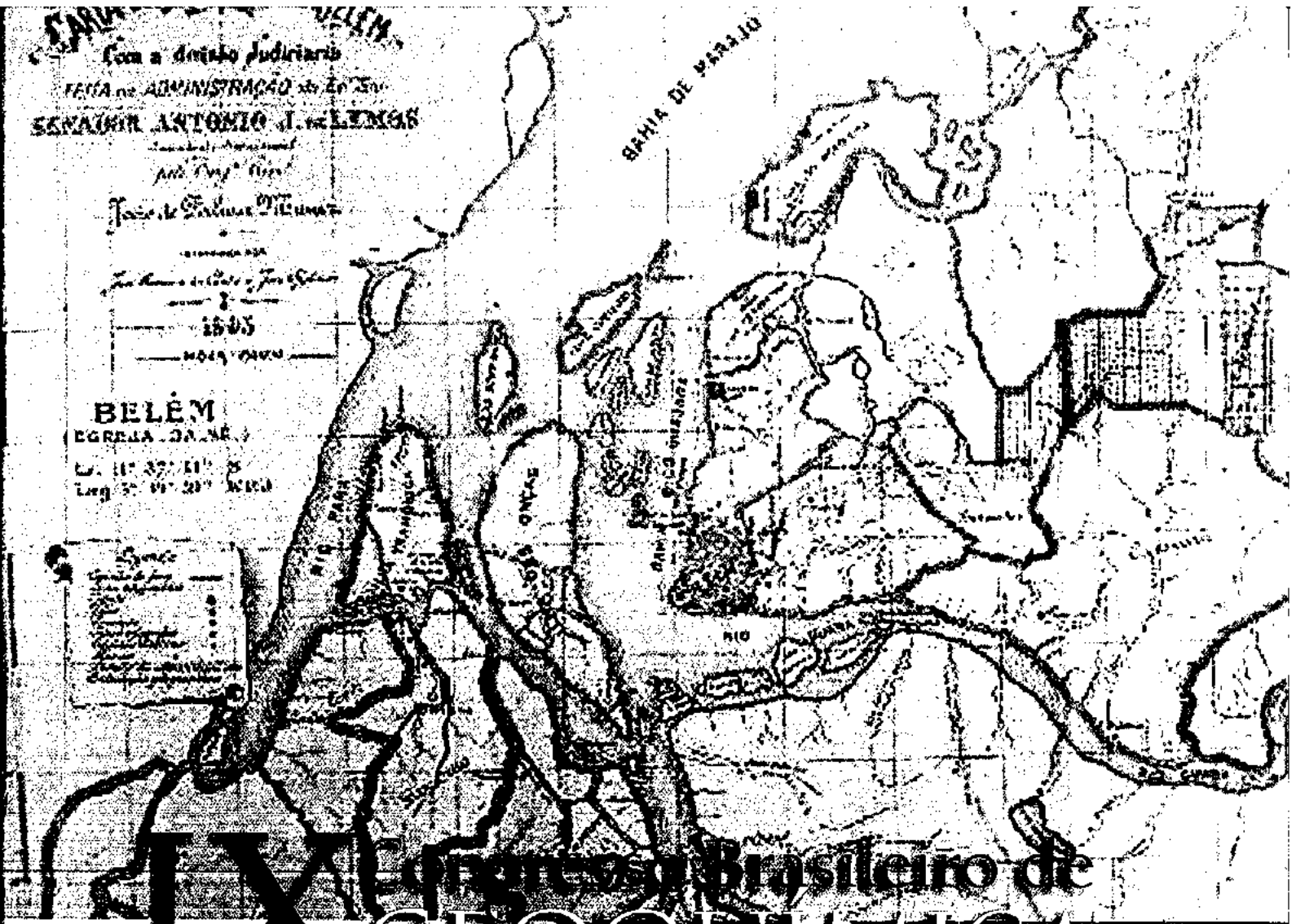


IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003

Livro de resumos expandidos

BIB DEGEO / DEMIN – UFOP
1000187197

550.4(81)(063)
C749c.
2003
ex. 02.

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

SISBIN - UFOP
1000187197

ESCOLA DE MINAS - DEGEO/DEMIN
BIBLIOTECA

IX CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA

Presidente de Honra Simão Jatene

Comissão Organizadora

Presidente Marcondes Lima da Costa (CG/UFPA)
Vice-Presidente Taylor Araújo Collyer (SEICOM)
Secretário Geral Henrique Diniz Fartas de Almeida (CG/UFPA)
Secretária Adjunta Cleida Freitas (CG/UFPA)
Tesoureiro Oscar Choque Fernandez (CG/UFPA)

Relações Públicas e Divulgação e Programação Social
Adriana Oliveira Bordalo (CG/UFPA)
Ana Cristina Resque (São José Liberto/Pólo Joalheiro)
Artur Fernando Silva Mascarenhas (SEICOM)
Nélio das Graças de A. da Mata Rezende (CPRM)
Terezinha Cid de Souza (DNPM)

Publicações / Editoração
Carlos Eduardo de M. Barros (CG/UFPA)
Edilson Brabo (Instituto Evandro Chagas/SUS)
Maria Emília da Cruz Sales (Museu Goeldi)

Conferências, Cursos e Simpósios
Candido Augusto Veloso Moura (CG/UFPA)
José Francisco Berredo (Museu Goeldi)
Rômulo Simões Angélica (CG/UFPA)

Coordenação de Website
Bruno Santana Cameiro (Instituto Evandro Chagas/SUS)
Marco Antonio Galarza Toro (CG/UFPA)
Thomas Scheller (CG/UFPA)

Excursões Técnicas
Carlos Augusto de Medeiros Filho (CVRD)
Dirse Clara Kern (Museu Goeldi)
Edésio Buenano Macambira (CPRM)

Comitê Científico
Adriana Maria Coimbra Horbe (UFAM)
Alcides Nobrega Sial (UFPE)
Bernardino Ribeiro Figueiredo (UNICAMP)
Eugênio Vaz dos Santos Neto (CENPES/PETROBRAS)
Herbet Conceição (UFBA)
Luiz Carlos Silva (CPRM/DF)
Moacir José Buenano Macambira (CG/UFPA)
Nestor Kämpf (UFRGS)
Otávio Licht (Mineropar)
Raimundo Netuno Nobre Villas (CG/UFPA)
René Rodrigues (UERJ)
Roberto Dall'Agnol (CG/UFPA)
Sambasiva Rao Patchineelan (UEFF)
Silvana Maria Barbanti (CENPES/PETROBRAS)
Sonia Barros de Oliveira (IG/USP)
Waterloo Napoleão de Lima (EN/UFPA)

Produção Editorial Iraneide SIlva
Projeto Gráfico Andréa Pinheiro
Editoração Eletrônica Andréa Pinheiro, Andrey Ramos e Ione Sena
Ficha Catalográfica Astrogilda Ribeiro Silva
Impressão Gráfica Alves

Congresso Brasileiro de Geoquímica (9. : 2003 : Belém, PA)

Resumos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. – Belém, PA : Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003.
805 p. : il.

1.Geoquímica – Brasil – Congressos. 2. Geoquímica Ambiental. 2. Litogeoquímica. I Título.

CDD 551.9

A Sociedade Brasileira de Geoquímica e a Comissão Organizadora do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica têm a grata satisfação de apresentar o Livro de Resumos Expandidos contendo todos os trabalhos aceitos para este Congresso. São 303 contribuições revisadas, abordando os relevantes avanços das ciências geoquímicas no país, centrados principalmente nos Ambientes Estuarinos, Costeiros, Águas e nos Ambientes Superficiais (sedimentos, solos, solos antropogênicos e intemperismo tropical). Tudo isto demonstra a crescente preocupação com o meio ambiente, com muitos trabalhos voltados para a Gestão Ambiental. A Província Mineral de Carajás mereceu um Simpósio específico, dada a sua importância mineral, ambiental e de estratégia de desenvolvimento. O Congresso e o presente livro contemplam ainda expressivas contribuições em Litogeoquímica e Química Mineral, Geoquímica Isotópica, Prospecção Geoquímica e também a Geoquímica Orgânica e sua preocupação com o meio ambiente.

A Comissão Organizadora reconhece o apoio decisivo das instituições e empresas que contribuíram significativamente para a organização e realização deste evento.

A SBGq e a Comissão Organizadora do IX CBGq desejam a todos os congressistas uma bela e proveitosa estada em nossa Santa Maria de Belém do Grão-Pará e pleno êxito ao evento.

A Comissão Organizadora do IX CBGq e a SBGq.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO iii

SEÇÃO 1 - GEOQUÍMICA NA GESTÃO AMBIENTAL

GEOQUÍMICA: UMA FERRAMENTA HOLÍSTICA OU ULTRA-ESPECIALIZADA? QUAIS FORAM AS LIÇÕES APRENDIDAS NAS ÚLTIMAS DÉCADAS?
Mello, C.S.B. 3

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CHUVA NO LITORAL DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO
De Mello, W.Z. 6

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE CHUMBO EM SOLOS SUPERFICIAIS, MINERAIS E REJEITOS DE MINÉRIO DO MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS (PR-BRASIL)
Bosso, S.T. & Enzweiler, J. 8

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA INTERFACE ATMOSFERA-SOLO EM ÁREAS URBANA E NATURAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (BRASIL)
Bourotte, C.; Forti, M.C.; Lucas, Y. & Melfi, A.J. 11

CARACTERIZAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL SOBRE AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CAUSADO PELA DISPOSIÇÃO INADEQUADA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NA CIDADE DE FEIRA DE SANTANA – BAHIA
Santos, C.B; Beraldo, V.J. ; Ladeira, S.E.B. ; Leal, L.R.B; Mello, J.C. 14

DETERMINAÇÃO DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA E POTENCIAL DE MOBILIDADE DO ARSÊNIO EM SÍTIOS DE MINERAÇÃO
Vasconcelos, F.M.; Ciminelli, V.S.T. ; Oliveira, R.P. & Silva, R.J. 17

VALORAÇÃO DA EMISSÃO ANTROPOGÊNICA DE CO
Rohde, G.M. 19

O MONITORAMENTO AMBIENTAL DOS RECURSOS HÍDRICOS NO ATERRO METROPOLITANO CENTRO
Ladeira, S.E.B. ; Beraldo, V.J. ; Santos, C.B.; Leal, L.R.B & Luz, J.A.G. 22

VARIABILIDADE DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM DUAS ALTURAS NUMA PASTAGEM NA AMAZÔNIA
Moura, M.A.L.; Mariano, G.L.; Silva Junior, R.S. & Meixner, F.X. 24

CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PELAS ATIVIDADES DO CURTUME NO BAIRRO AREIA BRANCA, PORTO VELHO (RO)
Campos, J.C.V.; Costi, A.C.Z.; Julien, F.F.S.; Vasconselos, P.J.S.[2] & Nascimento, D.A. 26

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR SANEAMENTO *IN SITU*. ESTUDO DE CASO: BAIRRO JARDIM PRIMAVERA, PORTO VELHO, RONDÔNIA
Campos, J.C.V. & Santos, E.R. 29

QUANTIFICAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAÍA DE GUANABARA, (RJ)
Mendonça Filho, J.G.; Macedo, A.C.O.; Elias, V.O.; Oliveira, E.A. & Menezes, T.R. 31

MONITORAMENTO AMBIENTAL EM TORNO DO EMISSÁRIO DA ETE CABIÚNAS, MACAÉ (RJ)
Gabardo, I.; Godoy, J.M. & Paranhos, R. 34

PRESENÇA DE METANO NATURAL *VERSUS* CONTAMINAÇÃO SUBTERRÂNEA POR COMBUSTÍVEIS EM SISTEMAS PALUDIAIS
Addad, J.E.; Rossmann, M.; Silveira, L.A.; Cardinali, T.; Bueno Dias, G.; Bravin, F.; Piumbini, B.S.; Sepulcri, I. & Liccardo, A. 38

ESTUDO MICROBIOLÓGICO RELACIONADO À GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA EM ANTIGAS MINAS DE PIRITA NO MUNICÍPIO DE OURO PRETO (MG)
Martins, C.M.; Daman, D.; Roeser, H.M. & Nalini Jr., H.A. 39

CARACTERIZAÇÃO DE BIORREMEDIAÇÃO INTRÍNSECA EM CONTAMINAÇÃO SUBTERRÂNEA POR VAZAMENTO DE DIESEL EM SUBSTRATO ARGILOSO
Addad, J.E. ; Rossmann, M.; Silveira, L.A.; Cardinali, T.; Bueno Dias, G.; Bravin, F.; Piumbini, B.S.; Sepulcri, I. & Liccardo, A. 42

MERCÚRIO EM POPULAÇÕES DE ÁREAS SEM IMPACTO AMBIENTAL DA GARIMPAGEM DE OURO NA AMAZÔNIA BRASILEIRA, ESTADO DO ACRE, BRASIL
Jesus, I.M.; Santos, E.C.O.; Brabo, E.S.; Sá, L.L.C.; Faial, R.A.; Lima, M.; Sá Filho, G.C.; Costa, M.; Angélica, R.S. 44

ASPECTOS DA GEOQUÍMICA NA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DO RIO BACANGA
Foicinha, J.R.S.[1]; Sousa, R.N.B.[1] & Rodrigues, E.M.[1] 45

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DO SISTEMA SEDIMENTO/ÁGUA APLICADA AO ESTUDO DA INTEGRIDADE ECOLÓGICA DE SEGMENTOS FLUVIAIS DO ALTO DA BACIA DO RIO DAS VELHAS, MG
Pereira, J.C.; Lena, J.C.; Nalini Jr.,H.A.; Soares, A.M.B. & Silva, A.K.G. 47

COMPORTAMENTO DE ÍONS DE METAIS PESADOS ASSOCIADOS A SOLOS DE COBERTURA DIÁRIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM ATERRO SANITÁRIO
Ezaki, S.; Hypolito, R. & Komati, D.T. 49

MERCÚRIO NO SEDIMENTO DA LAGOA DE CHORUME DO "LIXÃO" DO MUNICÍPIO DE SÃO PEDRO DA ALDEIA – REGIÃO DOS LAGOS (RJ)
Spinola, E.C. & Silva Filho, E.V. 52

ELEMENTOS-TRAÇO NA PRECIPITAÇÃO INTERNA DE *EUCALYPTUS SP.*: INDICAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DA ATMOSFERA
Mirlean, N.; Casartelli, M.R.; Peralba, M.C. & Conceição, C. 55

METAIS PESADOS NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA BAÍA DE GUANABARA (RJ)
Melo, G.V.; Baptista Neto, J.A.; Malm, O.; Patchineelam, S.M. 57

ANÁLISE DE RESÍDUOS DE CIPERMETRINA, PARATION METILICO, ALDICARB E CARBARIL EM ÁGUA DO AÇUDE PEREIRA DE MIRANDA EM PENTECOSTE, CEARÁ
Costa, O.; Freire, G.S.S. & Gomes, D.F. 59

ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DA ÁREA LOCALIZADA ENTRE O DEPÓSITO DE LIXO METROPOLITANO DE BELÉM (AURÁ) E O LAGO ÁGUA PRETA
Bahia, V.E. & Fenzl, N. 60

DADOS PRELIMINARES DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR SANEAMENTO *IN SITU* NA CIDADE DE PORTO VELHO (RO)
Campos, J.C.V.[1]; Silva Filho, E.P.[2] & Oliveira, I. R. 63

FONTES NÃO ESPECÍFICAS DE CHUMBO PARTICULADO NA ATMOSFERA URBANA (RIO GRANDE, RS)
Mirlean, N. & Baisch, P. 65

CONTAMINAÇÃO HUMANA E AMBIENTAL POR CHUMBO EM ADRIANÓPOLIS, NO ALTO VALE DO RIBEIRA, NO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL
Cunha, F.C.; Paoliello, M.M.B.; Figueiredo, B.R. & Capitani, E.M. 68

HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE BAIXO, PÓLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ, RIO GRANDE DO NORTE
Melo Júnior, G. 70

PROJETO SELENMERAS-ACRE: GEOQUÍMICA DE ECOSSISTEMAS PRAIANOS E AVALIAÇÃO DA INTERRELAÇÃO SUBSTRATO (SOLO-PRAIA), CULTIVAR (DIETA VEGETAL) E SAÚDE HUMANA
Costa, M.L.; Almeida, H.D.E; Rego, J.A.R.; Brabo, E.S.; Jesus, I.M.; Viana, E.C.A., Martins, M.M.M.; Angélica, R.S.; Santos, E.O.& Sá, G.C. ... 73

ANÁLISE DO MATERIAL EM SUSPENSÃO DA REPRESA DO DESCOBERTO/DF E SUA REUTILIZAÇÃO EM ÁREAS DEGRADADAS
Moreira, A.A.; Silva, J. A.; Cardim, A.C.S.; Argôlo, J.L.; Schiavetti, A. & Martins, É.S. 76

RESULTADOS PRELIMINARES DE GEOQUÍMICA AMBIENTAL NA BACIA DO RIO DAS VELHAS NA REGIÃO DA APA SUL RMBH
Cunha, F.C. & Machado, G.J. 78

ESTUDO DE IMPACTO SOCIOAMBIENTAL CAUSADO PELA EXTRAÇÃO DE AREIA E SEIXO ATRAVÉS DE BALSAS DE SUCÇÃO NO CAI-N'ÁGUA (RIO SURUBIJÚ), EM RONDON DO PARÁ-PA
Cometti, J.L.S. 81

ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO NA AMAZÔNIA EM DUAS ÉPOCAS DIFERENTES
Moura, M.A.L.; Mariano, G.L.M.; Silva Junior, R.S. & Meixner, F.X. 83

AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO POR CROMO
DE UMA ÁREA ATINGIDA POR EFLUENTES DE CURTUME
Silveira, B.I. & Batista, J.S. 85

DISTRIBUIÇÃO E PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE CÁDMIO, MERCÚRIO E COBRE
NA COSTA DA REGIÃO METROPOLITANA DE FORTALEZA, CE
Maia, S.R.R. & Marins, R.V. 87

MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS E NA ICTIOFAUNA DO TRECHO ITAOCARA –FUNIL- SÃO FIDÉLIS,
DO RIO PARAÍBA DO SUL (RJ)
Silva, M.M; Rodrigues-Filho, S.; Yallouz, A.V. & Caçonia, A. 89

BASES PARA DESENVOLVIMENTO DO MONITORAMENTO AMBIENTAL
DO COMPLEXO PORTUÁRIO DE SUAPE, ESTADO DE PERNAMBUCO, NORDESTE DO BRASIL
Santos, A.C.; Silva, M.R.R. & Accioly, A.C.A 91

MERCÚRIO EM SEDIMENTOS PRAIANOS, FOLHAS DE FEIJÃO E CABELO DE HUMANOS
AMOSTRADOS AO LONGO DOS RIOS ACRE, IACO, CAETÉ E PURUS
NO ESTADO DO ACRE E SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL
Martins, M.M.M.; Costa, M.L.; Jesus, I.M.; Sá, G.C.; Santos, E.O. & Brabo, E.S. 94

ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (PD, PT E RH): AÇÃO ANTRÓPICA
DOS CATALISADORES DE AUTOMÓVEIS EM AMOSTRAS DE SOLO
COLETADAS NA RODOVIA DOS BANDEIRANTES NO ESTADO DE SÃO PAULO
Morcelli, C.P.R.; Figueiredo, A.M.; Sarkis, J.E.; Kakazu, M.; Enzweiler, J.; Sígolo, J.B. 97

TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO CICLO
SOLO-VEGETAL-HOMEM NA REGIÃO DE CAXUANÃ-PA
Carmo, M.S.; Costa, M.L.; Kern, D.C.; Santos, E.O.; Jesus, I.M.; Brabo, E.S.; Silveira, I.M. & Sá, G.C. 99

DETERMINAÇÃO DA FONTE DA CONTAMINAÇÃO DO ARROIO PEÃO, RS
Ronchi, L.H.; CARON, R.; ARAÚJO, J.C. & Carvalho, D.B. 102

MODELAGEM DO FLUXO DE ÓXIDO NITROSO EM SOLOS DE FLORESTAS ÚMIDAS TROPICAIS
Oliveira, K.M.P.G. & Maddock, J.E.L. 104

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO IMPACTO QUÍMICO CAUSADO POR ANTIGAS MINAS
ABANDONADAS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAIMA-PORTUGAL
Nunes, M. L.; Silva, E. F. & Almeida, S. 106

METAIS TOTAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO CANAL SÃO JOAQUIM E IGARAPÉ DO BURRINHO –
BELÉM/PA: CONFLITOS AMBIENTAIS E LEGISLACIONAIS
Mendes, A.C. & Berredo, J.F. 109

LEVANTAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO AO LONGO DO BAIXO CURSO
DO RIO MURIAÉ E DE SEU AFLUENTE CARANGOLA, RIO DE JANEIRO, BRASIL
Silva, M.M.; Caçonia, A. & LIMA, L.G.L.M. 113

AVALIAÇÃO DOS RISCOS PELA DISPOSIÇÃO EM VALA SÉPTICA DOS RESÍDUOS DE SERVIÇOS DE SAÚDE
Erbe, M.C.L. & Bittencourt, A.V.L. 114

PROJETO NACIONAL DE PESQUISA EM GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOLOGIA MÉDICA (PGAGEM).
PLANO DE EXECUÇÃO PARA A CPRM - SUREG/AS
Oliveira, J.E.; Silva, V.R. & Ramos, M.A.S.B.F. 117

DIAGNÓSTICO GEOQUÍMICO-AMBIENTAL PRELIMINAR
DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE – NORDESTE DO BRASIL
Lins, C.S.C.; Accioly, A.C.A.; Wanderley, A.A. & Souza, F.C. 119

MATERIAL ENDURECIDO FERROMANGANESÍFERO CONTENDO ALTAS CONCENTRAÇÕES
DE MERCÚRIO - MUNICÍPIO DE SERRA DO NAVIO/AMAPÁ
Santana, P.S. & Ribeiro, L.P. 122

DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DO ÍON ZINCO PARA O ESTUDO
DA CONTAMINAÇÃO DE METAIS EM SOLOS RESIDUAIS
Alamino, R.C.J.; Polivanov, H. & Mendonça, J.G. 124

ESTUDO EXPERIMENTAL DE SORÇÃO E DESORÇÃO DE FENÓIS
NA ZONA INSATURADA NA ÁREA DA ALBRAS – BARCARENA (PA)
Pacheco Júnior, A.C. & Souza, E.S. 126

HIDROQUÍMICA E QUALIDADE DAS ÁGUAS DE UM TRECHO DO BAIXO CURSO
DO RIO AÇU, RIO GRANDE DO NORTE: IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS
Melo Júnior, G.; Costa, C.E.F;S. & Cabral Neto, I. 129

AVALIAÇÃO DE MERCÚRIO EM PEIXES À JUSANTE DA REPRESA
DA USINA HIDRELÉTRICA DE MANSO (MT)
Neis, E.C.; Mariani, R.L.; Castro e Silva, E. 131

DATAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS DOS SEDIMENTOS DA LAGOA DO MEIO,
PANTANAL DA NHECOLÂNDIA, MATO GROSSO DO SUL
Damatto, S.R.; Fávaro, D.I.T.; Sakamoto, A.Y., Mazzilli, B.P. 133

QUALIDADE HIDROQUÍMICA DO ARROIO RECEPTOR DOS EFLUENTES
DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO EM RIO GRANDE (RS)
Santos, I.R. ; Freitas, U.; Oda, S.E.; Costa, R.C. & Fillmann, G. 137

CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS PROVENIENTES
DO CANAL SÃO JOAQUIM (SISTEMA HIDROGRÁFICO DO UNA - BELÉM/PA)
Cristino, M.G.G.;. Mendes, A.S.; Filho, G.N.R.; Siqueira, G.W.;.Mescouto, C.S.T.; Mergulhão, E.P.; Pinto, L.G.C. 140

SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES
EM EFLUENTES AQUOSOS PELA ZEÓLITA NATURAL ESCOLECITA
Mincato, R.L. & Carvalho, W.A. 143

ANÁLISE HIDROQUÍMICA E ISOTÓPICA NA IDENTIFICAÇÃO DE EFEITOS AMBIENTAIS
ANTRÓPICOS NO VALE DO CARIRI NA BACIA SEDIMENTAR DO ARARIPE
Machado, C.J.F.; Santiago, M.M.F.; Mendonça, L.A.F.; Frischkorn, H. & Mendes Filho, J. 145

IMPACTO AMBIENTAL NOS MANGUEZAIS E O PLANO DE CONTINGÊNCIA
PARA OS DERRAMENTOS DE ÓLEO E SUBSTÂNCIAS TÓXICAS
Maranhão, R.A. 148

SEÇÃO II - GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE

ESTUDO GEOQUÍMICO DE METAIS EM SEDIMENTOS DO LAGO PARANOÁ – BRASÍLIA-DF
Maia, P.D. & Boaventura, G.R. 153

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS NOS SEDIMENTOS
DOS RIOS CUBATÃO E MOGI, SÃO PAULO, BRASIL
Silva, P.S.C. & Mazzilli, B.P. 155

OS ABACAXIS GIGANTES DE TARAUACÁ-ACRE (ABACAXI DE 15 KG)
E SUA RELAÇÃO COM A GEOQUÍMICA NATURAL DOS SOLOS
Pereira, P.F.; Costa, M.L. & Siqueira, N.V.M. 157

INTERAÇÃO DE METAIS PESADOS (CU, ZN, CR, NI, FE E MN) COM ORGANISMOS
FITOPLANTÔNICOS DE SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO DE AMBIENTE
LACUSTRE DO PARQUE ECOLÓGICO DO TIETE - RMSP
Sígolo, J.B.; Pinheiro, C.H.R. & Guimarães, V. 160

DIFUSIVIDADE EFETIVA DE RADÔNIO EM SOLOS DE MATA ATLÂNTICA
Barreto, R.C. & Maddock, J.E.L. 162

ESTUDO DA EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO POR SOLOS SOB FLORESTA - MATA ATLÂNTICA,
E SUA RELAÇÃO COM OS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO
Santos, M.B.P; Nogueira, S.R.A.; Maddock, J.E.L.; Amâncio, R.A.; Tinoco, M.A.B. & Antunes, A. 165

SEDIMENTOS DE PLANÍCIES DE INUNDAÇÃO E TERRAÇOS ALUVIAIS COMO REGISTRO
DE CONTAMINAÇÃO NO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO-MG
Costa, A.T.; Nalini, H.A.; Morgenstern, P.; Kurt, F. & Castro, P.T.A. 166

O MERCÚRIO EM PRAIAS CULTIVADAS DOS RIOS ENVIRA, TARAUACÁ E JURUÁ NO ESTADO DO ACRE
Rego, J.A.R.; Costa, M.L.; Jesus, I.M.; Sá, G.C.; Santos, E.O. & Brabo, E.S. 170

FORMAÇÃO DE TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA: DADOS PRELIMINARES DE ANÁLISES QUÍMICAS DE PALMEIRAS UTILIZADAS PELA POPULAÇÃO TRADICIONAL AMAZÔNICA. ILHA DE TERRA, CAXIUANÃ (PA)
Kern, D.C.; Silveira, I.M.; Quaresma, H.D.B. & Sales, M.E.C. 173

CONTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA À FERTILIDADE DOS SEDIMENTOS PRAIANOS NO ESTADO DO ACRE
Almeida, H.D.F; Costa, M.L.; Rego, J.A.R.; Costa, A.M.; Martins, M.M.M.; Oliveira, M.S. & Angélica, R.S. 174

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS FERRUGINOSOS PROVENIENTES DA MINERAÇÃO DE FERRO NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS
Basílio, M.S.; Nalini Jr., H.A.; Friese, K. & Roeser, H.M.P. 177

INFLUÊNCIA DO INTEMPERISMO E FORMAÇÃO DE SOLOS NA SALINIDADE DOS AQÜÍFEROS FISSURAIS EM CLIMA SEMI-ÁRIDO
Legrand, J.M. & Silva, S.G. 179

EFEITO DO PH E DA MATÉRIA ORGÂNICA NA SORÇÃO DO DIMETOATO PELOS SEDIMENTOS DA ZONA NÃO SATURADA NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO IGARAPÉ CUMARU – PARÁ
Lima, L.M. & Sousa, E.L. 182

CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM DE INDÚSTRIAS DA REGIÃO AMAZÔNICA
Martelli, M.C.; Angélica, R.S.; Souza, C.A.G.; Souza J.A.S. & Neves, R.F. 185

ESMECTITAS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA EM ROCHAS ULTRABÁSICAS NO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL
Menegotto, E. & Formoso, M.L.L. 187

ESTIMATIVA DA PERDA DE MERCÚRIO DE SOLOS PROVOCADA PELA RETIRADA DA COBERTURA VEGETAL
Almeida, M.D.; Bastos, W.; Silva, R.F. & Lacerda, L.D. 189

MINERALOGIA, MICROMORFOLOGIA E GEOQUÍMICA DOS FOSFATOS DE ITACUPIM, PA – RESULTADOS PRELIMINARES
Passos, C.M.; Toledo, M.C. & Costa, M.L. 192

INTEMPERISMO TROPICAL EM FACHADAS AZULEJADAS DE PRÉDIOS HISTÓRICOS DE BELÉM DO PARÁ
Sanjad, T.A.B.C.; Costa, L.M. & Paiva, R.S. 194

ASPECTOS GRANULOMÉTRICOS, MINERALÓGICOS E QUÍMICOS DE AREIAS DE PRAIA (BARRA EM PONTAL) DO RIO ACRE E SUA RELAÇÃO COM A FERTILIDADE
Viana, E.C.A.; Costa, M.L.; Oliveira, M.S.; Costa, A.M. & Angélica, R.S. 196

GEOQUÍMICA DE SOLOS COM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA (ANTROPOGÊNICA) DE CAXIUANÃ
Rodrigues, T.E.; Kern, D.C.; Costa, J.A.; Costa, M.L. & Frazão, F.J.L 199

CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS EM FUNÇÃO DO PH EM DOIS TIPOS DE SOLOS DA AMAZÔNIA ORIENTAL
Paiva, K.F.G.M. 202

OCORRÊNCIA DE SÍTIO ARQUEOLÓGICO COM TERRA PRETA NO FORTE DO CASTELO, ÁREA CENTRAL DA CIDADE DE BELÉM - PARÁ
Kern, D.C.; Marques, F.T.; Araújo Costa, F. & Frazão, F.J.L. 204

DEFINIÇÃO DE PADRÕES GEOQUÍMICOS DE *BACKGROUND* NA ÁREA DE IMPLANTAÇÃO DO PÓLO GÁS-SAL, MUNICÍPIO DE MACAU (RN)
Petta, R.A.; Costa, F.H.S. & Lima, R.F.S. 205

CORRELAÇÃO DE MERCÚRIO E MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS NO BAIXO RIO MADEIRA
Silva, J.M.; Nunes, D.D; Bastos, W.R.; Silveira, E.G.; Mendes, A.M.; Oliveira, R.C.; Lima, T.R.; Linhares, D.P.; Lobato, L.C.H.; & Gomes, J.P.O. 208

CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS DO LEITO DO RIO MADEIRA
Linhares, D.P.; Silva, J.M; Gomes, J.P.O.; Ferreira, A.R.; Bastos, W.R; Silveira, E.G. & Nunes, D.D. 210

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO PRELIMINAR SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA DE FOLHELHOS ASSOCIADOS À FORMAÇÃO PIRABAS (FALÉSIA DA PRAIA DO BISPO, ILHA DE MOSQUEIRO – PA)
Barros, A.E.F; Costa, W.A. & Lima, W.N. 213

ANÁLISE DE ÍNDICES PEDOGEOQUÍMICOS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA OBTIDOS DE ROCHAS BÁSICAS DA REGIÃO DE CASA BRANCA - SP
Ohara, T.; Jiménez-Rueda, J.R. & Stefani, F.L. 216

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARTEFATOS CERÂMICOS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO "ILHA DE TERRA" – MUNICÍPIO DE MELGAÇO – CAXIUANÃ/PA E DO SÍTIO SANTA MARIA/RS
Arcanjo, S.H.S.; Kern, D.C.; Costa, M.L.; Frazão, E.J.L. & Marques, E.L.T. 218

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE HORIZONTES REGOLÍTICOS POR ANÁLISE FATORIAL – EXEMPLO ÁREA JACAPAE, CARAJÁS-PA
Medeiros Filho, C.A. & Angélica, R.S. 221

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE MÁXIMA INUNDAÇÃO LLANDOVERIANA NA PARTE PARAGUAIA DA BACIA DO PARANÁ
Pereira, E.; Rodrigues, R. & Brazutti, D. 223

MORFOLOGIA E CRISTALOQUÍMICA DA GOETHITA DE PEDRA DE FERRO DE INTERFACE AREIA-ARGILA EM SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS, AMAZÔNIA ORIENTAL
Costa, M.L.; Oliveira, S.M.B.; Costa, G.M. & Choque Fernandez,O.J. 226

GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DO CAULIM DURO DA REGIÃO DO RIO CAPIM, NORDESTE DO PARÁ
Carneiro, B.S.; Castro, E.A.S.; Scheller, T.; Neves, R.F. & Angélica, R.S. 229

POPULAÇÃO MICROBIANA EM SOLO TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA: UM INDICATIVO DA QUALIDADE DO SOLO?
Rufvo, M.L.P.; Oliveira, M.L.; Batista, E. B.; Kern, D.C. & Sales, M.E.C. 232

INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS
Lima, E.A.R.; Lima, W.N.; Siqueira, G.W.; Freire, G.S.S. & Nascimento, M.S. 234

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO MULTIELEMENTAR EM PERFIS DE INTEMPERISMO EM ÁREAS DE PLATÔ DE CARAJÁS-PARÁ
Medeiros Filho, C.A. & Angélica, R.S. 236

PILARIZAÇÃO DE ESMECTITA COM O ÍON DE KEGGIN
Guerra, D.J.L; Lemos, V.P.L.& Fernandes, E.F. 239

EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DAS ROCHAS PORTADORAS DO MINÉRIO AURÍFERO DO GARIMPO FAZENDA PISON, TAPAJÓS (AM)
Larizzatti, J.H. & Oliveira, S.M.B. 241

ESTUDO DO FLUXO DE CO EM ÁREA DE PASTAGEM NA REGIÃO AMAZÔNICA
Silva Júnior, R.S.; Lima Moura; Mariano, G.L.; Meixner, F.X. & Robert Kormann, R. 244

CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA DA REGIÃO DO RIO CAPIM, ESTADO DO PARÁ, ANTES E DEPOIS DA ATIVAÇÃO ÁCIDA E AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE ADSORTIVA
Castro, E.A.S.; Carneiro, B.S. & Lemos, V.P. 246

NOS ATUAIS SOLOS DOS TABULEIROS, SERIAM OS SOLOS VERMELHOS A "MEMÓRIA GENÉTICA"?
Nunes, F.C.; Ribeiro, L.P.; Barbosa, R.M.; Silva, E.F; Mafra, A.L. & Cunha, T.J.F. 249

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS DE GRUPO DA PLATINA (EGP'S) EM LATERITAS: UMA REVISÃO
Porfiro, V.; Suita, M.T.F. & Costa, M.L. 252

MODELO DE FLUXO SUBTERRÂNEO E SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE DE FENÓIS NA ZONA SATURADA DA ÁREA DA ALBRAS – BARCARENA/PA
Pacheco Júnior, A.C. & Souza, L.S. 255

COMPORTAMENTO DE ETRS, E OUTROS ELEMENTOS MENORES
EM PERFIL DE SOLO DESENVOLVIDOS EM ROCHAS BÁSICAS
Oliveira, L.D.; Conceição, R.V.; Schenato, E.; Koester, E.; Kayser, V.T.; Trevisan, L.F. & Candaudap, F. 257

ESTUDO DE ÍNDICES PEDOGEOQUÍMICOS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA NA CARACTERIZAÇÃO
PEDOGENÉTICA EM GRANITÓIDES DA REGIÃO LESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO
Ohara, T.; Jiménez-Rueda, J.R. & Mattos, J.T. 260

QUIMIOESTRATIGRAFÍA: UNA HERRAMIENTA PARA LA DETERMINACIÓN DE FUENTE
DE SEDIMENTOS Y AMBIENTE DE SEDIMENTACIÓN
Noya, J.A.; Martinez, M. & Ramirez, A. 262

ALUMINOSSILICATOS NEOFORMADOS EM MANGUEZAIS
DE CLIMA TROPICAL ÚMIDO (COSTA NORDESTE DO ESTADO DO PARÁ)
Berrêdo, J.F; Costa, M.L. & Progene, M.P.S 265

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS PERFIS DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, POTENCIAL HIDROGENIÔNICO,
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E TEMPERATURA DO LAGO ÁGUA PRETA (BELÉM-PA)
Queirós, G.; Piratoba Morales, G.; Espíndola, E.L.G. & Parise, G.G. 268

LATERITAS FOSFÁTICAS DA REGIÃO DE BONITO, NE DO PARÁ: CARACTERIZAÇÃO E GÊNESE
Sousa, W.S.P.; Kotschoubey, B & Silva, E.R.P. 271

MINERAIS PESADOS E PROVÁVEIS ROCHAS-FONTE DOS SEDIMENTOS PRAIANOS DO RIO ACRE
Oliveira. M.S; Costa, M.L ; Almeida, H.F.D. & Viana, E.C.A. 273

OS SOLOS DA ESTAÇÃO CIENTÍFICA FERREIRA PENNA, CAXIUANÃ-PARÁ
Costa, J.A.; Rodrigues, T. & Kern, D.C. 276

MOBILIDADE DO ARSÊNIO EM SOLO DA FAIXA PIRIRICA, VALE DO RIBEIRA, IPORANGA, S.P.
Yamashita, D.M. & Figueiredo, B.R. 278

SEDIMENTOS DE PLANÍCIES DE INUNDAÇÃO E TERRAÇOS ALUVIAIS COMO REGISTRO
DE CONTAMINAÇÃO NO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO-MG
Costa, A.T.; Nalini, H.A.; Morgenstern, P.; Kurt, F. & Castro, P.T.A. 281

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM UM GLEISSOLO DE ECOSSISTEMA DE MANGUEZAL,
MUNICÍPIO DE SÃO CAETANO DE ODIVELAS-PA
Alves, R.F.T.; Amaral, I.G.; Souza, A.F.; Baia, P.P.S.; Soffiatti, I.H.B.; Senna, C. & Fernandes, M.E.B. 283

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS
DA ESTAÇÃO ECOLÓGICA DO TRIPUÍ E SEU ENTORNO, OURO PRETO, MG
Cruz, L.V.; Nalini, Jr. H.A.; Mages, M.; Friese, K. & Tedeschi, L.R. 285

ASPECTOS GRANULOMÉTRICOS, MINERALÓGICOS E QUÍMICOS DE AREIAS DE PRAIA
(BARRA EM PONTAL) DO RIO ACRE E SUA RELAÇÃO COM A FERTILIDADE
Viana, E.C.A.; Costa, M.L.; Oliveira, M.S.; Costa, A.M. & Angélica, R.S. 287

GEOQUÍMICA DE SOLOS NA ÁREA DE IMPLANTAÇÃO DO PÓLO GÁS-SAL,
MUNICÍPIO DE MACAU (RN) – APLICAÇÃO MATRIZ DE CORRELAÇÃO
Costa, F.H.S.; Petta, R.A. & Lima, R.F.S. 290

ANÁLISE ELEMENTAR POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA EM PERFIS SEDIMENTARES DA ILHA GRANDE
Wasserman, J.C.; Figueiredo, A.M.G. & Silva, A.L.F. 293

SEÇÃO III - GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS LIMNOQUÍMICAS DO COMPARTIMENTO CARAIPÉ,
LAGO APÊNDICE AO RESERVATÓRIO DE TUCURUÍ-PA
Moura, E.M. & Ramos, J.F.F. 299

VARIAÇÃO SAZONAL DA GEOQUÍMICA DE ÁGUA E SEDIMENTOS DE FUNDO
EM UM TRECHO DO RIO JUNDIAÍ, CRUZANDO A CIDADE DE MACAÍBA, RN
Guedes, J.A.; Lima, R.F.S. & Souza, L.C. 301

DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE ARSÊNIO EM ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA
Gonçalves, J.A.C.; Paiva, J.E; Teófilo R.F ; Lena, J.C. & Nalini Jr.,H.A. 304

ANÁLISE GEOQUÍMICA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO DE IRECÊ – BAHIA: SUBSÍDIO À CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DE ÁREAS INFLUENCIADAS POR RESÍDUOS SÓLIDOS ORIUNDOS DE ATIVIDADES ANTROPOGÊNICAS
Silva, J.A.; Cardim, A.C.S.; Lima, A.C.S.; Moreira, A.A. & Barbosa, R.M. 306

ESTUDO GEOQUÍMICO DE ÁGUAS DA BRAQUIANTICLINAL DE MONTE ALEGRE (PA) COM ÊNFASE NAS FONTES TERMOMINERAIS
Villas, R.N.; Dos Anjos, G.C.; Lopes, E.C. & Tancredi, A.C. 307

AVALIAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DAS ROCHAS CRISTALINAS DO VALE DO RIO DE CONTAS NO MUNICÍPIO DE JUSSIAPE - BAHIA
Nunes, S.L.T. & Cruz, M.J.M. 310

GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DE ALGUNS RIOS DA AMAZÔNIA OCIDENTAL
Horbe, A.M.C; Santos, A.G.S.; Miranda, A.S. & Oliveira, L.G.S. 311

MÉTODO QUANTITATIVO DE ANÁLISE DO AS_{TOTAL}, ESPECIAÇÃO DO AS EM AMOSTRAS DE ÁGUA: APLICAÇÃO NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DE AS EM ÁGUA
Borba, R.P.; Figueiredo, B.R. & Zambello, F. 313

DISPERSÃO GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO NAS ÁGUAS DO DELTA E SEDIMENTOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS
Lima, W.N.; Siqueira, G.W.; Pereira, S.F.P.; Lima, E.A.R.; Saraiva, A.C.F. & Pires, O.O. 317

ASPECTOS GEOQUÍMICOS DAS ÁGUAS MINERAIS DE CAMAÇARÍ/DIAS D'ÁVILA, BAHIA.
Jesus, E.C.C.; Cruz, M.J.M. & Korn, M.G.A. 319

ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS E CONSIDERAÇÕES GEOQUÍMICAS SOBRE AS ÁGUAS FLUVIAIS DO ACRE
Costa, M.L.; Almeida, H.D.F; Rego, J.A.R.; Jesus, I.M.; Sá, G.C.; Brabo, E.S.; Santos, E.O. & Angélica, R.S. 322

OXIGÊNIO-8 DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA REGIÃO DE LIMOEIRO DO NORTE - BAIXO JAGUARIBE (CE)
Frischkorn, H.; Gomes, D.F; Santiago, M.M.F.; Mendonça, L.A.R. & Freire, G.S.S. 325

ESTUDO GEOQUÍMICO DAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO PRETO – DF
Boaventura, G.R.; Brod, J.A. & Silva, C.E. 328

HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS DE DUAS MICROBACIAS EM AMBIENTES CONTRASTANTES DE MATA ATLÂNTICA NO ESTADO DE SÃO PAULO
Forti, M.C.; Montes, C.R.; Bicudo, D.C.; Arcova, E.C.S.; Cicco, V. & Melfi, A.J. 330

QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL DA BAÍA DO GUAJARÁ, BELÉM-PARÁ
Berredo, J.F; Ribeiro, H.M.C; Sales, M.E.C.; Silva, A.B.; Nascimento, K.A.F; Martins, M.G.M.; Deus, S.S.; Barbosa, J.S. & Oliveira, M.L.S. 332

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA SUPERFICIAL DO ESTUÁRIO DO RIO MARAPANIM, REGIÃO NORDESTE DO PARÁ
Aguiar, A.N.L.; Berredo, J.F; Sales, M.E.; Silva, A.B. & Moutinho, S.C. 335

HIDROQUÍMICA DO LAGO DA UHE TUCURUÍ (PA)
Santos, M.J.M. & Ramos, J.F.F. 338

HIDROGEOQUÍMICA DE ELEMENTOS-TRAÇO EM LAGOS DE VÁRZEA NO BAIXO RIO MADEIRA - AMAZÔNIA
Gomes, J.P.; Linhares, D.P.; Bastos, W.R. & Silveira, E.G. 340

COMPORTAMENTO DO NITRATO (NO_3^-) E AMÔNIO (NH_4^+) NAS ÁGUAS DOS POÇOS RASOS NOS BAIRROS DE REDUTO, NAZARÉ E UMARIZAL – BELÉM/PA
Cabral, N.M.T & Manuel Filho, J. 343

FONTES DE CONTRIBUIÇÃO PARA A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CHUVA NA LAGOA DO CAÇÓ – NORTE DO MARANHÃO
Pérez, M.A.P.; de Mello, W.Z.; Sifeddine, A. & Albuquerque, A.L.S. 346

VARIAÇÕES NA QUALIDADE DAS ÁGUAS DOS POÇOS TUBULARES NO MUNICÍPIO DE ARACATU (BA)
Cruz, M.J.M. & Maia,P.H.P 348

ATIVIDADES DO RA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EXTRAÍDAS DO PLÚTON MERIDIONAL, GRANITÓIDES DE MORUNGABA (SP)
Lucas, F.O. & Ribeiro, B.F 351

ESTUDO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO RIO DA GUARDA (ANGRA DOS REIS/RJ) ATRAVÉS DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS
Souza, R.C. & Carvalho, C.N. 354

ASPECTOS HIDROQUÍMICOS E CURVA DE DEPRESSÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM UM TRECHO DO RIO CAJUEIRO, MOSQUEIRO, BELÉM-PA
Santos, M.J.M.; Costa, C.E.T. & Menezes, L.B.C 357

IMPORTÂNCIA DAS VÁRZEAS NA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NA BACIA AMAZÔNICA
Bourgoin, M.L.; Portugal, R.A.; Boaventura, G.R.; Barroux, G. & Seyler, P. 359

EVOLUÇÃO DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO DAS LAGOAS DA FAZENDA NHUMIRIM – PANTANAL DA NHECOLÂNCIA-MS. PROPOSTA DE UM MODELO GEOQUÍMICO
Sígolo, J.B.; Almeida, T.I.R. & Fernandes, H. 362

CARACTERIZAÇÃO DOS TEORES DE NITRATO E AMÔNIO NAS ÁGUAS DOS AQÜÍFEROS DO GRUPO BARREIRAS NO MUNICÍPIO DE BARCARENA E ADJACÊNCIAS – ESTADO DO PARÁ
Costa, L.C.G. & Souza. E.L. 365

ESTUDO DE VARIÁVEIS QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS NO RESERVATÓRIO DA USINA HIDRELÉTRICA DE TUCURUÍ, PARÁ
Alves, C.S.L. & Ramos, J.F.F. 367

TIPOS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NAS BACIAS DOS RIOS LUCAIA E BAIXO CAMARUJIPE – SALVADOR-BAHIA
Nascimento, S.A.M. & Melo, B.B. 370

SEÇÃO IV - GEOQUÍMICA ORGÂNICA E DO PETRÓLEO

DIAMANTÓIDES NA CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS ACUMULADOS ACIMA E ABAIXO DA GERADORA
Freitas, L.C.S. & Wanderley Filho, J.R. 375

NOVAS EVIDÊNCIAS DE SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS LEVES EM SOLOS DE REGIÕES CRISTALINAS
Ferreira, J.C. & Costa, J.A. 377

ESTUDO DA INFLUÊNCIA TÉRMICA DAS INTRUSÕES ÍGNEAS NO HORIZONTE POTENCIALMENTE GERADOR DA BACIA DO PARANÁ (FORMAÇÃO IRATI): IMPLICAÇÕES PARA A GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
Souza, I.V.A.F.; Mendonça Filho, J.G. & Menezes, T.R. 380

MÉTODOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA APLICADOS À GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE PETRÓLEO
Macêdo, A.C.; Rangel, M.D.; Pires, M.S.; Mirres, P.C. & Goyer, E.M. 382

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE GASES DA BACIA DO AMAZONAS
Santos Neto, E.V.; Freitas, L.C.S.; Soeiro, P.A.S. & Wanderley Filho, J.R. 384

THE BTEX CONTAMINATION IN SOIL AND GROUNDWATER AFTER A GASOLINE SPILL AND HIS DETECTION USING LIGHT HYDROCARBONS
Bandeira, C. & Francolin, J. 387

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE MISTURAS DE ÓLEOS BIODEGRADADOS E NÃO-BIODEGRADADOS POR TÉCNICAS ANALÍTICAS AVANÇADAS
Sá, E.C.; Barbanti, S.M. & Landau, L. 389

ESTIMATIVA DA QUALIDADE DO ÓLEO BASEADA EM ANÁLISES GEOQUÍMICAS, DURANTE A PERFURAÇÃO DE POÇOS, UTILIZANDO AMOSTRAS DE CALHA E TESTEMUNHOS
Lopes, J.P. & Cerqueira, J.R. 392

CORRELAÇÃO DE PARÂMETROS DE MATURAÇÃO
NO ESTUDO DE QUEROGÊNIO DO TIPO I - ÊNFASE EM FLUORESCÊNCIA ESPECTRAL
Araujo, C.V.; Barbanti, S.M.; Conde, V.C.; Kalkreuth, W.; Macedo, A.C.; Newman, J.; Pickel, W.; Stasiuk, L. & Volk, H. 394

CONTAMINAÇÃO DE AMOSTRAS DE POÇOS POR FLUIDO DE PERFURAÇÃO
E SEU EFEITO SOBRE AS ANÁLISES GEOQUÍMICAS
Cerqueira, J.R. 396

GEOQUÍMICA ORGÂNICA APLICADA A RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO.
A IDENTIFICAÇÃO DE HETEROGENEIDADE COMPOSICIONAL
Rangel, M.D. & Trindade, L.A.F. 397

SEÇÃO V - GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

USO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DO CARBONO COMO INDICADORES DE MUDANÇA
DE VEGETAÇÃO, NO NORTE DA AMAZÔNIA BRASILEIRA, ESTADO DE RORAIMA
Desjardins, T. 403

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE SR E ND DOS PLÚTONS DE CONCEIÇÃO DAS CREOULAS,
BOQUEIRÃO E MURICI, TERRENO ALTO PAJEÚ, PERNAMBUCO NE DO BRASIL
Brasilino, R.G.; Sial, A.N.; Weinberg, R.F.; Ferreira, V.P. & Pimentel, M.M. 405

QUÍMICA MINERAL E IDADES (TH/U)-PB EM MONAZITAS DE ROCHAS PARADERIVADAS
DO COMPLEXO DE GRANJA (NOROESTE DA PROVÍNCIA BORBOREMA)
Nogueira Neto, J.A.; Vlach, S.R.F; Fetter, A.H.; Santos, T.J.S.; Veríssimo, C.U.V; Arthaud, M.H. & Lima, M.N. 407

C- , O- AND SR-ISOTOPE COMPOSITION AND AGE OF THE CARBONATES
OF THE FRECHEIRINHA FORMATION, NW CEARÁ, NORTHEASTERN BRAZIL
Sial, A.N.; Ferreira, V.P.; Almeida, A.R. & Moura, C.V.A. 410

SEARCHING FOR THE STEPTOEAN POSITIVE C-ISOTOPE EXCURSION (SPICE) IN WESTERN ARGENTINA
Sial, A.N.; Peralta, S.; Ferreira, V.P.; Toselli, A.J.; Aceñolaza, F.G.; Parada, M.A.; Gaucher, C.; Alonso, R.N. & Pimentel, M.M. 412

ESTUDO ISOTÓPICO ($D^{13}C$, $D^{18}O$ E $^{87}SR/^{86}SR$) DE ROCHAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO PIRABAS,
NORDESTE DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL – RESULTADOS PRELIMINARES
Martins, P.S.; Moura, C.A.V.; Távora V.A. & Braga J.B.P. 414

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA (SR E ND) E GEOCRONOLOGIA RB/SR
– $^{40}AR/^{39}AR$ DE DIQUES MÁFICOS DE GOIÁS
Costa, P.C.; Girardi, V.A.V. & Teixeira, W. 417

TESTING POST-DEPOSITIONAL ALTERATION OF $D^{13}C$ VALUES IN MARBLE CALCITES:
AN EVALUATION OF THE $D^{13}C$ USE IN HIGH RESOLUTION C-ISOTOPE STRATIGRAPHY
Silva, J.C., Sial, A.N. & Ferreira, V.P. 419

ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO DE MINERAIS DE GRANITÓIDES NA PROVÍNCIA BORBOREMA E
FRACIONAMENTO DE ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO PARA EPIDOTO EM RELAÇÃO A QUARTZO
Ferreira, V.P.; Valley, J.W.; Sial, A.N. & Spicuzza, M.J. 422

EDAD Y GEOQUIMICA DEL GRANITO EL HORNITO, PROVINCIA DE SAN LUIS, ARGENTINA
Ulacco, J.H & Suarez, A.E.O. 424

NOVAS IDADES ^{40}AR-^{39}AR E IMPLICAÇÕES NA METALOGÊNESE DOS DEPÓSITOS DE SULFETOS
MAGMÁTICOS DE NI-CU-EGP NA PROVÍNCIA ÍGNEA CONTINENTAL DO PARANÁ
Mincato, R.L.; Enzweiler, J. & Schrank, A. 425

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA ALFA AO ESTUDO DO DESEQUILÍBRIO RADIOATIVO
ENTRE ^{230}TH E ^{238}U EM ROCHAS DA LINHA VULCÂNICA DOS CAMARÕES (ÁFRICA):
RESULTADOS PRELIMINARES
Santos, R.N. & Marques, L.S. 428

ESTUDOS PRELIMINARES DE ISÓTOPOS DE C E O EM CARBONATOS HIDROTERMAIS
NO DISTRITO AURÍFERO DE LAVRAS DO SUL/RS – BRASIL
Mexias, A.S.; Bongiolo, E.M.; Sial, A.N.; Formoso, M.L.L. & Gomes, M.E.B. 430

RAZÕES ISOTÓPICAS PB/PB OBTIDAS POR LA-ICP-MC-MS:
AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS, DETERMINAÇÃO
DE IDADES E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS
Amante, A.M.S.; Schrank, A.; Mincato, R.L. & Meyer, J.F.A.C. 432

NUEVAS EDADES RADIMÉTRICAS Y CONTROVERSIAS CON LAS OBSERVACIONES GEOLÓGICAS EN EL DISTRITO WOLFRAMÍFERO DEL VALLE DE PANCANTA, SIERRA DE SAN LUIS, ARGENTINA
Ramos, G. & Suárez, A.O. 435

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO E DA RAZÃO $^{234}U/^{238}U$ EM ÁGUAS:
APLICAÇÃO AO ESTUDO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EXTRAÍDAS
DE CORPOS GRANÍTICOS FRATURADOS DE ITÚ E MORUNGABA (SP)
Reyes, E.; Nicolaí, S.H.A.; Marques, L.S. & Brenha-Ribeiro, F. 437

COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS (C, O) DE CARBONATOS HIDROTERMAIS
DO DEPÓSITO AURÍFERO DO CACHOEIRA, NE-PARÁ, CINTURÃO GURUPI
Klein, E.L.; Harris, C.; Giret, A.; Moura, C.A.V. & Angélica, R.S. 440

DADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS DO MACIÇO SIENÍTICO ITABUNA,
SUL DO ESTADO DA BAHIA, BRASIL
Peixoto, A.A.; Rosa, M.L.S.; Conceição, H.; Macambira, M.J.B. & Scheller, T. 442

ESTUDO GEOCRONOLÓGICO MULTIMÉTODO DO GRANITO SERROTE
NA REGIÃO DE PARAÍSO DO TOCANTINS
Moura, C.A.V.; Gorayeb, P.S.S.; Arcanjo, S.H.S.; Scheller, T.; Abreu, F.A.M. & Sousa, D.J.L. 444

SEÇÃO VI - GEOQUÍMICA DE AMBIENTES ESTUARINOS E COSTEIROS

METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO CURIMATAÚ (RN): DADOS PRELIMINARES
Garlipp, A.B.; Silva, C.A.R.; Soares, A.M.B.; Amaro, V.E. & Vital, H. 449

ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDOS
NAS ÁGUAS DA BAÍA DE SEPETIBA (RJ), SE BRASIL
Paraquetti, H.H.M.; Mounier, S.; Lacerda, L.D. & Marins, R.V. 451

CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS AS, CR, FE E ZN EM SEDIMENTOS
DE DRENAGENS DO COMPLEXO GRANÍTICO DA ILHA ANCHIETA, SÃO PAULO
Figueiredo, A.M.G.; Nogueira, C.A. & Sígolo, J.B. 454

DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS AMBIENTAIS FÍSICOS, FÍSICO-QUÍMICOS, QUÍMICOS E
HIDROBIOLÓGICOS EM ÁREAS SELECIONADAS DA BACIA HIDROGRÁFICA
DO RIO MARACANÃ (NORDESTE DO PARÁ)
Costa, F.F.; Dias, J.C.; Lima, W.N. 456

DISTRIBUIÇÃO SUPERFICIAL DE PARÂMETROS ABIÓTICOS NA ZEE NORTE
(ENTRE AS LATITUDES DE 0°12' E 2°36' N, E LONGITUDES DE 47°12' A 49°W)
Saraiva, A.L.L.; Delfino, I.B.; Eschrique, S.A.; Santos, M.L.S & Bordalo, A.O. 460

FLUXOS DE ÁGUA E SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO NA COSTA LESTE BRASILEIRA
Souza, W.F.L.; Knoppers, B. & Barbiére, E.B. 462

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE ITAIPU, NITERÓI (RJ)
Lavenère-wanderley, A.A., Baptista Neto, J.A., Silva, M.A.M. 465

O ESTUÁRIO COMO "TRAP" DE METAIS: BALANÇO DA BAÍA DE SEPETIBA (RJ)
Maddock, J.E.L.; Rees, J.G.; Breward, N. 467

GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ECOSSISTEMA MANGUEZAL
– DUQUE DE CAXIAS (RJ)
Ramos, D.G.B.; Polivanov, H.; Mendonça Filho, J.G. & Rezende, A.S. 470

BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, NORTHEASTERN BRAZIL:
DIAGENETIC MODEL BASED ON ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCE
Guerra, N.S. & Sial, A.N. 472

SAZONALIDADE NA ZEE NORTE: ESTUDO DE PARÂMETROS ABIÓTICOS (4°30'N E 6°46,2'N DE LATITUDE E 51°1,8'W E 49°21'W DE LONGITUDE)
Eschrique, S.A.; Saraiva, A.L.L.; Delfino, I.B.; Santos, M.L.S. & Silva, A.C. 474

DINÂMICA DE NUTRIENTES E CLOROFILA A NO ESTREITO DE GERLACHE – ANTÁRTICA – VERÃO DE 2002
Pollery, R.C.G; Machado, M.C.; Pascual, C.R.; Miranda, E.S.; Margem, H.; Patchineelam, S.R. 477

ALTERAÇÕES NA HIDROGEOQUÍMICA DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE (CE): DESCARGA OU RETENÇÃO DE MATERIAIS?
Marins, R.V.; Dias, F.J.S. 480

EVOLUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO POR MATÉRIA ORGÂNICA, MERCÚRIO E ARSÊNIO NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS (SÃO PAULO)
Siqueira, G.W.; Mendes, A.S.; Lima, W.N.; Aprile, F.M.; Mahiques, M.M. & Braga, E.S. 482

DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA LAGUNA DOS PATOS
Mirlean, N.; Baisch, P. & Kutter, V. 485

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E INTERSTICIAIS DO MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO PACOTÍ, CEARÁ, BRASIL
Lacerda, L.D.; Mounier, S.; Marins, R.V. & Paraquetti, H.H.M. 487

ESTUDO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO MARANHÃO E ÁREA OCEÂNICA ADJACENTE
Delfino, I.B.; Eschrique, S.A.; Saraiva, A.L.L. & Santos, M.L.S. 490

ESTUDOS PRELIMINARES SOBRE OS FATORES QUE CONTROLAM A CONCENTRAÇÃO DOS NUTRIENTES (SILICATO E FOSFATO), NO ESTUÁRIO DA PRAIA DO BISPO - MOSQUEIRO/PA
Eschrique, S.A.; Abreu, M.W.M.; Alves, M.A.M.S. & Santos, M.L.S. 492

PALEOPRODUTIVIDADE DA LAGOA DO CAÇÓ
Zocatelli, R.; Cordeiro, R.C.; Turcq, B.; Sifeddine, A.; Albuquerque, A.S. & Bernardes, M.C. 495

GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO ESTADO DO CEARÁ / BRASIL
Freire, G.S.S.; Gomes, D.F. & Lima, S.F. 497

CONCENTRAÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE DO ESTUÁRIO DE SANTOS-CUBATÃO (SP) E SEU COMPORTAMENTO SAZONAL
Wanilson Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R. & Kristosch, G.C. 499

DISTRIBUIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO FÓSFORO SEDIMENTAR NO SISTEMA ESTUARINO LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE, ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL
Barcellos, R.L.; Berbel, G.B.B.; Braga, E.S. & Furtado, V.V. 502

ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DA LAGUNA DOS PATOS
Santos, I.R.; Baisch, P.; Lima, G.; Griep, G.; Machado, M.I. & Silva-Filho, E.V. 504

ANÁLISE MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS DE UMA LAGOA COSTEIRA DE ZONA TEMPERADA
Santos, I.R.; Baisch, P.; Lima, G. & Silva Filho, E.V. 507

MORFOLOGIA, EVOLUÇÃO HIDROLÓGICA E GEOQUÍMICA DOS MANGUEZAIS DO ESTUÁRIO DO RIO MARAPANIM, COSTA NORDESTE DO ESTADO DO PARÁ
Berrêdo, J.F; Prost, M.T; Costa, M.L. 510

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA E TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO DE SEDIMENTOS DA LAGOA DA VIRAÇÃO, ARQUIPÉLAGO DE FERNANDO DE NORONHA, PERNAMBUCO
Favaro, D.I.T.; Damatto, S.R.; Oliveira, S.M.B.; Menor, E.A.; Bononi, A.C.; Moraes, A.S. & Mazzilli, B.P. 513

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁGUA SUPERFICIAL DE ZONAS DO MANGUEZAL DOS MUNICÍPIOS DE SÃO FRANCISCO DO CONDE E MADRE DE DEUS (BA)
Garcia, K.S.; Oliveira, O.M.C.; Araújo, B.R.N.; Nano, R.M.W.; Queiroz, A.F.S.; Argolo, J.L.; Onofre, C.R.E.; Marinho, L.V.C. & Cordeiro, M.A. 516

DISTRIBUIÇÃO DE FE E MN EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM AMBIENTES DE MANGUEZAIS – SEPETIBA (RJ)
Barcellos, R.G.S.; Sella, S.M. & Silva-Filho, E.V. 517

A INFLUÊNCIA DE SULFATO NA DISTRIBUIÇÃO DA FLORA NO MANGUEZAL DE BRAGANÇA NE DO PARÁ
Leal, H.F; Ramos, J.EF. & Lara, R.J. 520

DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONO ORGÂNICO DOS SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DA REGIÃO ESTUARINA DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BA)
Oliveira, L.C.C.; Freire, G.S.S.;Bezerra, R.G.; Rodrigues, F.A.A. & Pinheiro, R.D. 523

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM PEIXES, MARISCOS E CRUSTÁCEOS DO SISTEMA ESTUARINO DO RIO PARAÍBA DO NORTE
Souto, R.A. & Topitsch, W.M. 525

ESPECIAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO EM DUAS ÁREAS DO ESTUÁRIO CURIMATAÚ, LOCALIZADO NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
Oliveira, S.R.; Silva, C.A.R. & Rezende, C.E. 528

SEDIMENTAÇÃO ORGÂNICA HOLOCÊNICA NA LAGOA BREJO DO ESPINHO (CABO FRIO, RJ) E SUA RELAÇÃO COM A RESSURGÊNCIA LOCAL
Barbosa, D.S.; Albuquerque, A.L.S. & Sifeddine, A. 530

VARIABILIDADE ESPACIAL DA ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DA PLANÍCIE DE MARÉ DA REGIÃO BRAGANTINA (N.E. DO ESTADO DO PARÁ)
Vaquera, A. & Boaventura, G.R. 533

DISTRIBUIÇÃO DE NUTRIENTES E MATÉRIA ORGÂNICA (C, N E $D^{13}C$) NO CANAL DO FUNIL, ESTUÁRIO DO RIO SÃO FRANCISCO (SE/AL)
Mauriel, M.C.O.; Knoppers, B.A.; Santos, M.M; Medeiros, P.R.P. & Souza, W.F.L. 535

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE IV NA IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS
Lima, E.A.R; Lima, W.N.; Siqueira, G.W. & Mendes, A.S. 538

RETENÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE IODO EM SEDIMENTOS DO CANAL DE MARÉ DO MANGUEZAL DE ITACURUÇÁ, BAÍA DE SEPETIBA, SUDESTE DO BRASIL
Machado, E.C., Machado, W., Sanders, C.J.; Bellido, L.F.; Bellido Jr., A.V. & Patchineelam, S.R. 541

DISTRIBUIÇÃO DE *ACID-VOLATILE SULFIDES* (AVS) E METAIS PESADOS SIMULTANEAMENTE EXTRAÍDOS (MSE) EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL
Machado, W.; Luiz-Silva, W.; Santelli, R.E.; Barreto, R.C.; Silva, R.F. & Lacerda, L.D. 543

DISTRIBUIÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE UMA ÁREA DEGRADADA DE MANGUEZAL NA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO
Borges, A.C.; Leal, H.F; Machado, W. & Patchineelam, S.R. 546

METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS ATIVOS DE CORRENTE DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE (SP). IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS
Sígolo, J.B.; Guimarães, V.; Franchi, J.G. & Ceregatti, A.R.O. 548

SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO E CARBONO ORGÂNICO PARTICULADO NO CANAL DE MARÉ (IGARAPÉ DO IRINEMA GRANDE - PORTO DO ITAQUI) ILHA DE SÃO LUÍS (MA)
Melo, O.T. & Gomes, L.O. 550

POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA LAGOA RODRIGO DE FREITAS –RJ
Baptista Neto, J.A.; Mcalister, J.; Calegario, P.; Rangel, C.M.A.; Villela, C.G.; Batista, D.S. & Melo, G.V. 553

BIOGEOQUÍMICA DOS NUTRIENTES INORGÂNICOS DISSOLVIDOS (N, P E SI) NO CANAL DE MARÉ (IGARAPÉ DO IRINEMA GRANDE - PORTO DO ITAQUI) ILHA DE SÃO LUÍS (MA)
Gomes, L.O. & Silva, J.R.; Melo, O.T. 555

MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DE MANGUES, CRUSTÁCEO (CARANGUEJO) E NO HOMEM (CABELO) EM TORNO DOS MANGUEZAIS DO NORDESTE DO PARÁ
Vilhena, M.P.S.P.; Costa, M.L.; Berrêdo, J.F.; Brabo, E.S.; Santos, E.O.; Sá, G.C.; Costa, A.M. 558

PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA DOS SOLOS DE MANGUEZAIS EM SÃO CAETANO DE ODIVELAS-PARÁ
Souza, A.F; Amaral, I.G.; Alves, R.F.T.; Baía, P.P.S.; Senna, C. & Fernandes, M.E.B. 561

PIRITIZAÇÃO DOS METAIS-TRAÇO NO SEDIMENTO DO MANGUEZAL DA ENSEADA DAS GARÇAS, BAÍA DE SEPETIBA (RJ)
Andrade, R.C.B.; Boaventura, G.; Harriz, V.; Rodovalho, L. & Patchineelam, S.R. 563

VARIAÇÕES ESPAÇO-TEMPORAIS DA GEOQUÍMICA NA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO NO MANGUEZAL DE ITACURUÇÁ-BAÍA DE SEPETIBA (RJ)
Metzger, E.; Jézéquel, D.; Sarazin, G.; Abrão, J.J. & Patchineelam, S.R. 566

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SANTOS: INFLUÊNCIA HIDRODINÂMICA, ANTRÓPICA E SAZONAL
Rolim, D.R.; Siqueira, G.W. & Braga, E.S. 568

O "ARROMBAMENTO", PELO CHORUME, DOS SUBSTRATOS SEDIMENTARES NA BASE DO LIXÃO DE CANABRAVA, SALVADOR – BA
Barbosa, R.M.; Ribeiro, L.P.; MELFI, A.J.; Montes, C.R.; Otero, O.M. & Santos, C.C. 571

SEÇÃO VII - LITOGEOQUÍMICA E QUÍMICA MINERAL

GEOQUÍMICA DE BERILO DOS PEGMATITOS IPÊ, FERREIRINHA, JONAS LIMA E ESCONDIDO, GOVERNADOR VALADARES (MG)
Carvalho, D.T.; Gandini, A.L.; Fernandes, M.L.S.; Bello, R.M.S.; Marciano, V.R.P.R.O.; Costa, M.; Souza, L.A.C. 575

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS FELDSPATOS DOS PEGMATITOS DA REGIÃO DO ALTO POTENGI (RN)
Campos, T.F.C.; Petta, R.A.; Bonzanini, L.F. & Amorim, C. 578

MODIFICAÇÕES METASSOMÁTICAS DAS ROCHAS MILONITIZADAS DO COMPLEXO ULTRAMÁFICO DO ARQUIPÉLAGO DE SÃO PEDRO E SÃO PAULO, ATLÂNTICO EQUATORIAL
Campos, T.F.C.; Amorim, C.; Hartmann, L.A. & Petta, R.A. 581

MAGMATISMO NEOPROTEROZÓICO NO TERRENO JAGUARIBEANO: CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA, GEOQUÍMICA E CONTEXTO TECTÔNICO DO COMPLEXO PEREIRO
Galindo, A.C.; Sá, J.M. & Cavalcante, J.C. 584

EVIDÊNCIAS DE METAMORFISMO DE CONTATO NAS ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI, EM GOIÁS
Dos Anjos, C.W.D. & Guimarães, E.M. 587

GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS BANDADAS NA REGIÃO DE PIUM-HÍ, SUDOESTE DE MINAS GERAIS
Fernandes, N.H.; Carvalho, S.G.; Veríssimo, C.U.V. & Parente, C.V. 590

VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ERUPÇÃO DOS BASALTOS TOLEIITICOS NA CORDILHEIRA ATLÂNTICO SUL
Sichel, S.E.; Szatmari, P.; Mello, S.L.M. & Alves, E.C. 593

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE PARTE DO PLUTONISMO EO-NEOPROTEROZÓICO NO LIMITE NORTE DO DOMÍNIO ESTRUTURAL CENTRAL DA PROVÍNCIA BORBOREMA
Guimarães, I. P. & Brito Neves, B.B. 594

PADRÃO LITOGEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS DOS LITOTIPOS DA PARTE NORTE DO MACIÇO GRANITÓIDE IBIÚNA, SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO
Gomes, A.B. & Godoy A.M. 597

ELEMENTOS DE TERRAS RARAS DO MACIÇO GRANITÓIDE CÁLCIO-ALCALINO SÃO ROQUE, SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO
Godoy A.M. & Gomes A.B. 600

GEOQUIMICA DEL GRANITO LOS ALANICES, PROVINCIA DE SAN LUIS, ARGENTINA
Oropel, A.R. & Ulacco, J.H. 603

FEIÇÕES GEOQUÍMICAS DO VULCANISMO BÁSICO TERCIÁRIO DA BACIA DE BOA VISTA E SEU AMBIENTE DE FORMAÇÃO
Petta, R.A. & Barbosa, R.V.N. 605

UTILIZAÇÃO DE MINERAIS NORMATIVOS DA FÁCIES XISTO VERDE - UMA FERRAMENTA PARA QUANTIFICAR A INTENSIDADE DE ALTERAÇÃO HIDROTERMAL QUE PODE INDICAR A PRESENÇA DE MINERALIZAÇÕES, DADOS PRELIMINARES
Guimarães, M.T. 608

ASPECTOS PETROGRÁFICOS E LITOGEOQUÍMICOS DO MACIÇO NEFELINA-SIENÍTICO RIO PARDO, SUL DO ESTADO DA BAHIA
Menezes, R.C.L.; Cunha, M.P. ; Rosa, M.L.S. & Conceição, H. 609

ASPECTOS QUÍMICO-MINERALÓGICOS DO TOPÁZIO IMPERIAL DAS JAZIDAS DO VERMELHÃO E JJC, OURO PRETO (MG)
Almeida, A.C.S.; Gandini, A.L.; Da Costa, G.M.; Bello, R.M.S.; Souza, L.A.C. 612

LITOGEOQUÍMICA DO GRANITO SERRA DO BARRIGA – SOBRAL (CE): RESULTADOS PRELIMINARES
Mattos , I.C.; Nogueira Neto, J.A.; Artur, A.C. & Sauerbronn,W.M. 614

PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL DOS GRANITOS DA SUÍTE INTRUSIVA ENCRUZILHADA DO SUL (RS)
Vasquez, M. L. 618

CARACTERIZAÇÃO DE BIOTITAS DO MACIÇO INTRUSIVO AIMORÉS (MG)
Mello, F.M.; Bilal, E.; Machado, R.; Lopes, O.R.; Rodrigues, K.P. & Vicente, J.F. 621

A APLICAÇÃO DE TÉCNICAS NÃO HOMOGENEIZADORAS NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE ROCHAS ÍGNEAS E A REDUÇÃO DA DISPERSÃO EM DIAGRAMAS GEOQUÍMICOS BIVARIANTES
Valente, S.C. & Lopes, O.R. 623

DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NOS MINÉRIOS DE FERRO DE ALEGRIA, QUADRILÁTERO FERRÍFERO (MG)
Veríssimo, C.U.V.; Hasui, Y.; Zanardo, A.; Parente, C.V.; Nogueira Neto, J.A. & Fernandes, N.H. 626

EXPERIMENTAL AND NATURAL POLYCRYSTALLINE DIAMOND SYSTEMS: A CASE STUDY FOR CARBONADO GENESIS
Martins, M.; Petrovsky, V.A; Samoilovich, M.A.; Filippov, V.N.; Karfunkel, J. & Sukharev, A.Ye. 629

LUMINESCENCE AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF DIAMONDS AND CARBONADOS FROM MACAÚBAS RIVER BASIN (MG): PRELIMINARY RESULTS
Martins, M.; Petrovsky, V.A ; Lutoev, V.P. ; Glukhov, Yu. ; Isaenko, S.I.; Sukharev, A.Ye. & Karfunkel, J. 631

APLICAÇÃO DE DIAGRAMA NORMATIVO K% E F% À ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO FLÚOR NA FAIXA MÓVEL SERIDÓ (RN)
Sallet, R.; Albuquerque, R.C.L.; Moritz, R.; Souza, L.C.; Sabatier, H. & Caponi, F. 634

THE METAL-GRAPHITE SYSTEM AND ITS ROLE IN THE PROCESS OF DIAMOND FORMATION
Petrovsky, V.A.; Samoilovich, M.A.; Martins, M. & Karfunkel, J. 636

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DE DIQUES MESOZÓICOS A NORDESTE DE RIO BRANCO DO SUL (PR)
Vanzela, G.A.; Vasconcellos, E.M.G.; Mesquita, M.J.M.; Reis Neto, J.M. & Pinese, J.P.P. 639

ESTUDO PETROGRÁFICO E GEOQUÍMICO DE SILLS ENCAIXADOS NAS ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO IRATI NO ESTADO DO PR*
Vasconcellos, E.M.G.; Petersohn, E. ; Barbosa, M.A.D. ; Vanzela, G.A. ; Mancini, F. ; Pinese, J.P.P. & Cândido, A.G. 642

GEOQUÍMICA E SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DOS GRANITÓIDES DA REGIÃO DE IBARÉ SUDOESTE DO ESCUDO SUL-RIOGRANDENSE, RS
Renner, L.C.; Fernandes, G.A.; Pulz, G.M. & Torres, G.S. 645

GEOQUÍMICA DA ALTERAÇÃO HIDROTERMAL A SW DO COMPLEXO GRANÍTICO SÃO SEPÉ, SÃO SEPÉ (RS)
Mattos, I.C.; Mexias, A.S. & Formoso, M.L.L. 647

CAUSA DE COR E ELEMENTOS-TRAÇO NO CORÍNDON DE BARRA VELHA, SANTA CATARINA
Chodur, N.L.; Svisero, D.P.; Liccardo, A.; Addad, J.E.; Oliveira, E.F; Vlach, S. & Bueno Dias, G. 650

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS DIQUES BÁSICOS MESOZÓICOS
DE NATUREZA TOLEÍTICA DA COSTA SUDESTE DO BRASIL
Marques, L.S.; Piccirillo, E.M.; Bellieni, G.; Figueiredo, A.M.G. & De Min, A. 652

GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS BANDADAS
NA REGIÃO DE ITAÚ DE MINAS, SUDOESTE DE MINAS GERAIS
Fernandes, N.H.; Carvalho, S.G.; Veríssimo, C.U.V. & Parente, C.V. 655

SAFIRAS COM EFEITO ALEXANDRITA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA
Liccardo, A.; Addad, J. E.; Oliveira, E.F; Bermanec, V. & Simões, L.P. 657

QUÍMICA MINERAL DE RETROECLOGITOS NO TERRENO ALTO MOXOTÓ: ÁREA QUEIMADAS
– ITATUBA – ITABAINA, ESTADO DA PARAÍBA, NORDESTE DO BRASIL
Almeida, C.N.; Toptisch, W.; Guimarães, I.P.; Beurlen, H. 659

GEOQUÍMICA DAS ROCHAS HOSPEDEIRAS DA MINERALIZAÇÃODE AU±CU
DO TIPO PÓRFIRO NO SETOR LA UNIÓN, CAMAGUEY, CUBA
Santana, M.U.; Botelho, N.F. & Alonso, J. 662

DADOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS DO MACIÇO PÉ DE SERRA-CAMARÁ (BA)
Otero, O.M.F. & Conceição, H. 665

QUÍMICA MINERAL DE ESPESSARTITAS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA
Soares, D.R. & Beurlen, H. 667

ROBUSTEZ E VERSATILIDADE EM ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
Vendemiatto, M.A. & Enzweiler, J. 669

QUÍMICA MINERAL DE EUDIALITAS DA SUÍTE ALCALINA DA ILHA MONTE DE TRIGO (SP)
Enrich, G.E.R. & Ruberti, E. 671

ELEMENTOS-TRAÇO EM CORÍNDON DE CAMPO BELO E DE CLÁUDIO, MINAS GERAIS
Liccardo, A.; Addad, J.E.; Oliveira E.F. & Simões L.P. 674

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CORÍNDON DA BAHIA
Liccardo A.; Addad, J.E.; Oliveira, E.F; Bermanec, V. & Simões L.P. 677

LITOGEOQUÍMICA DO COMPLEXO GNÁISSICO-MIGMATÍTICO
NO TERRENO RIO CAPIBARIBE – BLOCO CARPINA – PROVÍNCIA BORBOREMA
Accioly, A.C.A.; McReath, I.; Santos, E.J., Torres, H.H.F. & Santos, A.C. 680

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS DE ORIGEM NACIONAL
Saueia, C.H.R.; Mazzilli, M.P. & Favaro, D.I.T. 683

LITOGEOQUÍMICA DAS ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS
DA FORMAÇÃO SERRA GERAL NA BACIA DO PARANÁ
Machado, F.B. 685

PETROGRAFIA E GEOQUIMICA DOS GNAISSES-MIGMATÍTICOS DO COMPLEXO ATUBA,
PEDREIRA ATUBA, CURITIBA-PR: RESULTADOS PRELIMINARES
Silva, J.A. & McReath, I. 688

MINERALOGIA E RELAÇÕES DE FASE ENTRE OS SULFETOS DE COBRE DE SALOBO, CARAJÁS
Choque Fernandez, O.J.; Costa, M.L.; Pöllmann, H. & Brandão, P.R.G. 691

QUÍMICA MINERAL DE ZIRCONOLITAS DA SUÍTE ALCALINA DA ILHA MONTE DE TRIGO
Enrich, G.E.R. & Ruberti, E. 694

SEÇÃO VIII - PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA E GEOQUÍMICA DE DEPÓSITOS MINERAIS

AVALIAÇÃO DOS DADOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS
(SEDIMENTO DE CORRENTE E CONCENTRADO DE BATEIA) RELACIONADOS ÀS SUPRACRUSTAIS DO
COMPLEXO BACAERI-MÓGNO FOLHA SC.21-V-D (RIO SÃO JOÃO DA BARRA-MT)
Ribeiro, P.S.E.; Villas Boas, P.F. & Araújo, E.S. 699

ANÁLISE DA VARIÂNCIA DE DADOS GEOQUÍMICOS ASSISTIDA POR SISTEMAS DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA – ESTUDO DE CASO NO VALE DO RIBEIRA, SP
Alba, J.M.F.; Souza Filho, C.R. & Figueiredo, B.R. 702

PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA NA FOLHA SÃO JOÃO DA BARRA –MT(SC.21-V-D)
Araújo, E.S 704

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DE CHUMBO E ZINCO NA FAIXA MINERALIZADA DE VAZANTE-PARACATU
Souza, C.J.M. & Ramos, A.J.L.A. 707

ANÁLISE DE FATORES DE MATERIAIS REGIONAIS – NE BRASIL
Frizzo, S. 708

BIOGEOQUÍMICA APLICADA À PROSPECÇÃO DE OURO NA SEQÜÊNCIA VULCANO – SEDIMENTAR DE PALMA, RIO GRANDE DO SUL
Dalmina, L.B.; Pulz, G.M.; Renner, L.C.; Strim, J. & Santos, A.F. 711

PROJETO GIS BRASIL AO MILIONÉSIMO – CONSISTÊNCIA DE DADOS GEOQUÍMICOS NO SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL
Silva, V.R.; Oliveira, J.E.; Grazia, C.A.; Kirchner, C.A.; Macambira, E.M.B. & Romanini, S.J. 713

PROGRAMA CARTAS GEOQUÍMICAS AO MILIONÉSIMO – AVALIAÇÃO DOS DADOS GEOQUÍMICOS DA FOLHA ARACAJÚ (SC-24)
Oliveira, J.E. & Silva, V.R. 714

SEÇÃO IX - II SIMPÓSIO MAGMATISMO, EVOLUÇÃO CRUSTAL E METALOGÊNESE DA PROVÍNCIA CARAJÁS E PROVÍNCIAS ADJACENTES

ANFIBÓLIOS CÁLCICOS DOS DEPÓSITOS DE CU-AU DE GAMELEIRA, SALOBO E IGARAPÉ BAHIA, CARAJÁS, PARÁ: MINERAIS METAMÓRFICOS OU HIDROTERMAIS?
Gomes, C.H. & Lindenmayer, Z.G. 719

ALTERAÇÃO HIDROTERMAL NO DEPÓSITO DE CU-AU DO SALOBO, SERRA DOS CARAJÁS: FERRIFICAÇÃO
Lindenmayer, Z.G. 721

IDADES MODELO SM-ND DE COMPLEXOS METAMÓRFICOS E GRANITÓIDES DO CINTURÃO JARI: IMPLICAÇÕES PARA A EVOLUÇÃO ARQUEANA/PALEPROTEROZÓICA DO SUDESTE DO ESCUDO DAS GUIANAS
Rosa-Costa, L.T. & Lafon, J.M. 724

QUÍMICA MINERAL DA MICA DIOCTAÉDRICA DE ROCHAS GRANÍTICAS E GREISENS DA SUÍTE INTRUSIVA VELHO GUILHERME, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DO SUL DO PARÁ
Fernandes, C.M.D.; Teixeira, N.P. ; Pinho, S.C.C; Cruz, V.L.C. & Paiva, A.L. 727

TRAJETÓRIA PRESSÃO-TEMPERATURA-TEMPO (P-T-T) DO SISTEMA HIDROTERMAL DO DEPÓSITO DE CU-AU DE GAMELEIRA, CARAJÁS, PARÁ
Galli, C.P. & Lindenmayer, Z.G. 729

ESTUDO DA INTERAÇÃO FLUIDO ROCHA NO DEPÓSITO DE CU-AU DE GAMELEIRA, SERRA DOS CARAJÁS
Fleck, A. & Lindenmayer, Z.G. 732

GEOQUÍMICA DOS PÓRFIROS GRANÍTICOS COM TOPÁZIO DO MORRO BOM FUTURO, MINA BOM FUTURO, RONDÔNIA
Leite Júnior, W.B.; Payolla, B.L.; Oliveira, L.R.; Muzzolon, R. & Bettencourt, J.S. 734

GEOCHEMISTRY AND PETROGENESIS OF THE PALEOPROTEROZOIC, A-TYPE GRANITES OF THE ARCHEAN CARAJÁS PROVINCE, AMAZONIAN CRATON
Dall'Agnol, R.; Teixeira, N.P.; Rämö, O.R.; Moura, C.A.V.; Macambira, M.J.B. & Bettencourt, J.S. 737

ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS DO MACIÇO SARARÉ, SW DO CRÁTON AMAZÔNICO
Ruiz, L.M.B.A.; Godoy, A.M.; Souza, M.Z.A.; Ruiz, A.S.,; Matos, J.B. 738

GEOQUÍMICA DAS ROCHAS METAVULCÂNICAS E INTRUSIVAS MÁFICAS DO DEPÓSITO GAMELEIRA, PROVÍNCIA DE CARAJÁS (PA)
Galarza, M.A.. & Macambira, M.J.B. 741

ISÓTOPOS DE PB E ORIGEM DO OURO E ROCHAS DO TERRENO GRANITO–GREENSTONE DA SERRA DO INAJÁ, SE DO PARÁ
Rolando, A.P.; Macambira, M.J.B.; Krimsky, R. & Angelica, R. 744

GEOCRONOLOGIA PB-PB EM MONOCRISTAIS DE ZIRCÃO E U-PB EM TITANITAS: EVOLUÇÃO TARDI-TRANSAMAZÔNICA DA REGIÃO DE OIAPOQUE (FRONTEIRA GUIANA FRANCESA – NORTE DO AMAPÁ)
Tavares, R.P.S.; Lafon, J.M.; Delor, C.; Theveniaut, H. & Krymsky, R. 746

OXYGEN ISOTOPE COMPOSITIONS OF SILICATE MINERALS ASSOCIATED WITH THE CARARA GOLD DEPOSIT, SE GUIANA SHIELD, BRAZIL
Klein, E.L. & Harris, C. 749

CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DO AMBIENTE DEPOSICIONAL DAS BIFS DA FORMAÇÃO CARAJÁS, ESTADO DO PARÁ
Macambira, J.B.; Schrank, A. 751

GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO FERRÍFERA BANDADA E DAS PIROCLÁSTICAS DE SÃO MARTIM – SE DO PARÁ
Bender. K.M.; Althoff, F.J.; Lindenmayer, Z.G.; Osborne, G.A. 754

A-TYPE GNEISSES AND FOLIATED GRANITES OF THE CENTRAL GUYANA BELT, NORTH AMAZONIAN CRATON: GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC CHARACTERIZATION AND TECTONIC SIGNIFICANCE
Fraga, L.M.; Dall'Agnol, R.; Macambira, M.J.B. & Costa, J.B.S. 757

ASPECTOS GEOQUÍMICOS E GEOCRONOLÓGICOS DO GRANITO BENEDITA, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DO SUL DO PARÁ
Teixeira, N.P.; Bettencourt, J.S.; Moura, C.A.V.; Carlos Marcello Dias Fernandes, C.M.D.; Pinho, S.C.C.; Cruz, V.L.; Paiva Júnior, A.L. 760

BALANÇO GEOQUÍMICO DE MASSA DOS PROCESSOS DE GREISENIZAÇÃO ASSOCIADOS AO GRANITO ÁGUA BOA, MINA PITINGA (AM)
Borges, R.M.K. & Dall'Agnol, R. 762

FORMAÇÕES MANGANESÍFEAS DA SEQÜÊNCIA VULCANO – SEDIMENTAR PALEOPROTEROZÓICA ÁGUA-SUJA, REGIÃO DE NATIVIDADE – TO
Sousa, W.S.P. & Kotschoubey, B. 765

OS SULFETOS SEDIMENTARES DE SÃO MARTIM, SW DO CINTURÃO ARAGUAIA: ROCHAS HOSPEDEIRAS E COMPOSIÇÕES MINERALÓGICA E QUÍMICA DO MINÉRIO
Neves, M.P.; Villas, R.N.; Kotschoubey, B.; Lima, A.P.; Costa, U.A.P. & Osborne, G. 767

QUÍMICA MINERAL DA CLORITA DE GRANITOS E GREISENS DO MACIÇO ANTÔNIO VICENTE, SUÍTE INTRUSIVA VELHO GUILHERME, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DO SUL DO PARÁ
Teixeira, N.P.; Bettencourt, J.S.; Fernandes, C.M.D.; Pinho, S.C.C.; Cruz, V.L.; Paiva Júnior, A.L. 770

QUÍMICA MINERAL DE ANFIBÓLIO E BIOTITA DO MACIÇO GRANÍTICO ANTÔNIO VICENTE
Teixeira, N.P.; Bettencourt, J.S. ; Fernandes, C.M.D. ; Pinho, S.C.C.; Cruz, V.L. & Paiva Júnior, A.L. 773

ASPECTOS GEOLÓGICOS E LITOQUÍMICOS DOS GRANITÓIDES CÁLCIO-ALCALINOS PALEOPROTEROZÓICOS DO SUDESTE DE RORAIMA
Almeida, M.E., & Macambira, M.J.B. 775

CORPO ANDESÍTICO NEOPROTEROZÓICO INTRUSIVO NO GRUPO NATIVIDADE: INDÍCIO DE MAGMATISMO BRASILIANO NO EXTREMO NORTE DA ZONA EXTERNA DA FAIXA BRASÍLIA – REGIÃO DE NATIVIDADE, SUDESTE DO ESTADO DO TOCANTINS
Silva, W.L.; Kotschoubey, B.; Lafon, J.M.; Galarza, M.A. 779

GEOQUÍMICA DOS GRANITÓIDES DA REGIÃO A LESTE DE CANAÃ DOS CARAJÁS
Gomes, A.C.B. & Dall'Agnol, R. 781

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção I
Geoquímica na Gestão Ambiental

GEOQUÍMICA: UMA FERRAMENTA HOLÍSTICA OU ULTRA-ESPECIALIZADA? QUAIS FORAM AS LIÇÕES APRENDIDAS NAS ÚLTIMAS DÉCADAS?

Mello, C.S.B.[1]

[1]Fundação Padre Leonel França (FPLF/PUC) a serviço da GEO/CENPES/PETROBRAS S.A.
Rio de Janeiro-RJ. carlosbandeira@cenpes.petrobras.com.br

ABSTRACT

Specialization in geochemistry was the result of years of technological evolution and the need to give good answers of the behavior of chemical elements and substances from the Earth. On the other hand specialization creates a gap between several geochemistry branches and other sciences. The growth of environmental sciences at the end of the last century showed that most solutions in geochemistry are not necessarily related to specialization but to a holistic reality of the present century. This paper suggests a new approach where geochemistry would be more integrated to other sciences.

INTRODUÇÃO

A geoquímica, por envolver estudos de elementos e substâncias químicas em concentrações extremamente baixas, tem se mostrado uma ferramenta muito refinada nas geociências. Englobando desde estudos litológicos, em micro e macro escalas, prospecção de jazidas minerais bem como gestão ambiental. Neste contexto abrange um universo que inclui os compostos orgânicos e inorgânicos presentes na litosfera, na hidrosfera e na atmosfera. A necessidade de aprofundamento dos conhecimentos, à semelhança do que ocorre em outras ciências, tem impelido os geoquímicos a trabalharem em ramos ultra especializados. Como conseqüência disso, não raro, os estudos efetuados chegam a conclusões muito focadas que, não raramente, refletem apenas modos isolados de trabalho. Nestas condições, os produtos finais, advindos muitas vezes de anos de pesquisas, limitam-se a um universo formado por uns poucos cientistas afetos às especialidades em questão. Deste modo, resultam numa divulgação compartimentada com pouco ou nenhum proveito por parte de outros cientistas cujos estudos seriam grandemente aprofundados se dispusessem de resultados geoquímicos. Felizmente, esta realidade, embora lentamente, começa a ser mudada no presente milênio.

O crescimento da importância das ciências ambientais, por sua complexidade e respectivas implicações multidisciplinares, tem levado muitos cientistas de diferentes áreas a partilharem suas experiências, abrindo novos horizontes principalmente àqueles que têm um enfoque holístico dos acontecimentos. Os resultados deste paradigma holístico tem sido extremamente positivos e indicam um caminho novo onde se considera a integração e a correlação entre os diversos ramos das ciências em que se pondera não apenas os universos restritos das classificações teóricas mas os aspectos interconectados e relacionados tal como ocorrem na natureza. Já se observa em centros de excelências e em universidades que desenvolvem tecnologia de ponta, um enfoque mais amplo que abrange desde as ferramentas de inteligência artificial até a integração entre as geociências e as ciências humanas, a exemplo do que fizeram outros colegas como Carvalho (1997), em relação à geografia, baseado em alertas emitidos por Friedrich Ratzel ainda no século XIX.

Este trabalho visa efetuar uma análise crítica dos acontecimentos das décadas que precederam o último milênio, e conduzir a uma reflexão sobre os possíveis caminhos a serem seguidos pela geoquímica. Continuaremos nos aprofundando em campos cada vez mais restritos e ortodoxos ou trilharemos um horizonte partilhado com outras ciências de forma holística? Onde ficam os limites das especialidades? Eles realmente são claros ou seus limites são difusos e coexistentes?

INTEGRAÇÃO ENTRE AS ESPECIALIDADES

Geoquímica Orgânica & Inorgânica

A geoquímica orgânica é definida por Mueller (1972) como um ramo da geociências que trata do estudo sistemático dos complexos de carbono do interior da crosta terrestre ou carbosfera. Num contexto mais amplo, a geoquímica orgânica estende-se também à ambiência superficial, sendo, neste caso, denominada de geoquímica de superfície, cuja principal finalidade é a detecção e avaliação de áreas potencialmente favoráveis às micros exsudações de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Sua principal ferramenta são os teores e as inter-relações entre os diferentes hidrocarbonetos. Não obstante, além do enfoque voltado para os hidrocarbonetos, a estreita correlação entre estes e os elementos químicos/substâncias há muito vem sendo abordada, até de forma insistente, por cientistas canadenses e russos. Recentemente em Vancouver, Canadá, os geoquímicos Sikka e Shives (2001) mostraram que em torno dos campos petrolíferos costumam ocorrer halos de dispersão de Rn, U, Th, I, Br, Cl, Co, Mn, Ni, Pb, As, Zn, Cu, V, Mo, Ti e Ga, além de zonas de colônias de micróbios bem como litologias com predomínios de minerais magnéticos. Na região ocidental da Sibéria (Alekseec *et al.*, 1996) foram descobertos campos petrolíferos baseados nos zoneamento dos elementos As, Se, Sn, Sb e, em menor grau, de Cd, Bi e Ti. O número de compostos formados entre o carbono e os metais é tão grande que originou um grupo químico denominado organometálicos (Tissot, 1978). Para Odum (1983), tal associação está diretamente ligada ao processo de quelatização, no qual o íon metálico é segurado por "pinças de caranguejo" mediante pares de ligações covalentes e iônicas entre

moléculas de glicinas (aminoácido). Bons exemplos destas combinações ocorrem com os elementos de terras raras leves e o manganês (Marks & Ernst, 1982, Trimble & Ehrlich, 1964). De acordo com Moeller & Vicentini (1965),,Cantrel & Byrne (1987) os elementos de terras raras leves podem formar complexos tanto inorgânicos (F^{-1}, Cl^{-1}, Br^{-1}, I^{-1}, NO_3, P_2O_7, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}) como orgânicos ($C_2H_3O_2$, $HOCH_2COO$, EDTA, NTA, â-dicetona, PDC). É provável que estejamos chegando a um tempo de maior aproximação entre geoquímicos orgânicos e inorgânicos com ganhos para as descobertas tanto de campos petrolíferos como de jazidas minerais.

BTEX *versus* terras raras / Mn / bactérias

A existência do relacionamento entre BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno), terras-raras leves e manganês foi estudado numa contaminação de lençol freático por gasolina no Grupo Barreiras, em S. Gonçalo-RJ (Bandeira de Mello, 2001). O processo de integração entre estas variáveis ocorreu devido à desestabilização provocada pela entrada da pluma de contaminação num meio em equilíbrio de Eh e pH, provavelmente sob auxílio de bactérias aeróbicas e anaeróbicas. De acordo com Borden (1986), uma pluma tende a possuir um núcleo muito redutor enquanto a porção periférica é mais oxidada. Deste modo, teoricamente, o núcleo da pluma teria o poder de dissociar minerais oxidados enquanto a parte periférica atacaria os minerais formados em ambientes redutores, a exemplo dos sulfetos e afins. Quando o processo de migração de contaminante orgânico em lençol freático dura muitos anos, desenvolve-se uma seqüência de zonas com potencial redox crescente, seguindo a linha de fluxo hidrodinâmico da pluma (Carey *et al.*, 2001). O real entendimento dos fenômenos envolvidos relaciona-se, portanto, com outras especialidades nas quais estão incluídos, além dos geoquímicos, hidrólogos, químicos de petróleo e inorgânicos, bem como microbiólogos.

METALOENZIMAS & TEORES DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM VEGETAIS

De acordo com Salisbury & Ross (1991) e Peres (2002), os metais divalentes tais como o Fe, Mn, Zn, Cu e Mo, associam-se às proteínas para formar as enzimas. Os citados elementos são considerados essenciais para os vegetais e classificados como micronutrientes. Segundo Holm (1996), das 4048 estruturas cristalinas de proteínas, catalogadas até o ano de 1995, cerca de 52%, ou seja, 2123 contém metais em suas estruturas. Os teores médios destes micronutrientes medidos na porção seca do vegetal são: Fe (100 ppm), Mn (50 ppm), Zn (20 ppm), Cu (6 ppm) e Mo (0,1 ppm). Deste modo, o aspecto do vegetal, seja pela robustez seja pelo raquitismo, deverá estar refletindo escassez ou abundância dos aludidos elementos. A geoquímica de vegetais ou biogeoquímica foi muito empregada no passado e hoje está em desuso pela natureza relativamente complexa da seleção do vegetal mais adequado bem como o melhor local de coleta. Os vegetais, por meio de seu sistema radicular, têm propriedades de penetrar em camadas espessas de solos em buscas de soluções nutritivas para seu sustento Glória, (2002), Cunha, (1983). Dentre os diversos casos de utilização dos vegetais na prospecção geoquímica cita-se a jazida de zinco da Fazenda Barra, situada no Grupo Ilhas, no Alto de Aporá, que divide as bacias de Recôncavo e Tucano. Foram empregados vegetais de grande porte a saber: ouricuri (*Syagrus coronata*) e sucupira (*Bowdichia sp.*), (Bandeira de Mello, 1987). Se os vegetais podem ser empregados para indicar áreas mineralizadas devido a teores anomalamente elevados, não poderiam também servir para indicar áreas de aqüíferos antropicamente contaminados por metais? Certamente os botânicos devem valer-se deste processo. Até que ponto nós, como geólogos e geoquímicos, temos trabalhado junto aos botânicos e obtido deles informações importantes que nos são limitadas pela própria especialidade? Os fenômenos envolvidos na geoquímica em geral não seriam mais bem compreendidos se houvesse a integração dos geólogos também com os bioquímicos e os pedólogos?

GEOLOGIA *VERSUS* MEDICINA - GEOMEDICINA

Um novo ramo da geoquímica ou da medicina? Os congressistas que estiveram presentes no Congresso Brasileiro de Geologia em João Pessoa foram fortemente impactados com o lançamento do novo ramo da geologia no Brasil, a saber: a Geomedicina. Bem verdade que nossos livros de geologia e mineração abordam desde muito as conseqüências do amianto provocando a asbestose, e da sílica causando a silicose, bem como do perigo representado pelo metano presente em minas de carvão. Não obstante, o que provavelmente nem todos os presentes ao evento estivessem bem a par era para o fato do excesso de flúor ser responsável por deformidades ósseas detectadas com relativa freqüência em Santa Catarina, devido aos depósitos de fluorita (Licht, 2000); ou ainda, a respeito dos excessos de arsênio e fenóis existentes em águas subterrâneas de minas de carvão (Bandeira de Mello, 1976), bem como dos teores de molibdênio e urânio encontrados no planalto de Poços de Caldas (Cunha *et al.*, 1997) com grandes chances de causar sérias doenças que vão desde o câncer a molibdose. Os profissionais de medicina vêm trabalhando junto com geocientistas na busca por soluções cujos processos de aprendizado recíproco ocorre em equipe. Hoje, a nosso ver, a tendência é o da associação entre cientistas visando um processo integrado de conhecimentos. O sentido deve ser mais amplo e profundo para que se tenha a percepção de todo o sistema envolvido.

CONCLUSÕES

O século XXI trouxe, junto com conquistas científicas impensadas há poucas décadas atrás, novos caminhos ao homem devido à necessidade de soluções rápidas e ao mesmo tempo satisfatórias,

num ambiente repleto de informações advindas dos meios de comunicação que incluem a Internet. Em tais condições, a visão do conhecimento, antes alicerçada numa única ferramenta, hoje não encontra respaldo em face da velocidade de crescimento da ciência e seus sub-ramos. O paradigma holístico de enfrentamento de problemas tem sido uma solução renovadora uma vez que propicia meios adequados ao discernimento de problemáticas complexas e dos ensinamentos inabsorvíveis em condições isoladas de pensamento. Não se consegue vislumbrar mais soluções que atendam à sociedade do presente século sem uma nova visão dos problemas, antes renegados aos gabinetes fechados dos pesquisadores. O mundo científico atual, com suas interações, dinâmica de modificações dos paradigmas, reformulações de sociedades e conceitos não consegue mais admitir soluções particularizadas e destituídas de um enfoque globalizado. Embora os diferentes ramos das ciências, incluindo as especialidades no campo da geoquímica, sejam necessários para o aprofundamento de alguns problemas específicos, a integração com as demais ciências nos parece o caminho mais apropriado a uma compreensão completa dos desafios científicos já vislumbrados neste início de milênio.

BIBLIOGRAFIA

ALEKSEEV, S.G.; DUKHANIN, A.S.; VESHEV, S.A.; VOROSHILIV, N.A. 1996. Some aspects of practical use of geoelectrochemical methods of exploration for deep-seated mineralization. *J. Geochemical Explor.*, 56:79-86.

BANDEIRA DE MELLO, C.S. 1987. Utilização de fitogeoquímica na prospecção de sulfetos metálicos em áreas sob capeamento. *Geochimica Brasiliensis*, v. 1, p.139-149. São Paulo.

BANDEIRA DE MELLO, C.S. 2001. O uso de elementos farejadores e indicadores na detecção da pluma de contaminação de gasolina, na zona saturada e não saturada do lençol freático, no Grupo Barreiras, Estado do Rio de Janeiro. Niterói, .Universidade Federal Fluminense, 235p. Tese de doutorado.

BANDEIRA DE MELLO, C.S.M. 1976. *Projeto Triunfo I, II, e V. Prospecção de urânio na região de S. João do Triunfo – PR*. Empresas Nucleares Brasileiras.

BORDEN, R.1986. Transport of Dissolved Hydrocarbons Influenced by Oxygen-Limited biodegradation. 1. Theoretical Development. *Water Resources Rese.*, 22(13):1973-1982

CANTREL, K.J. & BYRNE, R. H.1987. Rare earth elements complexation by carbonates and oxalate ions. *Geoch. Cosmoch. Acta, 51, 597-606.*

CAREY, R.; GRANT, G.; PAUL, J.; MURPHY, R. & BIOREDOX, J. *A Coupled Biodegradation-Redox Model for Simulating Natural and Enhanced Bioremediation of Organic Pollutants.* Version 1.0 (Beta).

WATERLOO. 1998. www.craworld.com/BioRedox/Verification_Guide.pdf. Acesso em janeiro de 2001.

CARVALHO, M.B. 1997. *Diálogos entre as Ciências Sociais: um legado intelectual de Friedrich Ratzel (1844-1904)*. http://www.ub.es/geocrit/b3w-34.htm

CUNHA, E.G.; BANDEIRA, C.S.M. & MACHADO, G.J. 1997. The application of geochemical data to environmental concerns in the Minas Gerais State, Brazil. *International Symposium on Environmental Geochemistry*, 4. Vail, Colorado.

CUNHA, M.C.L. 1983. *O emprego da Vegetação na Prospecção Mineral. Acta Geol. Leopoldencia,* 15:133-134.

GLÓRIA, K.S. 2002. Metodologias alternativas para detecção e localização de vazamentos. *Bol. Téc. Petrobras*, 45 (2): abr./jun.http:// www.petrobras.com.br/boletim/Boletim_45_2/3.pdf.

HOLM, R.H.; KENNEPOHL, P. & SOLOMON, E.I. 1996. *Chem. Rev.*, 96, 2239p.

LICHT, O.B.A. 2000. *Geoquímica Multielementar na Gestão Ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil.* Curitiba, Universidade Federal do Paraná.

MARKS, T.J. & ERNST, R.D.1982. *Scandium, Yttrium and the Lanthanides and Actinides. Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, reactions and structures of organometallic compounds.* v.3. Pergamon Press, p. 173-270.

MOELLER, T. & VICENTINI, G. 1965. *Observations on the rare earth-LXXVII. J. Inorg. Nuc. Chem.*, 27:1477- 1482.

MUELLER, G. 1972. Organic Geochemistry. *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*, v.4A. Fairbridge, Pennsylvania, p.1295.

ODUM, E. P. 1983. *Ecologia*. Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 434p.

PERES, L.E.P. 2002. *Nutrição mineral de plantas*. Belém, UNICAMP/Escola Superior de Agricultura; Sociedade Brasileira de Fisiologia Vegetal. http:// orion.cpa.unicamp.br/sbfv/arquivos/aulas/grad02/07_nutricao_mineral/ NutricaoMineral.pdf.

PUTIKOV, O.F. & WEN, B. 2000b. Geoelectrochemistry and Stream Dispersion. In.: HALE, M. *Geochemical Remote Sensing of the Subsurface*. Handbook of Exploration Geochemistry. v.7. Amsterdam, Elsevier, 549 p.

SALISBURY, F.B. & ROSS, C.W. 1991. *Plant physiology*. Belmont, Wadsworth Publ. Co, 682 p.

SIKKA, D.B. & SHIVES, R.B.K. 2001. Mechanisms to Explain the Formation of Geochemical Anomalies Over Oilfields. *AAPG Hedberg Conference "Near Surface Hydrocarbon Migration: Mechanisms and Seepage rates"*. Vancouver, Canada.

TRIMBLE, R. & Ehrlich, H. 1968. Bacteriology of manganese nodules. Reduction of MnO_2 by two strains of nodule bacteria. *J. Appl. Microbiol.* 16:695-702.

TISSOT, B. & WELTE, D. 1978. *Organometallic Compounds. Petroleum Formation and Occurrence.* Berlin, Spring-Verlag, 529 p.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CHUVA NO LITORAL DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO

De Mello, W.Z.[1]

[1]Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense. Niterói-RJ. zamboni@geoq.uff.br

ABSTRACT

Rainwater chemistry was investigated at the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro. Precipitation samples were collect using an automatic sampler installed at the Gragoatá campus of Universidade Federal Fluminense in downtown Niterói. Samples were collected on a event basis from September 1998 to September 1999. The VWM pH was 4.8, varying from 4.1 to 6.6. Chloride and Na^+ were the most abundant ions found in rainwater due to the influence of sea-salt aerosols transported by SW, S, and SE winds. Ammonium and SO^{2-} were the third and fourth most abundant ions found in rainwater, probably as a result of emissions of SO_2 and NH_3. About 80% of total SO^{2-} was derived from oxidation of SO_2. Atmospheric deposition of total inorganic nitrogen ($NH_4^+ + NO_3^-$) and non-sea salt sulfur were respectively 7.3 kg N ha^{-1} ano^{-1} and 4.0 kg S ha^{-1} ano^{-1}.

INTRODUÇÃO

A expansão das atividades industriais, urbanização e desmatamento têm contribuído de forma significativa para a poluição da atmosfera. O uso de combustíveis fósseis (carvão mineral e derivados de petróleo), a oxidação do N_2 atmosférico pelos motores a explosão e câmaras de combustão, o desmatamento acompanhado de queima da biomassa vegetal e decomposição de matéria orgânica são fatores responsáveis pelo aumento das concentrações atmosféricas de gases solúveis, como SO_2, HNO_3 e NH_3, que alteram a composição química e condições ácido-base dos aerossóis atmosféricos, nuvens e água da chuva. A acidificação se dá através da dissociação dos ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3) em água. Por outro lado, a amônia (NH_3) ao se solubilizar em água remove íons H^+ da solução, em virtude de seu caráter básico, para formar o íon amônio (NH_4^+), promovendo aumento do pH. Porém, apesar disso, as deposições atmosféricas com elevadas concentrações de NH_4^+ constituem uma ameaça ao ecossistemas, pois o excesso deste íon torna-o disponível a ação das bactérias nitrificantes que geram dois íons H^+ a partir da oxidação do NH_4^+ ($NH_4^+ + 3/2O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$). O objetivo deste estudo foi determinar a composição química da água da chuva no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, obter indícios das principais possíveis fontes naturais e antrópicas, e comparar resultados com medidas realizadas no final da década de 80.

ÁREA DE ESTUDO

As amostras foram coletadas de setembro de 1998 a setembro de 1999, na Estação Meteorológica do Departamento de Geoquímica (Prof. Evandro B. Barbiere), localizada no Campus do Gragoatá (22°53'49"S, 43°07'51"W, altitude = 3 m) da Universidade Federal Fluminense.

MÉTODOS

A coleta de amostras de deposição úmida (chuva) e seca (partículas sedimentáveis) foi feita por meio de coletores automáticos Graseby/GMW modelo APS 78-100 (Village of Cleves, Ohio). O coletor consiste de dois compartimentos plásticos, um para coleta de deposição úmida e outro para deposição seca, equipado com um sensor que mantém um dos compartimentos fechado e outro aberto, dependendo da condição do tempo. No Parque Nacional do Itatiaia, as amostras de deposição foram recolhidas semanalmente. Em Niterói, devido à facilidade de acesso, na medida do possível, o recolhimento das amostras foram feitas após os eventos.

No laboratório, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,22 µm de diâmetro de poro. Em alíquotas não filtradas e individuais foram medidas pH, condutividade e NH_4^+. As medidas de pH e condutividade foram efetuadas em aparelhos WWW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, modelos pH330 e LF330, respectivamente. O íon NH_4^+ foi analisado por método espectrofotométrico específico (azul de indofenol) num espectrofotômetro Hitachi U-1100. Os ânions Cl^-, NO_3^-, NO_2^- e SO_4^{2-} foram analisados por cromatografia de íons (Shimadzu modelo LC-10 AD) com detetor condutimétrico. A fase móvel consiste de uma solução de ftalato de hidrogênio-potássio 1,2 mM, com um fluxo de 1,4 cm^3 min^{-1} e a temperatura de operação da coluna cromatográfica é de 40°C. Os cátions Na^+ e K^+ foram analisados por emissão de chama e Ca^{2+} e Mg^{2+} por absorção atômica, num espectrofotômetro Baird Atomic 4200.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em Niterói, de setembro de 1988 a setembro de 1999, o pH da água da chuva variou de 4,1 a 6,6, com um pH médio de 4,8 [calculado a partir da média ponderada pelo volume (MPV) de H^+]. O valor médio permanece semelhante ao observado no período 1988-99, embora o mínimo neste período tenha sido de 3,5 (de Mello, 2001). Em unidade equivalente, as médias ponderadas pelo volume apresentaram a seguinte distribuição: $Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^- > H^+ > Ca^{2+} > K^+$. Esta distribuição mostra a preponderante influência marinha na composição química da água da chuva, uma vez que os íons Cl^- e Na^+ são os mais abundantes. Nesta seqüência, os outros

dois íons que apresentam médias mais elevadas são os íons NH_4^+ e SO_4^{2-}. Embora uma parcela do SO_4^{2-} tenha também a contribuição marinha (sal marinho e oxidação do sulfeto de dimetila), atribui-se a maior parte à oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) proveniente da queima de combustíveis fósseis (na região, principalmente os derivados do petróleo) (de Mello, 2001). O NH_4^+ provém dos processos de decomposição de matéria orgânica. Algumas das fontes potenciais são as águas poluídas de alguns canais que deságuam na baía de Guanabara, o trecho noroeste da própria baía e depósitos de lixo e aterros sanitários. O Mg^{2+} provém em parte da água do mar e o restante, possivelmente, da vegetação (também queimadas). Nas regiões costeiras, o Cl^-, Na^+ e Mg^{2+} são associados principalmente às partículas grossas, isto é, partículas com diâmetro aerodinâmico superior a 2,5 µm (Mariani e de Mello, 2003). O NO_3^- deriva-se da oxidação dos óxidos de nitrogênio emitido pelos processos a combustão (principalmente veículos automotores). O H^+ resulta do equilíbrio ácido base e, neste caso (Região Metropolitana do Rio de Janeiro), principalmente do equilíbrio entre as formas iônicas derivadas do H_2SO_4, HNO_3 e NH_3 dissolvidos na água da chuva. Os íons Ca^{2+} e K^+ também têm como contribuição a água do mar, mas a maior parte tem sua origem relacionada às atividades humanas.

A Tabela 1 apresenta os resultados do aporte atmosférico, expressos em eq ha^{-1} ano^{-1} medidos no período de 1998 a 1999. Nesta mesma tabela, os resultados são comparados àqueles investigados no final da década de 80 (de Mello, 2001), embora as técnicas de coleta utilizadas tenham sido diferentes. No período 1988-89, não se dispunha de um coletor automático, mas a técnica utilizada minimizava a influência da deposição seca. Partindo-se do princípio que a maior parte do Na^+ provém da água do mar e que, portanto, é viável sua utilização como traçador da água do mar, estima-se que cerca de 81% do SO_4^{2-} da chuva de Niterói seja originário da oxidação do SO_2. Valor semelhante (82%) foi verificado por de Mello (2001) no período 1988-89 também em Niterói. Neste caso, no período 1998-99, o fluxo de SO_4^{2-} decorrente da oxidação do SO_2 (ou seja, o SO_4^{2-} não originado do sal marinho - designado excesso de SO_4^{2-} e abreviado por exc-SO_4^{2-}), em Niterói, é de 250 eq ha^{-1} ano^{-1}, ou seja, 4 kg S ha^{-1} ano^{-1}. Lara et al. (2001) verificaram fluxos médios de SO_4^{2-} (a maior parte possivelmente exc-SO_4^{2-}) na faixa de 133 a 253 eq ha^{-1} ano^{-1} e NO_3^- entre 181 e 230 eq ha^{-1} ano^{-1} em Bragança, Campinas, Piracicaba e Santa Maria, em SP, localidades na faixa de altitude de 500 a 800 m. Das quatro localidades de SP estudadas por Lara et al. (2001), Campinas é apontada como a mais industrializada, apresentando fluxos de SO_4^{2-} e NO_3^- de 230 e 253 eq ha^{-1} ano^{-1}, respectivamente. Em Niterói, o fluxo de NO_3^- no período 1998-99 foi de 164 eq ha^{-1} ano^{-1} ou 2,3 kg N ha^{-1} ano^{-1}. Entretanto, o fluxo total de N inorgânico (como NO_3^- e NH_4^+) foi de 7,3 kg N ha^{-1} ano^{-1}. A Figura 1 compara os fluxos de NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} nos períodos 1988-89 e 1998-99. Estes resultados sugerem possíveis mudanças nos aportes atmosféricos de N e S entre o final da década de 80 e a de 90.

CONCLUSÕES

Os fluxos dos principais íons presentes na água da chuva foram estudados de setembro de 1998 e setembro de 1999 na cidade de Niterói, localizada no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Os resultados mostraram a seguinte distribuição para concentrações expressas em µeq L^{-1}: $Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^- > H^+ > Ca^{2+} > K^+$. A influência marinha é preponderante, mas a influência antrópica é indicada principalmente pelas concentrações elevadas de NH_4^+ e SO_4^{2-}, principalmente. Em unidade molar o exc-SO_4^{2-} encontra-se presentes em proporções menores que o NO_3^- na água da chuva, isto é, respectivamente 123 e 164 µM, sugerindo que na RMRJ a influência das emissões de NO_x pode ser maior do que as de SO_2. A comparação entre os resultados dos fluxos de NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} no período 1988-89 (de Mello, 2001) e 1998-99 sugere a ocorrência de mudanças, possivelmente entre as emissões de NH_3 e SO_2, ao longo dos dez anos de intervalo entre os estudos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo FNMA (Proj. 1108/94), FAPERJ (E-26/150.737/99) e CNPq (521907/96-9).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DE MELLO, W.Z. 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environm. Pollution*, 114: 235-242.

DE MELLO, W.Z. & ALMEIDA, M.D. 2003. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environm. Pollution*, submetido.

MARIANI, R.L. & DE MELLO, W.Z. 2003. Water-soluble inorganic species associated with coarse and fine aerosols in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, submetido.

Tabela 1. Aporte atmosférico (eq ha^{-1} ano^{-1}) dos principais constituintes iônicos da chuva no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) nos períodos 1998-99 e 1988-89.

	H^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
RMRJ									
Niterói (1998-99)	178	474	28	256	74	358	164	308	660
Niterói (1988-89)*	189	695	123	216	335	209	175	458	739

*de Mello, 2001.

dois íons que apresentam médias mais elevadas são os íons NH_4^+ e SO_4^{2-}. Embora uma parcela do SO_4^{2-} tenha também a contribuição marinha (sal marinho e oxidação do sulfeto de dimetila), atribui-se a maior parte à oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) proveniente da queima de combustíveis fósseis (na região, principalmente os derivados do petróleo) (de Mello, 2001). O NH_4^+ provém dos processos de decomposição de matéria orgânica. Algumas das fontes potenciais são as águas poluídas de alguns canais que deságuam na baía de Guanabara, o trecho noroeste da própria baía e depósitos de lixo e aterros sanitários. O Mg^{2+} provém em parte da água do mar e o restante, possivelmente, da vegetação (também queimadas). Nas regiões costeiras, o Cl^-, Na^+ e Mg^{2+} são associados principalmente às partículas grossas, isto é, partículas com diâmetro aerodinâmico superior a 2,5 µm (Mariani e de Mello, 2003). O NO_3^- deriva-se da oxidação dos óxidos de nitrogênio emitido pelos processos a combustão (principalmente veículos automotores). O H^+ resulta do equilíbrio ácido base e, neste caso (Região Metropolitana do Rio de Janeiro), principalmente do equilíbrio entre as formas iônicas derivadas do H_2SO_4, HNO_3 e NH_3 dissolvidos na água da chuva. Os íons Ca^{2+} e K^+ também têm como contribuição a água do mar, mas a maior parte tem sua origem relacionada às atividades humanas.

A Tabela 1 apresenta os resultados do aporte atmosférico, expressos em eq ha^{-1} ano^{-1} medidos no período de 1998 a 1999. Nesta mesma tabela, os resultados são comparados àqueles investigados no final da década de 80 (de Mello, 2001), embora as técnicas de coleta utilizadas tenham sido diferentes. No período 1988-89, não se dispunha de um coletor automático, mas a técnica utilizada minimizava a influência da deposição seca. Partindo-se do princípio que a maior parte do Na^+ provém da água do mar e que, portanto, é viável sua utilização como traçador da água do mar, estima-se que cerca de 81% do SO_4^{2-} da chuva de Niterói seja originário da oxidação do SO_2. Valor semelhante (82%) foi verificado por de Mello (2001) no período 1988-89 também em Niterói. Neste caso, no período 1998-99, o fluxo de SO_4^{2-} decorrente da oxidação do SO_2 (ou seja, o SO_4^{2-} não originado do sal marinho - designado excesso de SO_4^{2-} e abreviado por exc-SO_4^{2-}), em Niterói, é de 250 eq ha^{-1} ano^{-1}, ou seja, 4 kg S ha^{-1} ano^{-1}. Lara et al. (2001) verificaram fluxos médios de SO_4^{2-} (a maior parte possivelmente exc-SO_4^{2-}) na faixa de 133 a 253 eq ha^{-1} ano^{-1} e NO_3^- entre 181 e 230 eq ha^{-1} ano^{-1} em Bragança, Campinas, Piracicaba e Santa Maria, em SP, localidades na faixa de altitude de 500 a 800 m. Das quatro localidades de SP estudadas por Lara et al. (2001), Campinas é apontada como a mais industrializada, apresentando fluxos de SO_4^{2-} e NO_3^- de 230 e 253 eq ha^{-1} ano^{-1}, respectivamente. Em Niterói, o fluxo de NO_3^- no período 1998-99 foi de 164 eq ha^{-1} ano^{-1} ou 2,3 kg N ha^{-1} ano^{-1}. Entretanto, o fluxo total de N inorgânico (como NO_3^- e NH_4^+) foi de 7,3 kg N ha^{-1} ano^{-1}. A Figura 1 compara os fluxos de NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} nos períodos 1988-89 e 1998-99. Estes resultados sugerem possíveis mudanças nos aportes atmosféricos de N e S entre o final da década de 80 e a de 90.

CONCLUSÕES

Os fluxos dos principais íons presentes na água da chuva foram estudados de setembro de 1998 e setembro de 1999 na cidade de Niterói, localizada no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Os resultados mostraram a seguinte distribuição para concentrações expressas em µeq L^{-1}: $Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^- > H^+ > Ca^{2+} > K^+$. A influência marinha é preponderante, mas a influência antrópica é indicada principalmente pelas concentrações elevadas de NH_4^+ e SO_4^{2-}, principalmente. Em unidade molar o exc-SO_4^{2-} encontra-se presentes em proporções menores que o NO_3^- na água da chuva, isto é, respectivamente 123 e 164 µM, sugerindo que na RMRJ a influência das emissões de NO_x pode ser maior do que as de SO_2. A comparação entre os resultados dos fluxos de NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} no período 1988-89 (de Mello, 2001) e 1998-99 sugere a ocorrência de mudanças, possivelmente entre as emissões de NH_3 e SO_2, ao longo dos dez anos de intervalo entre os estudos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo FNMA (Proj. 1108/94), FAPERJ (E-26/150.737/99) e CNPq (521907/96-9).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DE MELLO, W.Z. 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environm. Pollution*, 114: 235-242.

DE MELLO, W.Z. & ALMEIDA, M.D. 2003. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environm. Pollution*, submetido.

MARIANI, R.L. & DE MELLO, W.Z. 2003. Water-soluble inorganic species associated with coarse and fine aerosols in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, submetido.

Tabela 1. Aporte atmosférico (eq ha^{-1} ano^{-1}) dos principais constituintes iônicos da chuva no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) nos períodos 1998-99 e 1988-89.

	H^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
RMRJ									
Niterói (1998-99)	178	474	28	256	74	358	164	308	660
Niterói (1988-89)*	189	695	123	216	335	209	175	458	739

*de Mello, 2001.

dois íons que apresentam médias mais elevadas são os íons NH_4^+ e SO_4^{2-}. Embora uma parcela do SO_4^{2-} tenha também a contribuição marinha (sal marinho e oxidação do sulfeto de dimetila), atribui-se a maior parte à oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) proveniente da queima de combustíveis fósseis (na região, principalmente os derivados do petróleo) (de Mello, 2001). O NH_4^+ provém dos processos de decomposição de matéria orgânica. Algumas das fontes potenciais são as águas poluídas de alguns canais que deságuam na baía de Guanabara, o trecho noroeste da própria baía e depósitos de lixo e aterros sanitários. O Mg^{2+} provém em parte da água do mar e o restante, possivelmente, da vegetação (também queimadas). Nas regiões costeiras, o Cl^-, Na^+ e Mg^{2+} são associados principalmente às partículas grossas, isto é, partículas com diâmetro aerodinâmico superior a 2,5 µm (Mariani e de Mello, 2003). O NO_3^- deriva-se da oxidação dos óxidos de nitrogênio emitido pelos processos a combustão (principalmente veículos automotores). O H^+ resulta do equilíbrio ácido base e, neste caso (Região Metropolitana do Rio de Janeiro), principalmente do equilíbrio entre as formas iônicas derivadas do H_2SO_4, HNO_3 e NH_3 dissolvidos na água da chuva. Os íons Ca^{2+} e K^+ também têm como contribuição a água do mar, mas a maior parte tem sua origem relacionada às atividades humanas.

A Tabela 1 apresenta os resultados do aporte atmosférico, expressos em eq ha^{-1} ano^{-1} medidos no período de 1998 a 1999. Nesta mesma tabela, os resultados são comparados àqueles investigados no final da década de 80 (de Mello, 2001), embora as técnicas de coleta utilizadas tenham sido diferentes. No período 1988-89, não se dispunha de um coletor automático, mas a técnica utilizada minimizava a influência da deposição seca. Partindo-se do princípio que a maior parte do Na^+ provém da água do mar e que, portanto, é viável sua utilização como traçador da água do mar, estima-se que cerca de 81% do SO_4^{2-} da chuva de Niterói seja originário da oxidação do SO_2. Valor semelhante (82%) foi verificado por de Mello (2001) no período 1988-89 também em Niterói. Neste caso, no período 1998-99, o fluxo de SO_4^{2-} decorrente da oxidação do SO_2 (ou seja, o SO_4^{2-} não originado do sal marinho - designado excesso de SO_4^{2-} e abreviado por exc-SO_4^{2-}), em Niterói, é de 250 eq ha^{-1} ano^{-1}, ou seja, 4 kg S ha^{-1} ano^{-1}. Lara et al. (2001) verificaram fluxos médios de SO_4^{2-} (a maior parte possivelmente exc-SO_4^{2-}) na faixa de 133 a 253 eq ha^{-1} ano^{-1} e NO_3^- entre 181 e 230 eq ha^{-1} ano^{-1} em Bragança, Campinas, Piracicaba e Santa Maria, em SP, localidades na faixa de altitude de 500 a 800 m. Das quatro localidades de SP estudadas por Lara et al. (2001), Campinas é apontada como a mais industrializada, apresentando fluxos de SO_4^{2-} e NO_3^- de 230 e 253 eq ha^{-1} ano^{-1}, respectivamente. Em Niterói, o fluxo de NO_3^- no período 1998-99 foi de 164 eq ha^{-1} ano^{-1} ou 2,3 kg N ha^{-1} ano^{-1}. Entretanto, o fluxo total de N inorgânico (como NO_3^- e NH_4^+) foi de 7,3 kg N ha^{-1} ano^{-1}. A Figura 1 compara os fluxos de NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} nos períodos 1988-89 e 1998-99. Estes resultados sugerem possíveis mudanças nos aportes atmosféricos de N e S entre o final da década de 80 e a de 90.

CONCLUSÕES

Os fluxos dos principais íons presentes na água da chuva foram estudados de setembro de 1998 e setembro de 1999 na cidade de Niterói, localizada no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Os resultados mostraram a seguinte distribuição para concentrações expressas em µeq L^{-1}: $Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^- > H^+ > Ca^{2+} > K^+$. A influência marinha é preponderante, mas a influência antrópica é indicada principalmente pelas concentrações elevadas de NH_4^+ e SO_4^{2-}, principalmente. Em unidade molar o exc-SO_4^{2-} encontra-se presentes em proporções menores que o NO_3^- na água da chuva, isto é, respectivamente 123 e 164 µM, sugerindo que na RMRJ a influência das emissões de NO_x pode ser maior do que as de SO_2. A comparação entre os resultados dos fluxos de NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} no período 1988-89 (de Mello, 2001) e 1998-99 sugere a ocorrência de mudanças, possivelmente entre as emissões de NH_3 e SO_2, ao longo dos dez anos de intervalo entre os estudos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo FNMA (Proj. 1108/94), FAPERJ (E-26/150.737/99) e CNPq (521907/96-9).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DE MELLO, W.Z. 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environm. Pollution*, 114: 235-242.

DE MELLO, W.Z. & ALMEIDA, M.D. 2003. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environm. Pollution*, submetido.

MARIANI, R.L. & DE MELLO, W.Z. 2003. Water-soluble inorganic species associated with coarse and fine aerosols in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, submetido.

Tabela 1. Aporte atmosférico (eq ha^{-1} ano^{-1}) dos principais constituintes iônicos da chuva no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) nos períodos 1998-99 e 1988-89.

	H^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
RMRJ									
Niterói (1998-99)	178	474	28	256	74	358	164	308	660
Niterói (1988-89)*	189	695	123	216	335	209	175	458	739

*de Mello, 2001.

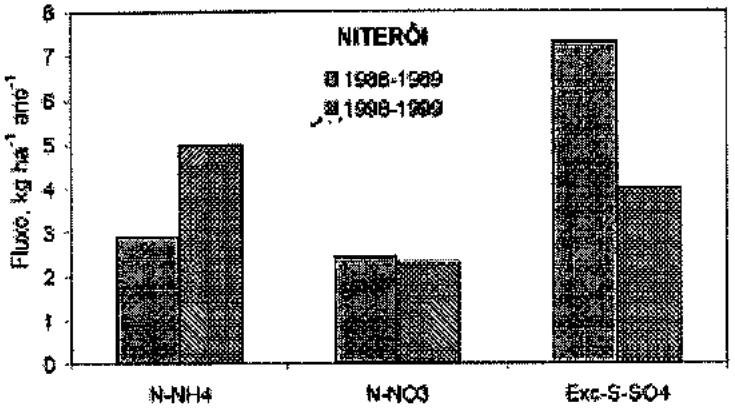


Figura 1. Aporte atmosférico de NH_4^+ e NO_3^- (em massa de N) e SO_4^{2-} (em massa de S) em Niterói no período 1988-89 (de Mello, 2001) e 1998-99.

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE CHUMBO EM SOLOS SUPERFICIAIS, MINERAIS E REJEITOS DE MINÉRIO DO MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS (PR-BRASIL)

Bosso, S.T.[1] & Enzweiler, J.[1]

[1]Departamento de Geologia e Recursos Naturais, Instituto de Geociências (UNICAMP).
bosso@ige.unicamp.br, jacinta@ige.unicamp.br

ABSTRACT

During decades, lead mining and smelting activities in the eastern part of Parana state, Brazil, generated wastes and tailings which are up to now disposed near to the old plant and neighbor villages. Previous studies of other authors revealed that part of villagers have concentrations of lead, in blood, higher than normal and the results can clearly attributed to the exposure to the high levels of lead in the environment. Some suggestions were made regarding the contamination routes, it could not clearly stated. To clarify this point, bioavailalbity experiments on surface soils, minerals and mine tailings were conducted. The first results, using conditions which simulate human gastric juice, showed that most lead can be dissolved from surface soils, and solid wastes, while low dissolution was found for typical lead minerals.

INTRODUÇÃO

O município de Adrianópolis está inserido na bacia do rio Ribeira de Iguape (Figura 1), e localiza-se a leste do estado do Paraná, na divisa com o estado de São Paulo. Esse município foi, no passado, grande produtor de chumbo, zinco e prata. Em função da grande quantidade de minas presentes na localidade, foi instalada na década de 50, a empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda (Figura 2). Este complexo industrial foi projetado para a lavra, o beneficiamento e a produção de ligas de chumbo.

Durante décadas, os rejeitos sólidos da mineração e do beneficiamento foram empilhados a céu aberto, ao redor da planta industrial e próximos aos cursos d'água, e aliado com a ação do intemperismo, focos de contaminação por chumbo em água são caracterizados em estudos desde a década de 80 (e.g. CETESB 1988).

As emissões atmosféricas da planta metalúrgica, os níveis elevados de mineralização de chumbo e o arraste físico de material fino das pilhas de rejeito contribuíram também para a contaminação dos solos e da população que vive nas vizinhanças. Dados recentes obtidos por Paoliello *et al.* (2002) e Cunha (2003), apontam para teores elevados de chumbo no sangue das crianças (> 10 µg dl^{-1}), em idade escolar, que vivem na região onde houve a mineração e o refino do chumbo. Nos adultos, foram encontrado níveis de até 48 µg dl^{-1} (Paoliello *et al.* 2003). Cunha (2003) também reporta concentrações elevadas de chumbo nos solos, chegando a 900 mg kg^{-1}.

Devido à exposição humana e ambiental ao chumbo, se faz necessária uma pesquisa para identificar as vias de contaminação da população. Deve ser ressaltado que a especiação de um metal (sua forma química, valência e estado físico), mais que a sua concentração total, deve ser considerada para avaliar sua toxicidade. Alguns estudos discutem técnicas modernas para se determinar a espécie química de contaminantes em solos (Manceau *et al.*, 1996, Brown *et al.*,1999; Ostregreen *et al.*, 1999).

Para avaliação da disponibilidade do chumbo nas amostras deste trabalho, foram considerados métodos de simulação *in vitro*, conforme propõem Hamel *et al.* (1998) e Oomen *et al.* (2002), nos quais são simuladas as condições metabólicas do trato gastrointestinal humano. O objetivo do presente estudo é avaliar a solubilidade do chumbo em amostras de solo superficial, minerais e rejeitos de minério da área considerada.

MÉTODOS

Na etapa de coleta de amostras, foram selecionadas as porções mais superficiais do solo, ou seja, as frações que estão mais sujeitas a serem movimentadas, suspensas e arrastadas, seja pelos ventos ou pela movimentação humana e veicular. Nas pilhas de rejeito do beneficiamento, e da escória da pirometalurgia, foram coletadas amostras compostas de pontos diferentes de uma mesma pilha. Foi coletada também uma amostra de sedimento de uma área alagadiça (wetland) próxima a uma pilha de rejeito na Vila Mota (Adrianópolis-PR). As frações mais grosseiras (> 62 μ) foram moídas para serem analisadas.

As frações de solo, sedimento e rejeitos da mineração foram analisadas por fluorescência de raios X para a determinação da concentração total de chumbo. Foi utilizada a difratometria de raios X (DRX) para determinação das fases minerais presentes. Foram feitas também algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura acoplada com um espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS).

O método de avaliação da biodisponibilidade utilizado, proposto por Hamel *et al.* (1998), consiste em determinar a quantidade de chumbo que é solubilizada quando o solo está em contato com soluções ácidas orgânicas. 1 g de amostra moída foi adicionada a 100 ml de solução 0,4 M de glicina. Essa solução foi acidificada até pH 1,5 com HCl. A mistura foi acondicionada em frascos de Teflon, vedadas e colocadas sob agitação constante, durante 1 h, em banho termostatizado, a 37°C. As fases foram separadas por filtração, em membranas de 0,45 μ, e a fase líquida foi analisada por espectrometria de absorção atômica. Foi utilizada uma amostra de referência para a comparação dos resultados.

RESULTADOS

Nas amostras coletadas, a fração granulométrica predominante foi de partículas mais grossas que 62 μm (cerca de 75% em média). Na amostra de escória da pirometalurgia, a fração fina correspondeu a 1,2% do total amostrado (3,5 kg).

A concentração total de chumbo nas amostras coletadas encontra-se na tabela 1. Os resultados mostram que o solo é contaminado. Verificou-se grande quantidade de chumbo nas amostras das pilhas de rejeito, e quantidades razoáveis de chumbo no solo.

Observa-se, nos resultados, maior concentração de chumbo na fração mais fina do solo, o que aumenta o risco de contaminação, uma vez que é a fração mais facilmente suspensa e disponível para contaminação, seja pelas vias respiratórias ou via ingestão. A amostra de rejeito da Vila Mota também apresentou 624 mg kg^{-1} de Cd e 1070 mg kg^{-1} de As, na amostra de rejeito da Mina do Rocha também foi encontrado 1880 mg kg^{-1} de As.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que partículas de minerais de minério estão dispersas nos solos. Nas pilhas de rejeito, o chumbo encontra-se incrustado em matrizes silicáticas. Não foi possível ver incrustações nas partículas de solo.

A DRX do solo mostrou predomínio de quartzo, feldspatos e argilominerais (saponita-montmorillonita). Nas pilhas de rejeito há predominância de quartzo e micas, além de PbO e barita.

Nos ensaios de biodisponibilidade, verificou-se alta solubilidade do chumbo nos solos e principalmente nos rejeitos de minério analisados nessa primeira etapa (Figura 3 e Tabela 2).

O resultado de solubilização do chumbo, para a amostra de referência utilizada, compara-se ao resultado apresentado por Hamel *et al.* (1998). Novas etapas serão feitas e algumas mudanças no método serão avaliadas. Soluções de pepsina, conforme propõem Oomen *et al.* (2002), também serão avaliadas. As amostras utilizadas nesses experimentos correspondem à fração grossa, devido a pouca quantidade de material fino.

CONCLUSÕES

Com os primeiros resultados obtidos, podemos concluir que o chumbo nos solos e rejeitos é significativamente solúvel no teste de biodisponibilidade realizado, indicando que caso o solo seja ingerido, poderia ocorrer absorção. Outras amostras e testes deverão ser efetuados para complementar os resultados apresentados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROWN, G.E.; FOSTER, A.L.; OSTERGREN, J.D. 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. National Acad. Science*, 96: 3388-3395

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1988. *Iguape-Cananéia/ Vale do Ribeira: caracterização ecológica e avaliação toxicológica da população da bacia*. São Paulo, CETESB, 108p.

CUNHA, F.G. 2003. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná. Campinas, UNICAMP/Instituto de Geociências, Tese de Doutorado, 120p.

HAMEL, S.C.; BUCKLEY, B.; LIOY, P.J. 1998. Bioaccessibility of metals in soil for different liquid to solid ratios in synthetic fluid. Environm. Sci. Technol., 32: 358-362

MANCEAU, A.; BOISSET, M.C.; SARRET, G.; HAZEMANN, R.L.; MENCH, M.; CAMBIER, P. & PROST R. 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1540-1552.

OOMEN, G.A.; HACK, A.; MINEKUS, M.; ZEIJDNER, E.; CORNELIS, C.; SCHOETERS, G.; VERSTRAETE, W.; VAN DE WIELE, T.; WRAGG, J.; ROMPELBERG, C.J.M.; SIPS, A &; VAN WIJNEN, J.H. 2002. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3326-3334.

OSTERGREN, J.D.; BROWN, G.E.; PARKS, G.A. & TINGLE, T.N. 1999. Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from Leadville, CO *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1627-1636

PAOLIELLO, M.M.B.; DE CAPITANI, E.M.; DA CUNHA, F.G.A.; MATSUO, T.; CARVALHO, M.D.; SAKUMA, A.; FIGUEIREDO, B.R. 2002. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. *Environ. Rese.* 88 (2): 120-128

PAOLIELLO, M.M.B.; DE CAPITANI, E.M.; DA CUNHA, F.G.A.; MATSUO, T.; CARVALHO, M.D.; SAKUMA, A. & FIGUEIREDO, B.R. 2003. Determinants of blood levels in an adult population from a mining area in Brazil. *Journal de Physique IV. International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 12. Proceedings, I: 127-130.

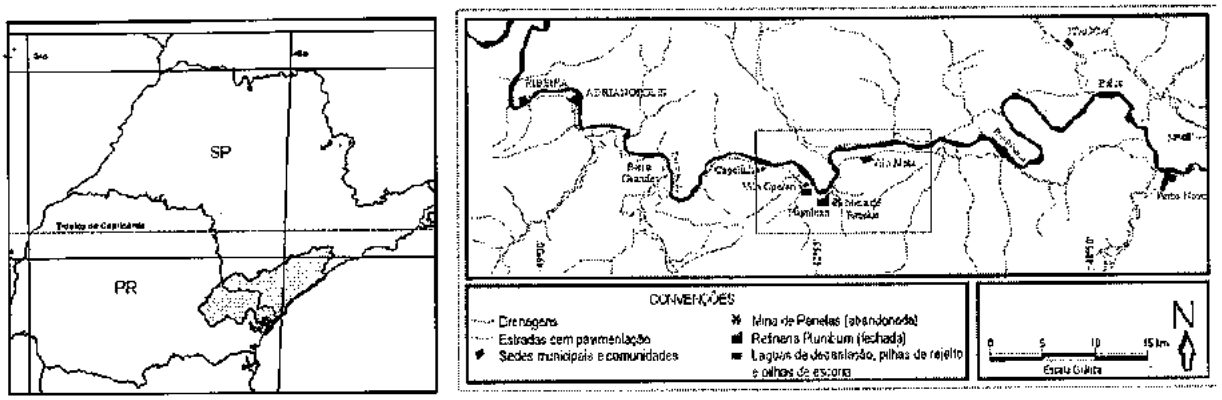


Figura 1 e 2. Localização da área de estudo, com a localização das minas e da refinaria de chumbo.

Tabela 1. Resultados da determinação de chumbo, por FRX, nas duas frações granulométricas das amostras.

Amostra	Pb (mg kg^{-1})	
	Fração Fina (< 62 µm)	Fração Grossa (> 62 µm)
Solo (Vl. Mota)	527	321
Wetland (Vl.Mota)	6960	7030
Rejeito (Vl. Mota)	5120	4640
Escória (Plumbum)	—	28100
Rejeito (M. Rocha)	12300	8700

Tabela 2. Resultados de avaliação da biodisponibilidade do chumbo no solo, minerais e rejeitos de minério da Vila Mota e Mina do Rocha.

Amostra	C. líquido	C. sólido	Solubilidade
	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	(%)
Solo (Vl. Mota)	311	321	97
Wetland (Vl. Mota)	5124	7030	73
Rejeito (Vl. Mota)	4120	4640	89
Escória (Plumbum)	28050	28100	100
Rejeito (M. Rocha)	6863	8700	79
Lanarkita [$Pb_2(SO_4)O$]	24241	20%	12
Piromorfita [$Pb_5(PO_4)_3Cl$]	25841	43%	6
Galena (PbS)	80184	87%	9
SRM 2710	3624	5532	65

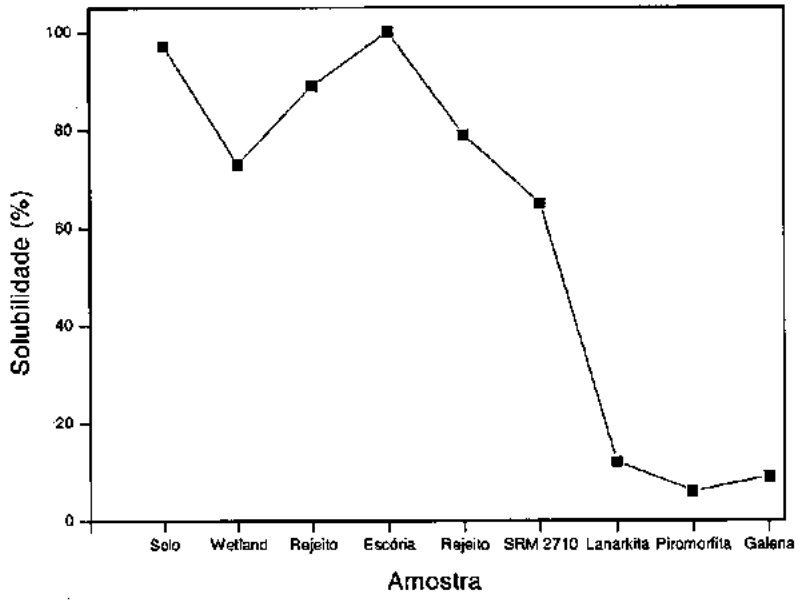


Figura 3. Avaliação da disponibilidade de chumbo nas amostras

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA INTERFACE ATMOSFERA-SOLO EM ÁREAS URBANA E NATURAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (BRASIL)

Bourotte, C.[1]; Forti, M.C.[2]; Lucas, Y.[3] & Melfi, A.J.[4]

[1]Hospital Universitário (USP). chrisbourotte@ig.com.br; [2]Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). crisforti@ig.com.br
[3]Laboratoire d'étude des échanges particulaires aux interfaces (LEPI), Université de Toulon et du Var. lucas@univ-tln.fr
[4]NUPEGEL/ESALQ-USP. ajmelfi@usp.br

ABSTRACT

Atmospheric particulate matter, soil and soil water chemical composition of urban area of São Paulo City (PEFI) and natural area of Serra do Mar Park State (Cunha) was carried out during winter of 1999 and 2000. Results show higher concentrations (36%) of airborne particulate matter in urban area than in natural one. Its composition is principally associated with anthropic sources in São Paulo City and with natural sources in Cunha. For both areas, the soils characteristics are of lateritic type. In Cunha, soils show higher composition in metals than in PEFI. An enrichment of Ba in Cunha and Pb, Cu and Zn in PEFI was observed in superficial layers which can be associated with atmospheric contributions. Soil waters showed higher chemical concentrations in PEFI than in Cunha, and the results suggest that the presence of Cu is associated with soil matrix in Cunha and atmospheric deposition in PEFI.

INTRODUÇÃO

Em áreas urbanas, fontes móveis e estacionárias emitem grandes quantidades de material particulado excedendo muitas vezes as taxas de emissões naturais. Este material age como vetor de transferência de substâncias químicas para os reservatórios terrestres e aquáticos. O solo pode ser fonte e sorvedouro de material particulado e espécies químicas a ele associados, e funciona também, dentro de certos limites, como um filtro protegendo as águas subterrâneas das entradas e contaminações por metais e outros poluentes. A caracterização física e química da parte superior do solo e das poeiras re-suspensas em áreas urbanas permite indicar se existe contaminação por metais traço a partir da deposição atmosférica. Assim, neste trabalho, estudou-se algumas características físico-químicas da atmosfera da cidade de São Paulo, avaliando-se sua poluição em termos de concentração de espécies químicas (metais traço e íons maiores) e seu impacto sobre a superfície do solo. As concentrações dessas espécies no perfil do solo e na água livre do solo foram comparadas entre uma região urbana poluída (cidade de São Paulo) e uma referência natural (Parque Estadual da Serra do Mar – Núcleo de Cunha).

LOCALIZAÇÃO DO ESTUDO

O sítio urbano localiza-se em uma área remanescente da floresta tropical incrustada na malha urbana, no *Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI)* (23°39´S, 46°37´W), a 800 m de altitude e a 45 km de distância do mar, na área do IAG/USP. O clima, tropical úmido, é caracterizado por verões (dezembro a fevereiro) chuvosos (temperatura média de 24°C e precipitações médias mensais da ordem de 1027 mm) e invernos (julho a setembro) secos (temperatura média de 10°C e precipitações médias mensais da ordem de 414 mm). A região faz limite com o maior parque industrial latino-americano, na região do ABC paulista, e sofre do impacto do intenso tráfego de veículos. O sítio natural localiza-se a 250 km da cidade de São Paulo, no *Parque Estadual da Serra do Mar-Núcleo Cunha/Indaiá* (23°14´05´´S, 45°01´16´´W), domínio da floresta primária de Mata Atlântica, a 1050 m de altitude e cerca de 25 km do mar. O clima é do tipo tropical úmido de altitude, caracterizado por um verão chuvoso (precipitações médias mensais superiores a 400 mm, e temperatura média de 21°C), e inverno seco (precipitações médias mensais inferiores a 100 mm e temperatura média de 13°C) (Cicco *et al.*, 1986).

COLETAS E ANÁLISES QUÍMICAS

O material particulado fino (d<10 mm) foi coletado por filtração durante 24 horas, com um amostrador para pequenos volumes e membranas de policarbonato Nucleopore (47 mm de diâmetro), entre os dias 01 e 10 de julho de 1999 em Cunha e, entre os dias 17 e 31 de julho de 1999, em São Paulo. Este material foi solubilizado em água deionizada, e submetido por 30 minutos ao ultra-som. Nesses extratos aquosos, os íons maiores (NH_4^+, Ca^{2+}, Na^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) foram analisados por Cromatografia Líquida de Íons, e os metais traço (Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb, Cd) por Indução de Plasma acoplado com Espectrometria de Massa (ICP-MS).

Para o solo, o local do perfil de coleta foi escolhido respeitando-se as mesmas condições criadas para as coletas do particulado atmosférico. Em Cunha e no PEFI, amostras foram coletadas da superfície até cerca de 1 m de profundidade com intervalos de amostragem de 10 cm e foram submetidas a análises elementares por ICP-MS, e difração de Raios-X. As águas livres do solo foram coletadas com lisímetros de tensão zero instalados em cada perfil a 10 cm, 20 cm e 40 cm de profundidade. A solução do solo foi coletada após cada evento chuvoso, entre os dias 09 e 29 de agosto de 2000 em Cunha, e entre os dias 22 de junho e 05 de setembro de 2000, no PEFI, e sua composição química determinada por cromatografia líquida de íons.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações médias do material particulado foram significativamente diferentes entre as duas áreas de coleta: 67,7 mg.m^{-3} na cidade de São Paulo e 43,4 mg.m^{-3} em Cunha. Os valores médios de concentração e desvio padrão para os íons maiores e metais traços analisados nos extratos aquosos do material particulado coletado em cada local estão apresentados na Tabela 1. Como esperado, as concentrações foram mais altas em São Paulo do que em Cunha. As espécies predominantes foram SO_4^{2-} NO_3^-, NH_4^+, Zn, Fe, Al, Ba, Cu, Pb, Mn e Ni, em São Paulo, e Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, Zn e Ni, em Cunha. Esse padrão de composição química foi associado, na cidade de São Paulo, a fontes antrópicas (emissões veiculares, indústrias, processos de combustão) e, em Cunha, a fontes naturais (oceano, vegetação e solo) (Bourotte *et al.*, 2001).

Na Tabela 2 são apresentados, para fins de comparação, os valores característicos do fundo pedológico de cada área estudada. Observa-se que os solos de Cunha são mais ricos em metais traço do que os do PEFI, exceto para o Zn, não detectado em Cunha. Ressalta-se que essa diferença refere-se às concentrações de fundo e não tem relação com os níveis de poluição atmosférica. Em Cunha, os horizontes superficiais são enriquecidos em Ba, e, ao longo do perfil, um aumento de Co e Cr entre 10 e 20 cm, não foi explicado. No PEFI, observa-se um enriquecimento de Pb, Cu e Zn nos horizontes superficiais, o que pode ser relacionado a aportes atmosféricos. Na Tabela 2, apresenta-se as estatísticas para as concentrações das espécies químicas nas águas livres do solo em Cunha e no PEFI. As concentrações das espécies analisadas são geralmente mais altas no PEFI do que em Cunha, exceto para NO_3^- e Mn^{2+} que têm valores mais altos em Cunha. A composição química da solução do solo varia em função da profundidade do perfil. Entretanto, no PEFI, SO_4^{2-}, Cl^-, NH_4^+ e Mn^{2+} predominam nas águas livres do solo. Na área natural de Cunha, a preponderância de NO_3^- na solução do solo pode caracterizar o funcionamento de um solo em condições naturais pouco afetado por atividades antrópicas, pois as fontes mais prováveis do nitrato são biogênicas ou meteóricas. Considerando a composição química das águas de chuva (Forti, 2003), sugere-se que, além da contribuição do solo, a precipitação constitui uma fonte significativa de NH_4^+ para o solo, em Cunha, de SO_4^{2-} no PEFI e, de Cl^- para ambos. A presença de K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} e Mn^{2+} na solução do solo pode ser relacionada a sua liberação na solução a partir da alteração dos minerais primários e/ou a deposição atmosférica seca e/ou úmida, pois as concentrações desses íons nas águas de chuva e no extrato aquoso do particulado atmosférico apresentam a mesma variação entre os dois locais. Para o Cu^{2+}, as concentrações são 82% mais altas no PEFI do que em Cunha. Como suas concentrações nas águas de chuva são muito baixas tanto no PEFI como em Cunha, a sua presença nas águas livres do solo deve provavelmente ser associada com a deposição atmosférica seca ou ao seu teor no perfil de solo estudado. A concentração de cobre no fundo pedológico de Cunha é cerca de 50% mais alta do que no PEFI sugerindo que em Cunha, a presença de cobre na solução do solo pode estar relacionada ao solo. No PEFI, a deposição atmosférica pode ser responsável pela presença do cobre na solução do solo, pois no extrato aquoso do particulado atmosférico as concentrações de cobre são mais altas no PEFI do que em Cunha.

CONCLUSÕES

A caracterização física e química da parte superior do solo permite indicar uma contaminação por metais traço a partir da deposição atmosférica. Assim, o enriquecimento em Ba dos horizontes superficiais em Cunha, e em Pb, Cu, e Zn no PEFI podem ser relacionados a aportes atmosféricos. A composição química das águas livres do solo nos dois perfis estudados foi associada à composição química do solo, mas também a deposição atmosférica seca e úmida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP) pelos recursos financeiros atribuídos através do Processo 1998/10356-5.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUROTTE, C.; FORTI, M.C.; MELFI, A.J. & LUCAS, Y. 2001. Extrato aquoso de aerossóis atmosféricos: um estudo comparativo entre duas áreas contrastantes (poluída e natural) no Estado de São Paulo, Brasil, Actas. *Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, 6; Semana de Geoquímica. Faro, Portugal, Universidade de Algarve:426-429.

CICCO, V.; ARCOVA, F.C.S.; SHIMOMISHI, P.Y. & FUJIEDA, M. 1986. Interpretação das chuvas por floresta natural secundária de Mata Atlântica – São Paulo. *Rev. Silvicultura*. São Paulo. 20(22): 25-30.

FORTI, M.C. 2003. *Ciclos Biogeoquímicos e transferências de espécies químicas nas interfaces de ecossistemas terrestres de Mata Atlântica: estudo de duas áreas contrastantes*. Relatório Científico Final. Processo FAPESP 99/05204-4. INPE-9547-PRP, 116p. Fev. 2003.

Tabela 1. Concentração dos íons maiores e metais traço analisados nos extratos aquosos do material particulado atmosférico coletado em Cunha e no PEFI (M.A.: media aritmética, ?: desvio padrão).

Tabela 1. Concentração dos íons maiores e metais traço analisados nos extratos aquosos do material particulado atmosférico coletado em Cunha e no PEFI (M.A.: media aritmética, Δ: desvio padrão).

Espécies	São Paulo		Cunha	
	($\mu g.m^{-3}$)			
	M.A.	Δ	M.A.	Δ
Na^+	1,68	2,59	9,52	10,7
NH_4^+	1,93	1,18	0,85	0,60
K^+	0,47	0,33	9,00	6,80
Mg^{2+}	0,15	0,09	0,07	0,07
Ca^{2+}	0,97	0,53	0,78	0,78
Cl^-	0,98	0,76	12,7	8,60
NO_3^-	2,79	2,14	0,18	0,50
SO_4^{2-}	4,98	1,92	5,20	1,22

Espécies	São Paulo		Cunha	
	($ng.m^{-3}$)			
	M.A.	Δ	M.A.	Δ
Al	54,3	41,1	6,95	19,7
Ti	2,07	1,42	1,09	3,08
V	6,00	2,60	1,30	1,90
Mn	18,9	10,4	6,40	6,50
Fe	97,0	49,3	nd	nd
Zn	118	95,6	233	299
Ni	18,1	16,8	40,4	15,9
Cu	29,3	45,7	5,40	4,70
Pb	16,6	8,80	12,6	5,90
Co	1,10	0,95	0,18	0,30
Cd	2,10	1,30	0,44	0,30
Ba	46,9	19,3	3,96	6,50

Tabela 2. Valores médios de concentração das espécies químicas consideradas para caracterizar o fundo pedológico das áreas estudadas (Cunha e PEFI).

Espécies	Cunha	Pefi	Espécies	Cunha	Pefi
	(%)			(ppm)	
SiO_2	31,3	35,9	As	5,10	14,5
Al_2O_3	28,2	31,1	Ba	170,	102
Fe_2O_3	10,3	9,63	Co	3,10	3,00
MnO	<0,01	0,01	Cr	116	73,9
MgO	0,10	0,13	Cu	20,3	10,6
CaO	0,01	0,05	Pb	25,3	19,0
Na_2O	0,50	0,05	Rb	14,6	23,5
K_2O	0,33	0,35	Sr	55,5	54,1
TiO_2	0,95	1,58	V	176	175
P_2O_5	0,24	0,10	Zn	nd	14,6

Tabela 3. Estatística para a composição química média das águas do solo coletadas em Cunha e no PEFI (M.A.: media aritmética, Δ: desvio padrão).

Espécies	Cunha		Pefi	
	M.A.	Δ	M.A.	Δ
	(μM)			
Na^+	95,4	11,3	140	72,3
K^+	40,1	10,4	162	95,2
Mg^{2+}	55,3	17,0	147	107
Ca^{2+}	88,7	44,9	118	77,0
NH_4^+	6,11	9,56	262	316
Cl^-	77,1	36,7	344	185
NO_3^-	403	138	89,8	44,3
SO_4^{2-}	11,4	3,23	197	71,1
Fe^{2+}	0,34	0,11	0,38	0,17
Cu^{2+}	0,02	0,02	0,11	0,03
Zn^{2+}	0,00	0,01	0,26	0,41
Mn^{2+}	3,26	1,07	1,35	1,33

CARACTERIZAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL SOBRE AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CAUSADO PELA DISPOSIÇÃO INADEQUADA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NA CIDADE DE FEIRA DE SANTANA - BAHIA

Santos, C.B[1]; Beraldo, V.J.[1]; Ladeira, S.E.B.[1]; Leal, L.R.B[1]; Mello, J.C.[1]

[1]Pós-graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, Núcleo de Estudos Hidrogeológicos (UFBA). bispo@ufba.br

ABSTRACT

The waste landfill near the urban area in Feira de Santana city, the second major economic and political in Bahia state, has accept by many years the urban waste coming from industries, houses and hospitals without adequate engineering and environment care. Actually the landfill has been improved with engineering art-works of monitoring. In spite this, a waste disposal done by years in this place, has impacted the surfacial and underground water resources by linkage gereration and poluted the hydraulic resources. The space dimensioning of the plume of contamination in these aquifers will allow the actions that could minimize the environment damage already done, being this the major purpose of this work.

INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos de origem doméstica e industrial têm sido causadores de vários incidentes de contaminação das águas superficiais e subterrâneas no Brasil, cujos riscos são mais sérios quando os depósitos estão instalados em áreas hidrogeologicamente vulneráveis.

A contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos em áreas de disposição de resíduos sólidos é causada pelo líquido percolado dos aterros (chorume).

Por outro lado, a geração de chorume em aterros de resíduos sólidos pode levar mais de 20 anos após o encerramento das atividades de disposição final; ao passo que os processos de autodepuração de um aqüífero contaminado por chorume de aterros de resíduos sólidos pode levar dezenas de anos (Campbell, 1993 & Daniel, 1993).

O objeto do presente estudo é o depósito de resíduos sólidos da cidade de Feira de Santana, segunda cidade em importância política e econômica do estado da Bahia, com aproximadamente 500 mil habitantes. O depósito ocupa uma área de 180.000 m^2 e recebe todos os resíduos gerados pelo município desde o ano de 1991. Ao longo do tempo de operação, o depósito foi operado como "Lixão", sem quaisquer técnica de engenharia e/ou cuidado com o meio ambiente, tendo recebido inclusive os resíduos industriais e das unidades de serviços de saúde. Atualmente, o depósito recebe cerca de 500 toneladas por dia de diversos tipos de resíduos. Recentemente este depósito recebeu algumas obras de engenharia visando mitigar alguns impactos ao meio ambiente e torná-lo um aterro controlado.

Este trabalho tem por objetivo a caracterização do impacto na qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área do aterro municipal de Feira de Santana, gerado pela disposição dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Para uma caracterização dos danos causados ao meio ambiente foram realizados levantamentos geológicos, geofísicos, hidrogeológicos e hidroquímicos.

LOCALIZAÇÃO

O município de Feira de Santana está situado a uma distância de aproximadamente 120 km a nordeste da cidade de Salvador/ Ba (Figura 1), no agreste baiano, incluso no polígono das secas. O aterro municipal encontra-se posicionado na porção leste do município, na zona urbana, às margens da avenida Anel de Contorno, próximo ao bairro Nova Esperança (Figura 2).

GEOLOGIA DA ÁREA

A geologia da área em estudo é representada por duas unidades principais:

- Embasamento Cristalino
- Coberturas Tércio-Quaternárias.

As rochas do Embasamento cristalino são representadas por tipos litológicos formados por charnockitos, enderbitos, ortognaisses granulitizados e ortognaisses do fácies anfibolito. Estas rochas predominam na área, compondo o substrato no qual o depósito de lixo foi implantado. O embasamento em torno do aterro, encontra-se fraturado,fato que facilita a contaminação do aquifero pelo liquido percolado.

As coberturas Tércio-Quaternárias ocorrem na área sob a forma de manchas disforme. São depósitos essencialmente arenosos inconsolidados, mal selecionados, de granulação média e sub-arredondados, podendo ser localmente areno-argiloso. A parte basal geralmente apresenta níveis cascalhosos ou conglomeráticos. Esta unidade repousa em discordância sobre as rochas do embasamento e são utilizadas como material de cobertura do aterro.

METODOLOGIA

Foram realizados levantamento geológicos de detalhe da área do aterro (escala 1:8.000), caracterizando-se as unidades geológicas principais e padrões de fraturamento das rochas do embasamento cristalino.

Estudos geofísicos de sondagens de VLF (Very Low Frequency), objetivando mapear em profundidade o sistema de fraturamento das rochas cristalinas. Baseado nos estudos geológicos e geofísicos realizou-se a locação e construção de poços de monitoramento do aqüífero.

Em seguida, foram realizadas amostragens de águas subterrâneas e dos líquidos percolados. As análises das águas e percolados foram realizadas por laboratórios comerciais da Engequímica (Qualidade a Serviço do Meio Ambiente Ltda) de acordo com as técnicas apresentadas no "Standart Methods of the Examination of Water and WasteWater" (APHA, 1999). Os parâmetros analisados foram: pH, DBO, DQO, oxigênio dissolvido, condutividade, cor, odor, alcalinidade, turbidez, fluoretos, fosfato, sulfetos, sólidos totais, colifomes fecais e totais, cloreto, zinco, chumbo, mercúrio, cromo, cobre, magnésio manganês, ferro etc. Os resultados das análises receberam tratamento de dados utilizando-se o "sofware" Aquachem.

RESULTADOS OBTIDOS

A interpretação do mapa geológico-estrutural, associado ao estudo geofísico realizado através dos perfis eletromagnéticos utilizando o VLF (Very Low Frequency), permitiu a definição estrutural das principais direções (tendo como direção principal E-W e três sistemas secundários N-S, N30°E e N20°W) dos fraturamentos na área de entorno do aterro.

Através dos estudos geológicos e geofísicos foi determinado o posicionamento dos poços de monitoramento, que visam acompanhar o comportamento da zona não saturada e da zona alterada das rochas para o aqüífero fissural, como também da qualidade das águas e evolução do chorume.

Após a sondagem e instalação dos poços de monitoramento, obteve-se os seguintes resultados: O solo em torno do aterro tem uma profundidade média de 3 metros, apresentando textura argilosa na porção basal. A rocha alterada estende-se até uma profundidade média de 10 metros, sendo estas bastante friável.

Do ponto de vista hidrogeológico, observa-se que a concentração das principais fraturas estão presentes na rocha alterada (zona não saturada) entre as profundidades de 5 a 9 metros. Observa-se também, que a zona não alterada exibe micro-fraturas com profundidades variáveis, tendo maior concentração destas fraturas em torno de 25 metros em todos os poços perfurados. Após limpeza e testes de desenvolvimento, os poços de monitoramento apresentaram vazões variando entre 500-1000 l/h.

As amostras de águas subterrâneas coletadas em área próxima do aterro e sem interferência do mesmo, foram classificadas como cloretada-sódicas com baixo teor de magnésio. Por outro lado, as análises das amostras de água dos poços de monitoramento revelaram altas concentrações de cloreto (609-4163mg/l), magnésio (378-1078mg/l), nitrato (22,-91,8mg/l), sulfato (21-338mg/l). Comparando-se os resultados das análises do chorume do Aterro de Feira de Santana com a de outros aterros consolidados, observa-se mais altos valores para cloreto e menores valores para chumbo, mercúrio, cobre, cádmio, cromo, sulfato e nitrato. A figura 3 ilustra a comparação de alguns destes elementos.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos geológicos, geofísicos, hidrogeológicos e geoquímicos realizados na área do aterro municipal de Feira de Santana, pode-se concluir que:

O aterro municipal foi implantado em área de rochas fraturadas do embasamento cristalino, e não contou com a impermeabilização de base, de forma a evitar a contaminação das águas do aqüífero fissural da região.

A contaminação do aqüífero fissural da área do aterro é confirmada pelos valores anômalos de alguns parâmetros e dos metais.

Os resultados obtidos indicam que o aqüífero fissural da área do aterro municipal de Feira de Santana sofreu contaminação pelo chorume do aterro ao longo dos anos de sua operação. Para mitigação dos danos ambientais a Prefeitura Municipal vem desenvolvendo ações para implantar um novo aterro na cidade.

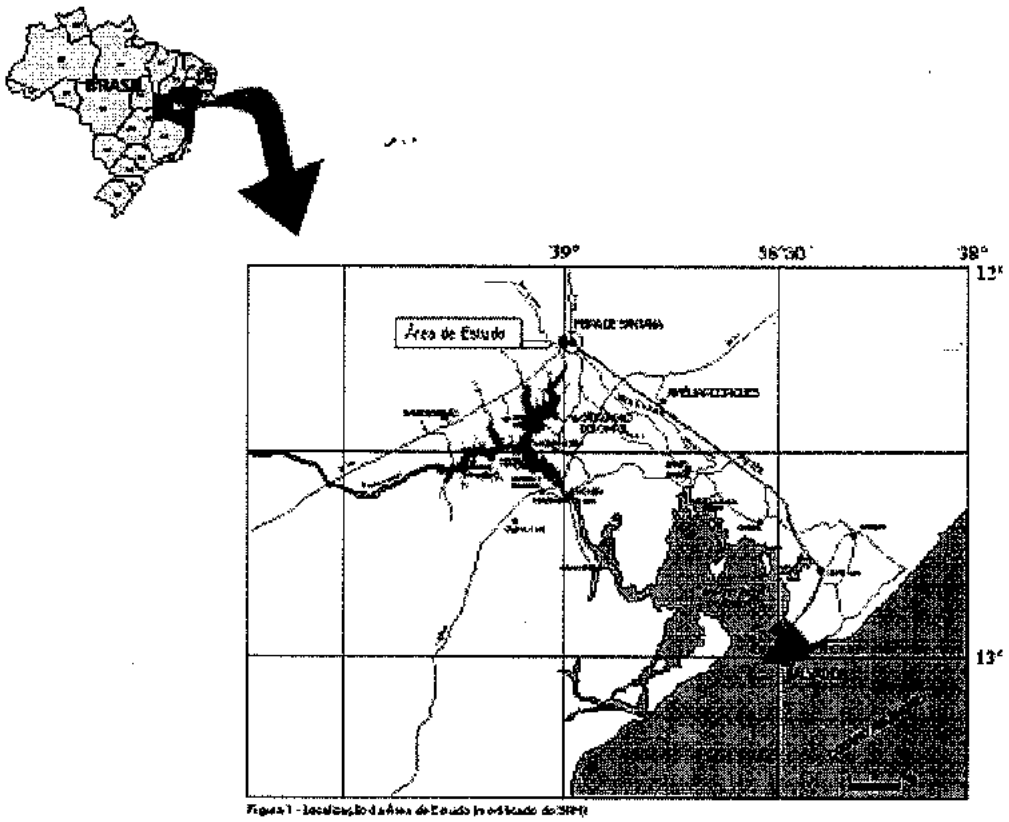
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, W. 2000. Tratamento de efluentes líquidos de aterros sanitários. In: D'Almeida, M.L.O. & Vilhena, A. (eds.). *Lixo Municipal – Manual de gerenciamento integrado*. Publicação IPT, p.295-313.

APHA, AWWA, WPCF. 1999. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 14.ed.

CAMPBELL, D.J.V. 1993. Environmental management of landfill sites. *Journal IWEM*. (7):170-174.

DANIEL, D.E. 1993. *Geotechnical pratice for waste disposal*. Ed. Chapman & hall, 683p.



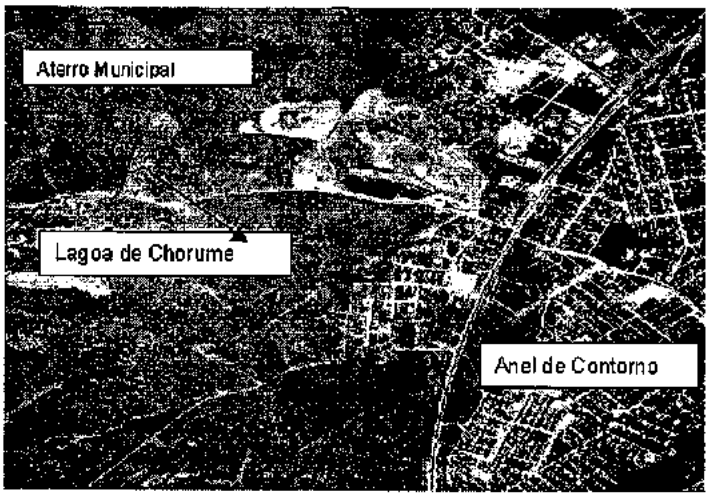


Figura 2 – Área do aterro – fotografia aérea (fonte CAR –1999).

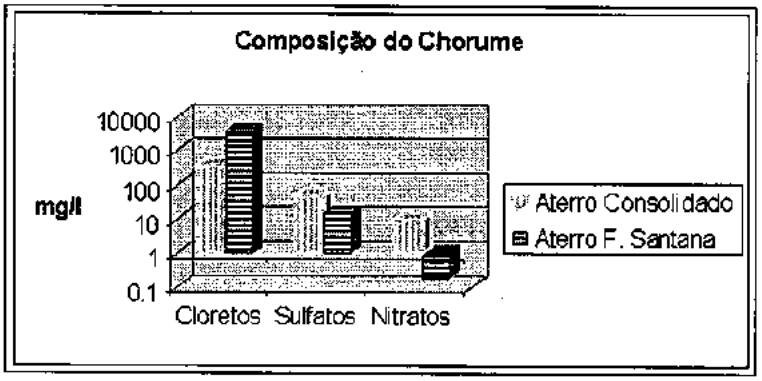


Figura 3. Comparação do Chorume do Aterro Municipal de F. Santana com aterros consolidados (segundo Alves, W. 2000).

DETERMINAÇÃO DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA E POTENCIAL DE MOBILIDADE DO ARSÊNIO EM SÍTIOS DE MINERAÇÃO

Vasconcelos, FM.[1]; Ciminelli, V.S.T. [1]; Oliveira, R.P.[1] & Silva, R.J.[1]

[1]Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFMG). fmv@demet.ufmg.br

ABSTRACT

A study of chemical speciation of surface and groundwater was performed in an area under the influence of gold mining activities. The research area included two sampling points located in the Iron Quadrangle, Cardoso river in Nova Lima MG and a tailing deposit located along the same river. Under the influence of the physical chemical conditions of the river, the results show a presence of As (III) in the range of 40% to 83% relatively to total dissolved arsenic and 94% of As (III) in a monitoring well from the mine tailing deposit. Regardless of the high concentration of As (III) in the tailing deposit's ground water, the sampled tailing has a high capacity to sorb As (III) and As (V), thus creating a barrier to the release of arsenic to the sorrounding areas.

INTRODUÇÃO

A determinação da especiação de arsênio em rejeitos de mineração tem implicações significativas na avaliação do potencial de mobilidade, toxicidade e biodisponibilidade do arsênio no meio ambiente. Isto significa que a determinação da concentração total de arsênio não é suficiente para a completa avaliação do impacto ambiental deste elemento em áreas contaminadas (Brown, *et al.*,1999). A espécie pentavalente de arsênio apresenta maior afinidade geoquímica, no sentido de estabilidade do complexo adsorvido, com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, do que as espécies trivalentes, que são as mais tóxicas.

Dentre as técnicas de especiação *in situ* existentes para medidas em águas superficiais ou subterrâneas, uma que tem apresentado bons resultados é o uso de resinas de troca aniônica forte (Sulpelco, Bellefonte, PA; LC-SAX, 3 mL). De acordo com o conhecimento dos autores, não existem relatos sobre a utilização dessa técnica no Brasil. A grande vantagem deste tipo de procedimento é a imediata separação de importantes espécies inorgânicas do arsênio (i.e., As (III) e As (V)) em campo, evitando-se as chances de possíveis alterações da especiação química da solução durante o transporte. O presente trabalho apresenta resultados da especiação química de arsênio em águas do Ribeirão Cardoso e em um poço de água subterrânea de um depósito de rejeito localizado às margens deste mesmo ribeirão, assim como da capacidade deste rejeito de adsorver arsênio trivalente e pentavalente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras das águas do Ribeirão Cardoso, localizado no município de Nova Lima, MG, foram coletadas mensalmente durante os meses de junho de 2002 a junho de 2003 para arsênio total solúvel, e de setembro de 2002 a junho de 2003 para as espécies inorgânicas de arsênio (As (III) e As (V)). O primeiro ponto de amostragem foi próximo à confluência do ribeirão com o Rio das Velhas (Morro do Galo) e, a partir de dezembro de 2002, um outro ponto no início do perímetro urbano próximo ao prédio denominado Casa Grande foi criado.

Cada amostra coletada para dosagem de arsênio total ou de especiação foi filtrada em campo (0,45 mm), e para cada volume de 10 mL de amostra filtrada foi adicionado 30 mL de EDTA e 10 mL de HNO_3 (50% diluído) em recipiente de vidro previamente limpo com 0,10 N de ácido clorídrico em banho ácido e enxaguado três vezes com água de ionizada (Milipore Nano pure). No caso das amostras usadas para especiação, após a filtragem, 10 mL foram transferidos para uma seringa hipodérmica de plástico de 15 cc que continha na sua ponta um cartucho de resina de troca aniônica forte (Sulpelco, Bellefonte, PA; LC-SAX, 3 mL), utilizado para a separação do As (V) da solução (Bednar, *et al.*, 2002). Amostras para análise de matéria orgânica total dissolvida também foram coletadas, filtradas em campo (0,45 mm), mantidas refrigeradas e analisadas dentro de um período de 6 horas.

As análises de arsênio total dissolvido e das espécies de arsênio (arsenito e arsenato), após separação, foram feitas no instrumento de Absorção Atômica Perkin Elmer – modelo AA 300 equipado com forno de grafite.

A análise química dos ânions foi feita por um Cromatográfo Iônico – Dionex, utilizando o método do manual do instrumento para os seguintes ânions: sulfato e fosfato. Essas amostras de água foram coletadas e filtradas em campo (0,45 mm). As amostras foram mantidas refrigeradas (i.e., T = 4 °C) e analisadas dentro de 24 horas. As análises da matéria orgânica dissolvida foram realizadas no equipamento de TOC (Shimadzu TOC-V_{CSN}).

Os ensaios de sorção de arsênio trivalente e pentavalente em amostras de rejeito de mineração foram realizadas em erlemeyers de 250 mL previamente limpos em banho ácido e enxaguados três vezes com água de-ionizada. A proporção sólido:solução foi de 1:10 e o pH da solução foi o mesmo existente na água subterrânea desses depósitos (i.e., pH = 6.5) (Ladeira *et al.*, 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de arsênio total solúvel encontradas no Ribeirão Cardoso apresentam em média ao longo dos últimos doze meses de monitoramento, valores entre 60 a 150 mg/L (Tabela I). Os dados descrevem uma sazonalidade típica da região com concentrações baixas para os meses chuvosos (novembro a fevereiro) e altas concentrações nos meses de seca (maio a setembro). Esses valores são compatíveis com resultados esperados para regiões onde existem pilhas de rejeito de mineração próximo à drenagem em estudo (Smedley & Kinniburgh, 2002). As concentrações de arsênio solúvel neste tipo de região são da ordem de dezenas a centenas de mg/L de arsênio (10 a 300 mg/L). A especiação do arsênio solúvel também oscila ao longo do período amostrado. A espécie de As (III) apresenta maior concentração durantes os meses de novembro a março. Sabe-se que as condições de potencial de oxidação deste ribeirão no ponto amostrado, próximo ao Morro do Galo, apresentam variações de Eh entre 200 mV e 400 mV (dados não apresentados neste trabalho). Essas condições justificam a existência das duas espécies de arsênio. Contudo, ainda não foi possível determinar o fator controlador do potencial de oxidação neste ambiente.

As amostras de arsênio total solúvel em ambiente de água subterrânea de um depósito de rejeito apresentaram a predominância de arsênio trivalente (94%) (Tabela 1). A principal razão para este fato é o baixo potencial de oxidação das águas amostradas neste poço (Eh < 0 mV). Devido à alta concentração de carbono orgânico nesses rejeitos (aproximadamente 2%), acredita-se que atividades de micro organismos possam estar contribuindo para a formação deste tipo de ambiente redutor.

As isotermas foram obtidas após a determinação da cinética da reação de sorção de arsênio trivalente e pentavalente nas amostras de rejeito (dados não apresentados) que indicaram um período de 48 e 24 horas para o equilíbrio da reação de sorção para as espécies trivalentes e pentavalentes, respectivamente. Os dados indicam uma grande capacidade de sorção desse material, sendo que a espécie trivalente apresenta maior adsorção (G_{max} = 4500 mg/Kg) do que as espécie pentavalente (G_{max} = 2500 mg/Kg) devido à condição de pH em que esses experimentos foram realizados (pH = 6.5). O parâmetro G_{max} foi obtido a partir do gráfico da isoterma de Langmuir de adsorção (Figura 1), representada pela função da equação (1).

$$Q = \frac{T_{max} KC_{sol}}{1 + KC_{sol}} \qquad (1)$$

Onde Q é a quantidade adsorvida, G_{max} é a quantidade máxima adsorvida, K é a constante de equilíbrio da adsorção e C_{sol} é a concentração de As em solução.

CONCLUSÕES

A especiação do arsênio está condicionada aos parâmetros de pH e Eh conforme descrito na literatura geoquímica (Smedley & Kinniburgh, 2002). As águas superficiais do Ribeirão Cardoso em Nova Lima, MG, assim como as águas de depósitos de rejeito localizados ao longo desse ribeirão também obedecem a esse condicionante. Contudo, a questão a se determinar em futuras pesquisas é qual o fator condicionador da condição de Eh, assim como quais são os mecanismos de interação entre o arsênio e os componentes sólidos destes sistemas (minerais, micro-organismos, matéria orgânica etc.).

A capacidade de retenção de arsênio pelo material de rejeito de mineração explica em parte a grande diferença de concentração encontrada entre a água subterrânea do depósito de rejeito e o Ribeirão Cardoso. Mesmo a espécie As (III), considerada mais móvel do que o As (V) apresenta um valor de capacidade máxima de adsorção (G_{max}) significantemente alto de 4500 mg/Kg comparado com o valor de 2500 mg/Kg do As (V).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq que através do Instituto Milênio: Água uma visão mineral é financiador dessa pesquisa e à Mineração Morro Velho por permitir a coleta das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEDNAR, A.J.; GARBARINO, J.R.; RANVILLE, J.E; WILDEMAN, T.R. 2002. Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environ. Sci. & Tec.* 36:2213-2218.

BROWN, G.E.; FOSTER, A.L.; OSTERGREN, J.D. 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA, 96:3388-3395.

LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T. & NEPOMUCENO, A.L. 2002. Seleção de solos para imobilização de arsênio. *REM*, 55 (3):215-221.

SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17:517-568.

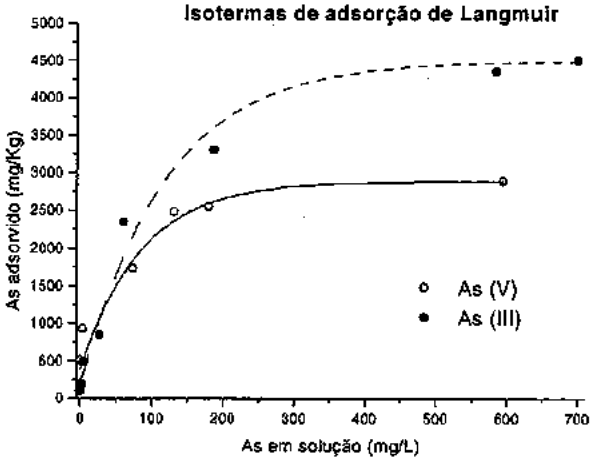


Figura 1. Isotermas de adsorção de As (III) e (V) em solução de 0,01 M (NaCl) e pH 6,5.

Tabela 1. Monitoramento de arsênio, ânions e de matéria orgânica no Ribeirão Cardoso - Nova Lima MG.

Mês	Localidade:	pH	As(T) (mg/L)	As(V)* (mg/L)	As(III) (mg/L)	TOC (mg/L)	SO4 (mg/L)	PO4 (mg/L)
Junho	Nova Lima	6.8	109.0	-	-	-	11.3	< 1.0
Julho	Nova Lima	7.5	132.0	-	-	-	11.2	1.17
Agosto	Nova Lima	6.5	137.0	-	-	-	12.3	1.07
Setembro	Nova Lima	7.0	144.9	85.8	59.1	-	11.2	1.1
Outubro	Nova Lima	7.0	156.8	83.1	73.7	8.3	12.3	< 1.0
Novembro	Nova Lima	6.5	74.7	11.3	63.5	10.6	1.8	< 1.0
Dezembro	Nova Lima	6.5	79.3	14.5	64.7	11.5	< 1.0	< 1.0
Janeiro	Nova Lima	6.0	15.1	2.5	12.6	2.9	1.6	< 1.0
Fevereiro	Nova Lima	6.5	58.8	17.6	41.2	10.2	8.2	< 1.0
Março	Nova Lima	6.5	69.1	22.1	49.7	11.6	15.6	< 1.0
Abril	Nova Lima	6.5	92.2	31.9	54.8	11.3	10.6	< 1.0
Maio	Nova Lima	6.0	96.2	28.7	68.4	11.1	6.0	< 1.0
Junho	Nova Lima	6.5	115.2	41.0	74.9	17.8	11.7	< 1.0
Dezembro	Casa Grande	7.0	<1.0	NA	NA	10.8	< 1.0	< 1.0
Janeiro	Casa Grande	6.0	< 1.0	NA	NA	1.4	1.7	< 1.0
Fevereiro	Casa Grande	6.5	2.5	NA	NA	10.4	2.8	< 1.0
Março	Casa Grande	6.5	6.4	NA	NA	11.2	4.0	< 1.0
Abril	Casa Grande	6.0	<1.0	NA	NA	13.4	3.8	< 1.0
Maio	Casa Grande	6.0	1.75	NA	NA	11.2	2.1	< 1.0
Junho	Casa Grande	6.5	1.6	NA	NA	15.2	2.0	< 1.0
Fevereiro	Poço	5.8	$85x10^3$	$80x10^3$	$5x10^3$	10.4	$10.8x10^5$	< 1.0

* NA – Não aplicável devido à baixa concentração de arsênio total.

VALORAÇÃO DA EMISSÃO ANTROPOGÊNICA DE CO_2

Rohde, G.M.[1]

[1] Departamento de Meio Ambiente da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC). Porto Alegre-RS. rohde@cientec.rs.gov.br

ABSTRACT

An evaluation of the anthropogenic emission of CO_2 (from 1751 to 1998) is made up taking into account the principles of environmental geochemistry and ecological economics.

The calculations were made by the use of a database available on the Internet at Carbon Dioxide Information Analysis Center – CDIAC and Oak Ridge National Laboratory – NDP-058, site http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/ndp030/global98.ems (Global CO_2 Emissions from Fossil-Fuel Burning, Cement Manufature, and Gas Flaring: 1751-1998).

The conclusions can bring some new insights to meet the global warming issue and the Kyoto Protocol.

INTRODUÇÃO

Uma valoração da emissão antropogênica de CO_2 foi realizada a partir dos princípios da geoquímica ambiental (Rohde, 2000) e da economia ecológica (Costanza, 1991), utilizando o banco de dados do *Carbon Dioxide Information Analysis Center* – CDIAC e do *Oak Ridge National Laboratory* – ORNL, disponível na Internet.

Para a efetuação do cálculo da emergia envolvida na emissão antropogênica de CO_2 foram utilizados os dados globais de emissão de CO_2 (1751-1998), expressos em milhões de toneladas métricas de carbono, existentes no arquivo ndp030, do diretório ORNL/CDIAC NDP-058, no site_http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/ndp030/global98.ems (*Global CO_2 Emissions from Fossil-Fuel Burning, Cement Manufature, and Gas Flaring: 1751-1998*).

CÁLCULO PARA A VALORAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS

As informações necessárias para os cálculos de emergia do CO_2 obtidas através de dados das emissões globais existentes para o carbono (C) foram transformadas em valores de CO_2 através da correlação mássica registrada a seguir:

$$C_{[12]} + O_{[16]} = CO_{2\ [44]} \rightarrow 12_{[g]}\,C - 44_{[g]}\,CO_2 \Rightarrow$$

$$C_{[g]} * 3{,}6666667 = CO_{2\,[g]} \quad \therefore \quad C_{[t]} * 3{,}6666667 = CO_{2\,[t]}$$

Para efetuar os cálculos referentes à energia, à emergia e ao valor real expresso em dólares solares (Em$), foram utilizados os valores registrados a seguir: energia contida no CO_2 = 9,1 X

10^9 J/t CO_2; transformidade do CO_2 (tr CO_2) = 4,8 X 10^4 J_S/J; e dólar americano para 1995 [$US\$_{1995}$] = 1,2 X 10^{12} S_{emJ}.

Para a obtenção dos valores de energia do CO_2, foi utilizada a operação [$ENCO_2$ = CO2 * 9,1 X 10^9 J/t.CO_2]. Os valores de emergia foram obtidos pela operação da energia pela transformidade do CO_2 [$EMCO_2$ = $ENCO_2$ * tr CO_2].

Para o cálculo dos valores reais relativos às contribuições do CO_2 antropogênico e do uso do solo (desmatamento, desflorestamento, mudanças no uso do solo e agricultura), o pressuposto básico assumido neste trabalho foi que até a década de 1950, cerca de 75 a 80% do aumento do CO_2 atmosférico provinha do desflorestamento e mudança do uso do solo. A partir da década de 1990, somente 20% do aumento anual do tanque de CO_2 atmosférico é atribuído ao desflorestamento, à mudança de uso do solo e à agricultura. No período entre a década de 1950 e 1980 foram assumidos incrementos de forma linear, sendo – desta maneira – ajustados os valores entre os 20% e 80% de influência devidos à função forçante CO_2 antropogênico na atmosfera.

Os resultados obtidos estão registrados nos gráficos das Figuras 1, 2 e 3.

O valor real agregado para o somatório dos valores de emissões antropogênicas anuais totais (de 1751-1998) obtido pelos cálculos é da ordem de 1 quatrilhão de E_MS ($\sum$ = 1066257043,2 E_MS), enquanto o valor real agregado para o somatório dos valores de emissões devidas apenas à queima de combustíveis fósseis (de 1751-1998) fornece um valor da ordem de 360 trilhões de E_MS.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem extrair as conclusões registradas a seguir:

- a emissão antropogênica de CO_2, observada em seu comportamento geral, segue um padrão que – do ponto de vista matemático – aproxima-se de forma notável a uma curva de tendência exponencial, em especial após a década de 1950 em que há o maior e mais continuado incremento da emissão antropogênica de CO_2; a distribuição da emergia possui notável semelhança formal e equivalência matemática com a emissão de CO_2;
- a emissão antropogênica de CO_2 (1751-1998) registra aumento desde o valor de 11.000.000,10 tCO_2/ano (0,011 G tCO_2/ano) no ano de 1751 até o valor de 24.229.333.553,60 tCO_2/ano (24,23 G tCO_2/ano) no ano de 1998 (= 6,61 X 10^9 toneladas de C ou 6,608 Gt de C);
- a emergia da emissão antropogênica de CO_2 (1751-1998) registra um incremento desde o valor de 4,8048 X 10^{21} J_S no ano de 1751 até o valor de 4,32462 X 10^{26} J_S no ano de 1998;
- no período compreendido entre 1751 e 1837, os valores reais das Emissões de CO_2 e das Emissões Totais (Uso do Solo + CO_2) – em função de seus reduzidos valores absolutos – são praticamente indistintas no gráfico comparativo;
- no período histórico compreendido entre 1850 e 1970, os valores reais das Emissões de CO_2 e das Emissões Totais (Uso do Solo + CO_2) apresentam um descolamento no gráfico comparativo, sendo que os valores absolutos das emissões devidas ao uso do solo antropogênico vão desde 360360,0 (1850) até 11024346,7 E_MS (1998) e os valores absolutos das emissões devidas à queima de combustíveis fósseis vão desde 72072,0 (1850) até 8819474,4 E_MS (1998);
- o valor real agregado para o somatório dos valores de emissões antropogênicas anuais totais (de 1751-1998) fornece um valor da ordem de 1 quatrilhão de E_MS ($\sum$ = 1066257043,2 E_MS), o que representa 30 vezes o valor real em E_MS do fluxo de serviços biológicos que fluem diretamente para a sociedade humana (33 trilhões E_MS/ano, conforme Costanza et al., 1997);
- o valor real agregado para o somatório dos valores de emissões antropogênicas anuais devidas apenas à queima de combustíveis fósseis (de 1751-1998) fornece um valor da ordem de 360 trilhões de E_MS ($\sum$ = 360385361,94), representando 11 vezes o valor real em E_MS do fluxo de serviços biológicos que fluem diretamente para a sociedade humana Costanza et al., 1997).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTANZA, R. (ed.). 1991. *Ecological Economics; The Science and Management of Sustainability*. Columbia University Press, 525 p.

COSTANZA, R.; D'ARGE, R.; GROOT, R.; FARBER, S.; GRASSO, M. HANNON, B. 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, 387 (6630): 253-260.

ROHDE, G.M. 2003. *Economia Ecológica da Emissão Antropogênica de CO_2*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Biociências. Tese de doutoramento, 236 p.

ROHDE, G.M. 2000. *Geoquímica Ambiental e Estudos de Impacto*. Ed. Signus, 158p.

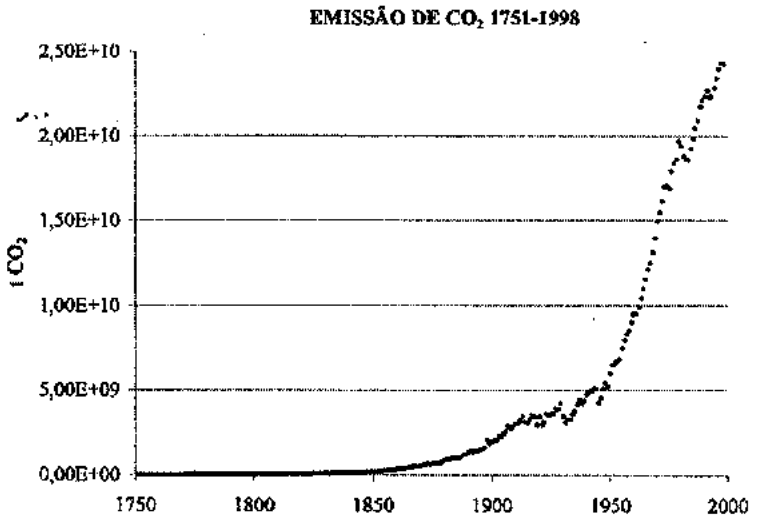


Figura 1. Emissão Antropogênica de CO_2 de 1751-1998.

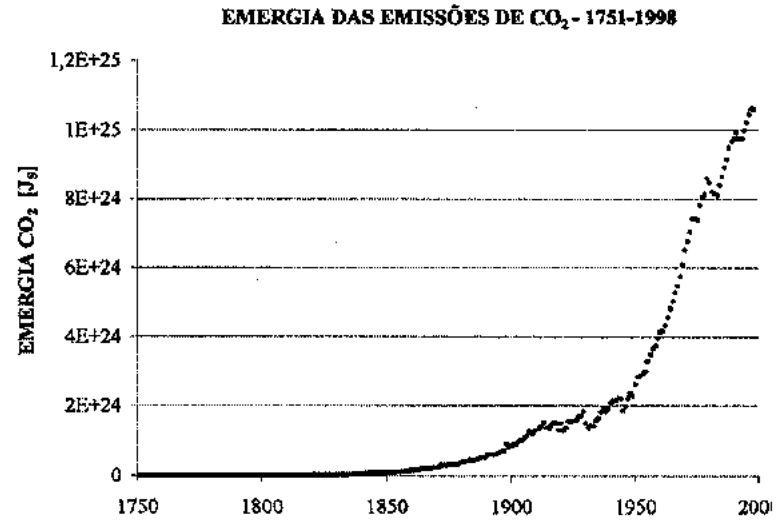


Figura 2. Emergia da Emissão Antropogênica de CO_2 de 1751-1998.

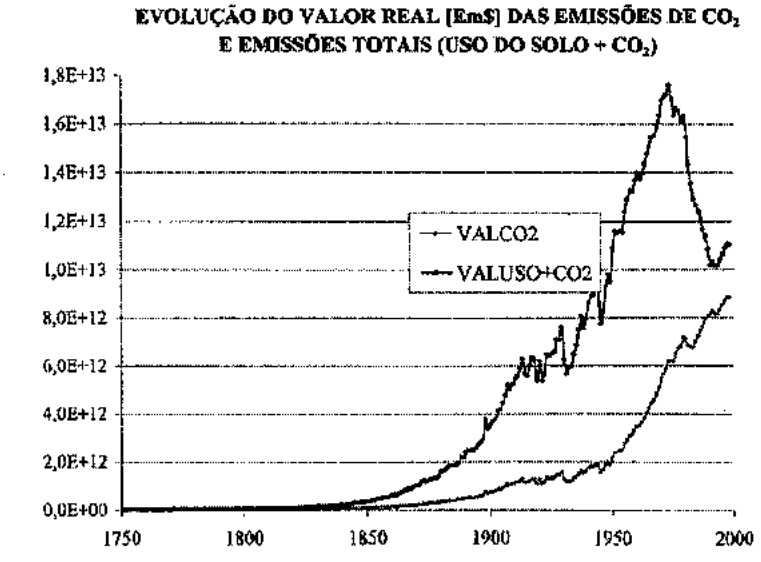


Figura 3. Evolução do Valor Real [Em$] das Emissões de CO_2 e Emissões Totais (Uso do Solo + CO_2).

O MONITORAMENTO AMBIENTAL DOS RECURSOS HÍDRICOS NO ATERRO METROPOLITANO CENTRO

Ladeira, S.E.B.[1]; Beraldo, V.J.[1]; Santos, C.B.[1]; Leal, L.R.B[1]& Luz, J.AG.[1]

[1] Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente; Núcleo de Estudos Hidrogeológicos e do Meio Ambiente (UFBA). Salvador-BA. sladeira@ufba.br

ABSTRACT

The final diposal of solid waste has became one of the most important environmental problem in urban areas. In general the solid waste disposal are located in areas of great vulnerability, causing degradation processes to the enviroment, specially those related to water pollution, for both surface and groundwater.

The landfill Metropolitan Center (AMC) is the main way of solid waste disposal in the metropolitan region of Salvador, receiving about 2500 tons per day of solid waste. Considering all the aspects related to water resources protection in the landfill area, an study has been developed in the AMC area, by the establishment of a water quality monitoring program. This monitoring program has the objective to evaluate the landfill influence on the environment, acting as an important instrument for a temporal and spatial analysis of the water resources, establishing a quantitative and qualitative control of the water use in the region.

The results showed correspond to a preliminar caracterization of the hidrochemical species in the surface and groundwater, the possible agents that control the hidrochemical and hidrogeological processes in the landfill area, relating them with the natural environment, and evaluating the potential risks of pollution.

Palavras-chaves: resíduos, aterro sanitário, monitoramento, hidroquímica.

INTRODUÇÃO

A interferência do homem na natureza vem impactando severamente o meio ambiente. Os processos de urbanização e o desenvolvimento tecnológico intensificaram rapidamente esses impactos, com redução da qualidade e quantidade dos mananciais de água potável da Terra.

O Aterro Metropolitano Centro (AMC) é o local de destinação final dos resíduos sólidos urbanos na cidade de Salvador, Bahia. Este aterro sanitário foi implantado pelo governo Estadual no ano de 1997, com objetivo de dispor adequadamente os resíduos sólidos urbanos da Região Metropolitana de Salvador, de modo a reduzir os impactos ambientais causados por esta atividade na Baia de Todos os Santos.

O AMC está situado na zona urbana da cidade de Salvador, próximo a interseção da rodovia CIA – Aeroporto com a via Parafuso, na bacia hidrográfica do rio Ipitanga, repousando sobre as unidades geológicas que compõem o aqüífero livre do Grupo Barreiras, próximo à barragem de Ipitanga, que é usada para abastecimento de água da capital baiana e a zona industrial do Centro Industrial de Aratu.

Desde o início de sua operação o AMC recebe resíduos domiciliares, comerciais, de feiras e praias dos municípios de Salvador, Lauro de Freitas e Simões Filho. Atualmente o aterro é operado pela VEGA BAHIA TRATAMENTO DE RESÍDUOS S/A, recebendo em torno de 2.600 ton/dia de resíduos e tem sua vida útil estimada para mais de 25 anos.

Neste trabalho serão apresentados dados e informações sobre o plano de monitoramento ambiental dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos da área do AMC.

O PROGRAMA DE MONITORAMENTO DO AMC

O monitoramento ambiental de recursos hídricos do AMC objetiva avaliar a influência do aterro no meio ambiente, investigando possíveis contaminações dos cursos d'água em superfície e das reservas subterrâneas, a fim de diagnosticar com antecedência possíveis instabilidades físicas e visando a adoção de medidas preventivas que evitem ou minimizem efeitos não desejados. Este monitoramento é realizado através de análises físico-químicas e bacteriológicas das águas superficiais e subterrâneas; da vazão e qualidade dos líquidos percolados (chorume); dos dados de precipitação e evapotranspiração na área de instalação do aterro e ainda, das atividades operacionais dos aterros.

O Monitoramento de recursos hídricos superficiais e subterrâneos, atualmente realizado no AMC, envolve a realização de análises físico-químicas e bacteriológicas em 11 poços de monitoramento no interior do aterro e 14 poços e cisternas de abastecimento público nas vizinhanças do AMC, no caso das águas superficiais são avaliados 07 pontos em áreas do entorno do aterro e 07 pontos na seção do rio Itinga a jusante do AMC. As amostras coletadas nos pontos de amostragem internos são analisados mensalmente, enquanto que os pontos externos são analisados trimestralmente. São avaliados os conteúdos de 47 parâmetros físico-químicos e bacteriológicos (pH, temperatura, OD, condutividade, DBO, Ca, Mg, Na, K, Cl^-, SO_4^-, NO_3^-, HCO_3^-, Al, Fe, Hg, Pb, Cr, Zn, Cu, Cd e outros) em amostras de águas. O monitoramento dos líquidos percolados consiste na sua avaliação quali-quantitativa, ou seja, a medição da vazão e a análise físico-química, também são realizados análises mensais dos líquidos percolados.

METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho iniciou-se com o levantamento dos dados analíticos (laudos técnicos) existentes sobre o monitoramento, no período de 1998 a 2003, com freqüência mensal, abrangendo as variações sazonais típicas da região – períodos seco e chuvosos. As análises químicas

obedeceram ao Standard Methods for Examination of Water and Wastwater (APHA,1999). Os resultados das análises físico-químicas e bacteriológicas foram agrupados para tratamento estatístico, de forma a compor uma base de dados que permitiu estabelecer e classificar as características químicas das águas superficiais e subterrâneas e dos líquidos percolados.

Também foram realizadas comparações dos dados obtidos com os valores estabelecidos na Resolução CONAMA 20/1986 e a Portaria 1464 do Ministério da Saúde.

RESULTADOS

Com base nos resultados obtidos, observa-se que os rios da região enquadram-se dentro dos limites estabelecidos para rios classe-2, de acordo com a Resolução Conama 20/86.

A determinação dos tipos hidroquímicos através do Diagrama de Piper possibilitou a classificação das águas da área do AMC. Verificou-se para as águas superficiais que o tipo hidroquímico predominante é o cloretada-bicarbonata sódica (75%) e algumas levemente magnesianas (25%), obedecendo relações características do tipo $rCl>rHCO_3>rSO_4$, com rNa>rMg>rCa, observou-se entre íons cátions que o íon rNa predomina em praticamente todas as amostras sobre o rMg, assim como o íon rCl predomina sobre $rHCO_3$ em todas as amostras.

Entretanto, as águas subterrâneas com maior contribuição da litologia, os tipos hidroquímicos apontaram uma grande variedade de relações iônicas, sendo portanto caracterizadas pelo tipo mista e variando de cloro-sulfatada sódica, bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas e cloretada-sódica, são representadas pelas fórmulas iônicas: $rCl>rHCO_3>rSO_4$ e para os cátions rNa>rMg>rCa, esses resultados indicam a predominância entre os ânions do íon cloro e entre os cátions do íon sódio. O estudo das razões iônicas indicam que as águas subterrâneas apresentaram-se mais individualizadas que as águas superficiais.

Com respeito ainda às análises físico-químicas, as águas subterrâneas apresentaram pH variando de 4,7 a 7,0, classificando-as como moderadamente ácidas, no entanto o oxigênio dissolvido (OD) apresentou-se muito alterado para as águas subterrâneas, os valores oscilaram de 0,6 – 6,0 mg/l de O_2, refletindo uma forte influência de matéria orgânica consumindo oxigênio da água. No entanto, para as águas superficiais o OD apresentou uma faixa de variação normal, de 4,0 a 7,5 mg/l, mantendo-se dentro do limite estabelecido pela lei em vigor; já o pH registrou uma variação de 5,4 a 7,5 podendo serem consideradas como águas moderadamente ácidas a neutras.

Todas as análises físico-químicas apresentaram balanço iônico aceitável, com percentual abaixo de 10%.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, observa-se que os rios da região se enquadram nos limites estabelecidos para rios classe-2 de acordo com a Resolução CONAMA 20/86. Os resultados analíticos permitiram concluir-se que os rios da região apresentaram oxigênio suficiente para que o oxigênio dissolvido não atinja valores críticos, que venham estabelecer condições de anaerobiose.

As análises das águas superficiais e subterrâneas demonstraram que estas possuem composição química de acordo com a litologia a que estão associadas. Nota-se também, que as composições são mais individualizadas para os poços que para os pontos de amostragem. A composição iônica dos poços apontaram para uma maior dispersão nos ânions, podendo ter sido motivada por influência de mistura de águas salinas.

A classificação e qualidade das águas superficiais e subterrâneas não apresentaram indícios de contaminação das mesmas pelas atividades do aterro, porém os níveis de oxigênio dissolvido indicam-no como o parâmetro que mais comprometeu a qualidade da água subterrânea neste estudo, já que os valores em sua maioria encontram-se muito abaixo dos estabelecidos pela legislação em vigor.

O monitoramento da qualidade das águas e dos líquidos percolados é fundamental para a preservação dos recursos hídricos na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF. 1999. *Standard Methods for Examination of Water and Wastwater*, 14ª Edition.

DANIEL, D.E. 1993. *Geotechinical pratice for waste disposal*. Ed. Chapman & Hall, 683p.

D'ALMEIDA, M.L.O & VILHENA, A. 2000. *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. 2.ed. São Paulo, IPT/CEMPRE, 370p.

EIA/RIMA. 1992. *Aterro Metropolitano Centro – Estudo de Impacto Ambiental – Diagnóstico Ambiental da Área de Influência, VI – Tomo II*. Relatório de Diagnóstico, 134 -RT-2. Inédito.

VARIABILIDADE DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM DUAS ALTURAS NUMA PASTAGEM NA AMAZÔNIA

Moura, M.A.L.[1]; Mariano, G.L.[1]; Silva Junior, R.S.[1] & Meixner, F.X.[2]

[1]Departamento de Meteorologia (CCEN/UFAL). Glaubermariano@yahoo.com.br
[2]Biogeochemistry Department, Max-Planck-Institute for Chemistry, Mainz, Germany. meixner@mpch-mainz.mpg.de

ABSTRACT

A concentration of atmospheric ozone was measured at pasture site (Fazenda Nossa Senhora Aparecida) 10° 45' S, 62° 22' W, during the Large Scale Biosphere-Atmosphere - European Studies on Trace Gases and Atmospheric Chemistry (LBA-EUSTACH-99) field campaign. Observations were made almost continuously (average of 6 minutes) at the 0,5 and 4,5m. The time period of this expedition was 01.05-17.05.1999, during the local wet-to-dry-transition period. Ozone mixing ratios show diurnal maximum variations at noontime and minima at night. During this measurements period the average diurnal concentration were of the order 11,76 ppb at 0,5m and 12,8 ppb at 4,5m, while during the night the concentration were of 5 ppb at 0,5m and 7,8 ppb at 4,5m.

INTRODUÇÃO

Florestas tropicais representam um significante percentual de terra firme do mundo (~ 6%) e sua interação com a atmosfera permite trocas de grandes quantidades de gases e aerossóis, por causa da grande biodiversidade e heterogeneidade que podem alterar a composição química da troposfera.

As concentrações de O_3, CH4, N_2O e NO_2 são funções da intensidade de atividades antrópicas e naturais, como também de reações químicas que se produzem na atmosfera, após a emissão de gases precursores, e de fenômenos de diluição e transporte. Por sua vez, o ozônio é produzido na troposfera pela oxidação fotoquímica do CO e dos hidrocarbonos na presença de NOx. Os trópicos têm um papel crucial neste processo, uma vez que o elevado fluxo de radiação ultravioleta (UV) e alta umidade ambiental aumentam a formação de radical hidroxila (OH), como também a maioria da oxidação global dos gases traços de longa vida, radiativamente e quimicamente importantes, ocorrem atualmente nos trópicos (Crutzen, 1995). Especificamente o ozônio(O_3) é de fundamental importância para vida na superfície porque, entre outras propriedades, ele atua como escudo protetor não deixando a radiação ultravioleta do Sol alcançar a base da atmosfera. Crutzen *et al.* (1985) sugeriram que três processos são particularmente importantes na determinação da distribuição de O_3 na floresta tropical da Amazônia: 1) produção fotoquímica de O_3 associada com a queima de biomassa; 2) destruição de O_3 na camada limite nas reações com hidrocarbonetos e 3) deposição seca sobre a floresta.

Justamente por sua importância no processo de efeito estufa, o O_3 tem sido alvo de pesquisa devido à perspectiva de alteração da química da atmosfera global, já que o grau de intensidade dos oxidantes fotoquímicos está associado à concentração do O_3, devido a sua maior proporção entre esses oxidantes. Mas Roelofs *et al.* (1997) afirmaram que os hidrocarbonetos resultantes da combustão influenciam a concentração do O_3 troposférico em muitas partes do globo terrestre. Principalmente pelo fato do mesmo ser produzido pela oxidação fotoquímica do CO e dos hidrocarbonos na presença de NO_x.

O objetivo principal deste trabalho é descrever as características do ozônio juntamente com as variáveis meteorológicas em duas alturas em uma área desmatada na Amazônia durante o período de transição entre a estação chuvosa e seca, quando da realização do LBA-EUSTACH-99.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados os dados obtidos durante o projeto LBA-EUSTACH-99 (Large Scale Biosphere-Atmosphere - European Studies on Trace Gases and Atmospheric Chemistry), instalado no mesmo sítio experimental do antigo projeto ABRACOS, no período de 30.04 a 17.05.1999, na área de pastagem, que é uma fazenda de pecuária (Fazenda Nossa senhora Aparecida) localizada a 10° 45' S, 62° 22' W, a 293 m acima do nível médio do mar, cuja vegetação natural (floresta) foi totalmente substituída por gramínea (Brachiaria brizantha).

No intuito de monitorar as condições micrometeorológicas do local, foi instalada uma estação meteorológica automática (EMA), que fazia medição a cada 10s, com média a cada 30 minutos, e era constituída de um piranômetro (radiação global), instalado a 2 m de altura, uma sonda de umidade do solo e termômetro de solo (representativos de uma espessura de 10cm), dois termômetros e dois anemômetros (0,5 e 4,5m de altura) para medir temperatura do ar e velocidade do vento, pluviometria e, por fim, mediu-se a concentração do ozônio nas alturas de 0,5 e 4,5m a cada 10s, com médias de 6 minutos, utilizando-se do aparelho Modelo 49 da Thermo Environmental Instruments.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As estações do ano na região amazônica são classificadas climatologicamente por épocas seca e chuvosa. Na presente análise, o período selecionado (01.05 a 17.05.1999) possui características de período de transição entre a época chuvosa e seca, uma vez que foi registrado um total de precipitação de 25mm, sendo que as chuvas mais intensas ocorreram nos dias 30 (6,4mm), 01 (4,2mm), 02 (2,2mm), 11 (2,4mm) e 14

(6,4mm). Estes cinco dias representam 90% da precipitação do período considerado. Mesmo assim, pode-se observar na Tabela 1 que, excetuando o período inicial, já que vinha ocorrendo precipitação anteriormente, cuja umidade do solo oscilava em torno de 27%, a umidade do solo se manteve praticamente constante durante todo o período de observação (~12%).

As concentrações médias do ozônio nas duas alturas observadas estão representadas na figura 1. A variação diurna mostra que as concentrações máximas do ozônio ocorrem em torno do meio-dia ou 1-2 horas mais tarde, independente da altura, enquanto as baixas concentrações foram observadas durante à noite (Figura 2). Observou-se também que depois do pôr do Sol ocorre uma diferença maior entre as concentrações do ozônio nas diferentes alturas, sendo que a concentração na altura superior é muito maior do que na altura inferior.

Na maior parte do período estudado foi observado um gradiente negativo de ozônio (decrescente em direção a superfície) e em raríssimas ocasiões um gradiente positivo, ou seja, os valores da concentração observados próximo ao solo (O3#1) é maior do que na altura superior (O3#2). E, quando este fato ocorreu, deu-se no período entre 6 e 12 HL (Horas Local). Nos momentos em que o gradiente é nulo, significa afirmar que a região em estudo se encontra dentro de uma camada de mistura estável.

Experimentos na Amazônia (por exemplo, ABLE-2 e TRACE-A) forneceram as informações básicas sobre o ciclo de O_3 sobre a bacia, e demonstraram que a bacia Amazônica poderia atuar como um sumidouro ou uma fonte líquida para O_3, dependendo da estação e da quantidade de perturbações antropogênicas. O ozônio é depositado rapidamente no dossel da floresta úmida (Andreae *et al.*, 1992), resultando em um eficiente sumidouro superficial. Por outro lado, grandes quantidades de precursores de ozônio são emitidas na Amazônia, como por exemplo o NOx que é emitido dos solos e da queima de biomassa (Smyth et al., 1996). Ao mesmo tempo, a vegetação de floresta emite grandes quantidades de hidrocarbonos reativos, entre eles o isopreno (Zimmerman *et al.*, 1988). Estas emissões de hidrocarbonos são conhecidas por ser um fator principal que controla a fotoquímica da camada limite sobre a Amazônia, particularmente durante a estação úmida em que as fontes pirogênicas são mínimas (Jacob e Wofsy, 1990). Possivelmente, estas são as razões para os valores da concentração média do ozônio observados na Reserva Ducke no período chuvoso à superfície por Kirchhoff *et al.* (1990) que foram de 2 ppb no período noturno e 5,7 ppb no período diurno. Já os valores das concentrações médias observadas durante o LBA-EUSTACH-99 na pastagem, em Rondônia, mostraram-se um pouco maior em relação a reserva Ducke, já que variaram entre 5 ppb no período noturno e 11,76 ppb no período diurno para o nível de 0,5m, enquanto no nível de 4,5m foi de 7,93 ppb no período noturno e 12,8 ppb no período diurno, mostrando-se, portanto, mais conservador no nível superior.

CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra que a pastagem, no período de transição entre o período chuvoso – seco, concentra maior quantidade de ozônio nos níveis mais altos do que próximo a superfície. A concentração máxima foi observada por volta do meio-dia, tanto que a concentração média diurna foi de 11,76 ppb a 0,5m e 12,8ppb a 4,5m, enquanto que a concentração média noturna variou de 5ppb (0,5m) a 7,9pp (4,5m). A média diária registrada no período foi de 9ppb à 0,5m e 11ppb a 4,5m, o que vem confirmar um gradiente da concentração negativo em direção à superfície, como também destes resultados parecem refletir os efeitos de uma menor ação fotoquímica e maior perda de ozônio.

REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREAE, M.O.; CHAPUIS, A. & CROS, B. *et al.* 1992. Ozone and Aitken nuclei over equatorial Africa: Airborne observations during DECAFE 88. *J. Geophys. Res.*, 97, 6137-6148.

BROWELL, E.V., KIRCHHOFF, V.W.J.H. & NGANGA, D. 1992. Where did tropospheric ozone over southern Africa and the tropical Atlantic come from in October 1992? Insights from TOMS, GTE TRACE-A and SAFARI. J. Geophys. Res., 101, 24,251-24,278.

CRUTZEN, PJ. 1995. Overview of tropospheric chemistry: Developments during the past quarter century and a look ahead. *Faraday Discuss.*, 100: 1-21:

CRUTZEN, PJ.; DELANY, A.C. & GREENBERG, J. *et al.* 1985. Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season. *J. Atm. Chem.*, 2, 233-256,

GREGORY, G.L.; BROWELL, E.V.; WARREN, L. 1990. Amazon basin ozone and aerosol: wet season observations. J. Geophys. Res., 95, 16903-16912.

JACOB, D.J.; WOFSY, S.C. 1990. Budgets of reactive nitrogen, hydrocarbons and ozone over the Amazon forest during the wet season. *J. Geophys. Res*, 95: 16737-16754.

KIRCHHOFF, V.W.J.H; DA SILVA, I.M.O.; BROWELL, E.V. 1990. Ozone measurements in Amazonia: Dry season versus wet season. *J. Geophys. Res.*, 95, 16.913-16.926.

ROELOFS, C.J.; LILIEVELD, J.; SMITH, H.G.J.; KLEY, D. 1997. Ozone production and transports in the tropical Atlantic during the biomass burning season. *J. Geophys. Res.*, 102, 10637-1051,

SMYTH, S.B.; SANDHOLM, S.T.; BRADSHAW, J.D. *et al.* 1996. Factors influencing the upper free tropospheric distribution of reactive nitrogen over the South Atlantic during the TRACE-A experiment. *J. Geophys. Res.*, 101, 24165-24186.

ZIMMERMAN, P.R; GREENBERG, J.P.; WESTBERG, C.E. 1988. Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 93:1407-1416,

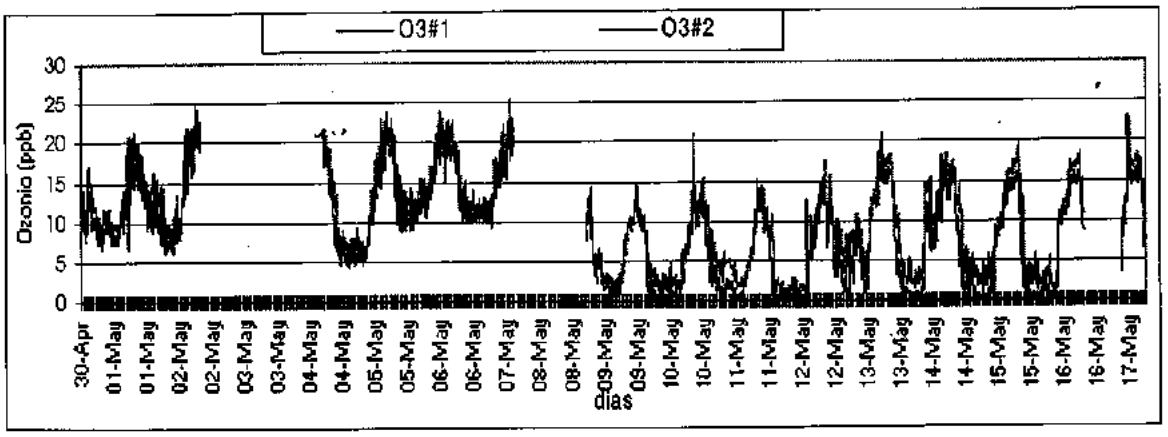


Figura 1. Variação média da concentração do ozônio (ppb) nas alturas 0,5m (O3#1) e 4,5m (O3#2) no período observado.

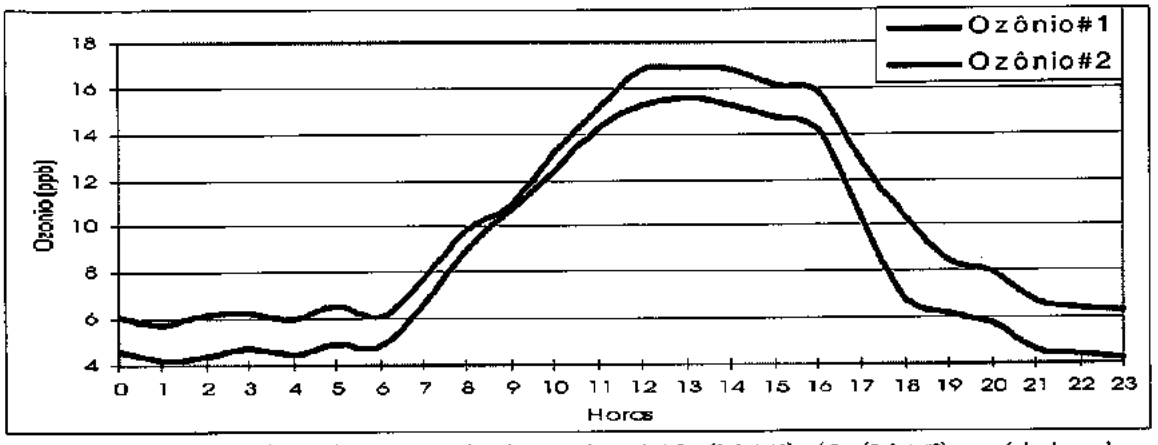


Figura 2. Variação média horária da concentração do ozônio nas alturas de 0,5m (Ozônio#1) e 4,5m (Ozônio#2) no período observado..

CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA PELAS ATIVIDADES DO CURTUME NO BAIRRO AREIA BRANCA, PORTO VELHO (RO)

Campos, J.C.V.[1]; Costi, A.C.Z.[1]; Julien, F.F.S.[2]; Vasconselos, P.J.S.[2] & Nascimento, D.A.[2]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Porto Velho-RO. jcviegas@pv.cprm.gov.br;
[2]Faculdade São Lucas, Graduando da Biologia. Porto Velho-RO

ABSTRACT

In Porto Velho town, tannery activities have been caused serious damages to water resources, mainly groundwater, that is source of water to inhabitants in its vicinity. Using a conductivimeter in groundwater, it was possible to evaluate its degree of contamination. The measures of conductivity were made in may of 2003, the end of rainy season in region, and varied from 10 to 1.431 mS/cm in 13 dug wells analyzed. It was possible to define a plume of contamination of around 60.000 m².

INTRODUÇÃO

O processo de curtimento de couro é uma das atividades industriais com alto potencial de contaminação para o meio ambiente, em especial para os recursos hídricos; principalmente, quando não são seguidos procedimentos técnicos que possam minimizar a introdução de uma diversidade de elementos químicos no meio ambiente (López *et al.*, 1998). O Cr^{+3}, que está presente nos resíduos do curtume, no solo apresenta-se estável com baixa toxidez, entretanto, sob determinadas condições, ele pode passar para Cr^{+6} que apresenta alta solubilidade e mobilidade, com características tóxicas e mutagênicas (Castilhos *et al.*, 1999).

A população do bairro Areia Branca, vizinha ao curtume localizado na estrada da Areia Branca, tem sofrido com o comprometimento da qualidade da água subterrânea que serve para o abastecimento particular, através de cacimbas, dos vários moradores locais. Tal fato tem causado vários transtornos aos moradores, uma vez que não há alternativas de abastecimento de água, senão a captação de água subterrânea através de poços.

OBJETIVOS E METODOLOGIA

A CPRM, juntamente com o departamento de Biologia da Faculdade São Lucas de Porto Velho, está desenvolvendo estudos na área para avaliar o grau de comprometimento da qualidade da água subterrânea e os possíveis efeitos à saúde da população local, através de aplicação de questionários e medições da condutividade elétrica em diversas cacimbas.

A utilização da condutividade elétrica da água subterrânea deve-se ao fato de que, dentre os processos no curtimento do couro, está o salgamento com NaCl (sal grosso), além de utilização de compostos com cromo.

Espera-se ter um diagnóstico da evolução da contaminação da água subterrânea fazendo um monitoramento bimestral da qualidade da água, envolvendo os alunos do curso de Biologia da Faculdade São Lucas. Com base nessas informações, serão propostas alternativas para mitigação dos danos causados ao meio ambiente e à população local.

DESENVOLVIMENTO

A área de estudo está inserida na cabeceira do igarapé Bate-estaca, no bairro Areia Branca, na cidade de Porto Velho (Figura 1). Geologicamente, a área está sobre o aqüífero jaciparaná, uma importante fonte de abastecimento de água para a população urbana de Porto Velho (Campos e Morais, 1999). Esta formação geológica é constituída por sedimentos fluviais tércio-quaternários (Adamy & Romanini, 1990).

Há alguns anos, a CPRM tem realizado medições esporádicas da condutividade elétrica da água subterrânea nas proximidades do curtume, atestando as alterações nos padrões físicos da qualidade da água. Em setembro de 2002, uma das medições em cacimba, a menos de 100 metros do curtume, indicou valores de 5.000 mS/cm.

As atividades de campo iniciaram em maio de 2003 com a aplicação de questionário em 13 residências e coleta de água subterrânea nas cacimbas para medição da condutividade elétrica in situ. As informações recolhidas se referem às características construtivas das cacimbas, uso da água, freqüência de utilização, número de moradores, problemas de saúde e qualidade da água.

Os valores de condutividade elétrica, para o período, variaram de 10 a 1431 mS/cm nas 13 cacimbas analisadas. Dessa forma, foi definida uma área de aproximadamente 60.000 m², onde a qualidade da água subterrânea encontra-se comprometida. Os valores nesta zona variam de 80 a 1431 mS/cm, com média de 400 mS/cm em sete amostras medidas (Figura 2).

Segundo as informações dos moradores, os mesmo utilizam a água para tudo, somente quando a água apresenta alta salinidade eles deixam de beber. Alguns moradores já se queixam de problemas renais e pressão alta devido à utilização dessa água.

Em algumas das residências, os moradores relataram que a salinidade da água tende a melhorar no período de chuvas (novembro a maio), piorando no período de estiagem (junho a outubro). Isto se deve, provavelmente, ao maior aporte de água para a recarga do aqüífero explotado, diluindo, assim, as concentrações do contaminante.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma parcela da população do bairro Areia Branca, há alguns anos, vem sofrendo com o consumo de água de baixa qualidade decorrente das atividades do curtume. Nesta primeira fase de estudo, procurou-se definir a área de contaminação. Num segundo momento, espera-se avaliar: o número de famílias que estão sendo afetadas, a evolução da pluma de contaminação através do seu monitoramento e as características físico-químicas da água subterrânea contaminada.

Há também a necessidade de definição da direção de fluxo da água subterrânea com maior precisão para se avaliar a velocidade de propagação da pluma de contaminação. Entretanto, a área não possui mapa altimétrico, sendo necessária, primeiramente, a realização de um levantamento topográfico.

Uma questão levantada, e que causa preocupação é que os moradores utilizam a água para tudo, e só deixam de bebê-la nos períodos em que a salinidade está elevada. Isso acontece, acredita-se, quando a água possui valores superiores a 500 mS/cm, valor este bastante anômalo para a área. Embora se saiba que um dos fatores de alteração da condutividade elétrica é a introdução de sal na água subterrânea, através do processo de salgamento do couro, outros elementos químicos podem estar presentes (ex. cromo) com nocividade muito superior ao NaCl introduzido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMY, A. & ROMANINI, S.J. 1990. *Geologia da Região Porto Velho - Abunã. Folhas Porto Velho (SC.20-V-B-V), Mutumparaná (SC.20-V-C-VI), Jaciparaná (SC.20-V-D-I) e Abunã (SC.20-V-C-V). Estados de Rondônia e Amazonas.* Brasília, DNPM/CPRM, 273p.

CAMPOS, J.C.V. & MORAIS, P.R.C. 1999. Morfologia dos Aqüíferos da área urbana de Porto Velho (RO). Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 13. Belo Horizonte. CD-Rom.

CASTILHOS, D.D. *et al.* 1999. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. *Rev. Bras. Agroc.*, 5(3):228-232. set-dez.

LÓPEZ, E.J. *et al.* 1998. *Recuperación de cromo presente en aguas tenerías.* Disponível em: <http://www.icp.csic.es/cyted/> Acesso em: 26 jun. 2003.

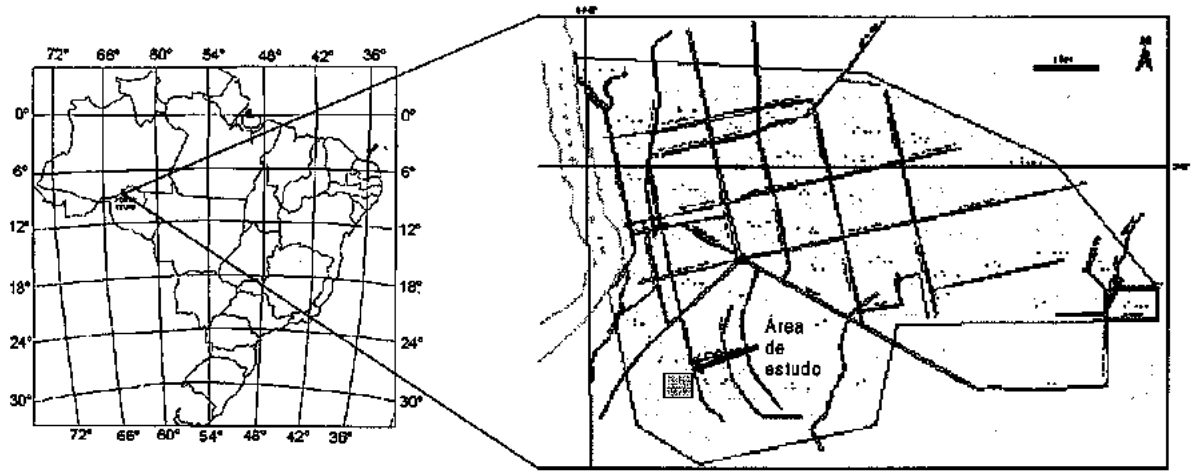


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo na zona urbana de Porto Velho (RO).

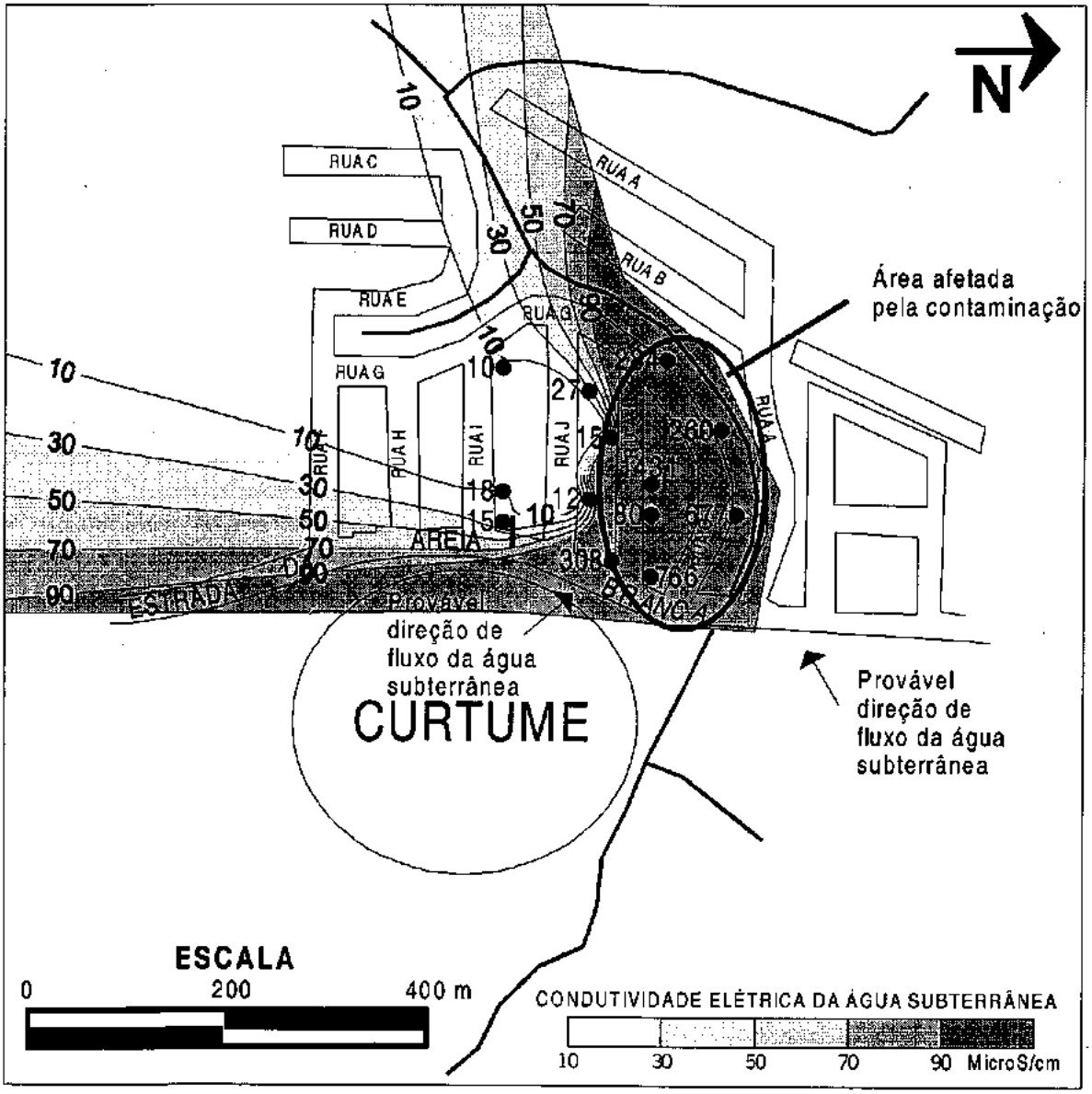


Figura 2. Mapa de condutividade elétrica da água subterrânea na área em estudo, indicando as cacimbas amostradas e seus respectivos valores.

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR SANEAMENTO *IN SITU*. ESTUDO DE CASO: BAIRRO JARDIM PRIMAVERA, PORTO VELHO, RONDÔNIA

Campos, J.C.V.[1] & Santos, E.R.[2]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Porto Velho-RO. jcviegas@pv.cprm.gov.br;
[2]Faculdade São Lucas, Graduando da Biologia. Porto Velho-RO

ABSTRACT

In Porto Velho town, most of its inhabitants live in areas without water and sanitation facilities. These are very important public health measures to contribute to the reduction in disease burden of population. Trying to solve this situation, it is very common to dig wells and construct on site sanitation. Otherwise, in areas with high groundwater level and high density of on site sanitation a great quantity of nitrogen compounds, pathogens microorganisms and organic synthetic substances are introduced, contributing to degrade groundwater quality consumed. Applying groundwater conductivity as a tool of research, it was possible to define areas with evidences of contamination by on site sanitation. Groundwater conductivity varied from 21 to 415 mS/cm, showing the highest values in central part of studied area.

INTRODUÇÃO

A água subterrânea é uma importante fonte de abastecimento para a população de baixa renda na zona periférica da área urbana de Porto Velho (RO). A construção de poços escavados (cacimbas) é a alternativa mais barata encontrada pela população para atendimento da sua demanda de água. Entretanto, devido à falta de saneamento básico, pois somente 2% da população da área urbana de Porto Velho possui esgotamento sanitário (CAERD, 1997), há a disseminação de fossas rudimentares para a destinação do esgoto doméstico. Neste quadro atual, há um adensamento do número de fossas que, juntamente com a baixa profundidade do lençol freático, faz com que haja o comprometimento da qualidade da água subterrânea consumida pela população. Nos Estados Unidos esta é uma das principais fontes de contaminação da água subterrânea nos centros urbanos (Fetter, 1993).

O sistema de saneamento in situ introduz, naturalmente, uma grande carga de compostos nitrogenados, elementos químicos diversos e microorganismos patogênicos no subsolo (Lawrence, 2001). Tais elementos alteram a condutividade elétrica natural da água subterrânea, sendo possível fazer um diagnóstico preliminar da contaminação por saneamento in situ somente através de um condutivímetro portátil.

A metodologia empregada consiste em se definir o background regional da condutividade elétrica da água subterrânea, que normalmente está associado às áreas com menor densidade populacional dentro da zona urbana. Dessa forma, faz-se um cadastramento das cacimbas, definindo uma malha de amostragem bem distribuída na área de estudo, de modo a se obter um mapa de isovalores da condutividade elétrica da água subterrânea. Como resultado, ter-se-á um mapa definindo as áreas com valores anômalos que, normalmente, estão associados às zonas de nível freático mais elevado, áreas habitadas mais antigas e mais densamente povoadas. Com base nessas informações, numa fase posterior, podem ser realizadas análises mais detalhadas nas áreas anômalas, principalmente para nitrato, que pode causar danos à saúde em concentrações maiores que 10 mgN/l, e para compostos orgânicos sintéticos, igualmente prejudiciais à saúde, e que estão associados a detergentes empregados na limpeza doméstica.

DESENVOLVIMENTO DOS TRABALHOS

A área de estudo é um bairro periférico da cidade de Porto Velho, com área de aproximadamente 294.000m² (Figura 1).

O bairro é caracterizado pela falta de saneamento básico (água encanada e rede de esgoto), sendo a população obrigada a recorrer a poços para abastecimento particular de água e a fossas rudimentares para destinação dos esgotos domésticos.

Geologicamente, a área se encontra sobre a formação Jaciparaná, que consiste em um importante aqüífero sedimentar multiacamadado poroso de origem fluvial e idade tércio-quaternária. A espessura deste aqüífero sedimentar pode alcançar até 90 metros de espessura em determinados pontos da área urbana, com alternância de sedimentos arenosos, siltosos, argilosos e camadas lateríticas (Campos, 1998). Consiste em um aqüífero confinado, com vazões de produção de até 50 m³/h (Campos & Morais, 1999). A extração de água por poços cacimba se dá nas camadas argilosas mais superficiais que fazem o confinamento do aqüífero Jaciparaná.

Os trabalhos se desenvolveram no mês de maio de 2003, período final das chuvas, quando o nível freático se encontra mais elevado, e com o levantamento de dados mediante aplicação de um questionário. As principais informações levantadas foram: profundidade e características construtivas do poço, nível estático, profundidade da fossa, uso, características e doenças relacionadas com a água, além de coleta de amostra de água para medição da condutividade elétrica. Foram cadastrados 23 cacimbas (poços escavados) e 1 poço tubular. Após a aplicação do questionário, as amostras de água coletadas em garrafas de 500 ml de água mineral foram encaminhadas ao escritório da CPRM em Porto

Velho (RO) para a medição da condutividade elétrica com o medidor portátil da CORNING.

A profundidade dos poços varia de 3,5 a 15 metros, com média de aproximadamente 6 metros. Os níveis estáticos encontrados na área no período de 14 a 16 de maio de 2003 são de 0,7 a pouco mais de 2 metros. Enquanto que a profundidade das fossas varia de 0,9 a 4 metros, sendo que, para 63% dos moradores que forneceram esta informação, a profundidade é de 2 metros. Causa preocupação o grande número de moradores entrevistados que desconhecem o tipo de esgotamento sanitário que sua residência possui (50%).

Observa-se que, neste período, em grande parte da área de estudo, o nível freático se encontra a menos de 2 metros de profundidade, fazendo com que as fossas fiquem dentro da zona saturada do solo.

No processo do tratamento in situ dos efluentes domésticos, cabe ao solo promover a depuração do líquido contaminante. A zona não saturada representa a primeira e a mais importante linha de defesa contra a poluição dos aqüíferos. Como a distância entre a base da fossa e o nível freático é mínima ou inexistente, para o período analisado, tal situação aumenta as chances de contaminação da água subterrânea, uma vez que os processos de depuração na zona saturada não são tão efetivos quanto os da zona não saturada (Lawrence, 2001).

A condutividade elétrica da água subterrânea para as cacimbas variou de 21 a 415 mS/cm, sendo possível observar que o núcleo do bairro é a região que apresenta os maiores valores. Nas zonas menos habitadas, a condutividade elétrica encontra-se em torno de 20 mS/cm. Uma das informações levantadas no questionário é de que alguns moradores se queixaram de coceira devido à utilização da água (Figura 2). Tal situação se reflete em alguns poços com condutividade elétrica superior a 75 mS/cm.

Numa segunda fase do projeto, mediante aquisição de recursos, espera-se realizar análises químicas mais completas nas áreas anômalas englobando os principais cátions e ânions, compostos orgânicos sintéticos, metais e bacteriologia.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Bairro Jardim Primavera apresentou índices bastante elevados de condutividade elétrica na água subterrânea da sua área central, indicando uma possível contaminação pelo saneamento *in situ*.

Existe uma diversidade de tipos de fossas, sendo que na área predominam fossas rudimentares. No sistema de saneamento *in situ*, a fossa séptica é a que apresenta os menores aportes de dejetos no subsolo, pois além do favorecimento por suas características construtivas, é feito um periódico esvaziamento da parte sólida. Dessa forma, cabe uma ação de educação ambiental à comunidade, na qual seja reforçada a idéia da necessidade de que as instalações de saneamento in situ sigam os padrões construtivos da fossa séptica e haja a sua manutenção através da retirada da matéria orgânica sólida regularmente de modo a minimizar os efeitos da contaminação da água subterrânea.

Um outro problema que se observa é o fato de que como o saneamento *in situ* utiliza a capacidade natural de atenuação do subsolo, esta capacidade fica comprometida uma vez que as fossas encontram-se dentro da zona saturada (pelo menos no período de estudo) fazendo com que a contaminação se alastre de acordo com a direção de fluxo da água subterrânea. Dessa forma, a utilização do sistema de fossas em área onde o nível freático se encontra elevado é inadequada, devendo as autoridades competentes dispor à população um sistema de canalização para coleta do esgoto doméstico e posterior tratamento.

BIBLIOGRAFIA

CAMPOS, J.C.V. 1998. *Avaliação Preliminar do Potencial Hidrogeológico da Cidade de Porto Velho (RO). Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 10. São Paulo, CD-Rom.

CAMPOS, J.C.V. & MORAIS, P.R.C. 1999. *Morfologia dos Aqüíferos da área urbana de Porto Velho (RO)*. Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 13. Belo Horizonte, CD-Rom.

CAERD-Companhia de Águas e Esgoto de Rondônia. 1997. *Diagnóstico dos serviços de saneamento básico do Estado de Rondônia*. Porto Velho, Porto Velho, n.p.

FETTER, C.W. 1993. *Contaminant Hydrogeology*. 1.ed. New York, Macmillan Publishing, 458p.

LAWRENCE, A. R. *et al.* 2001. *Guidelines for assessing the risk to groundwater from on site sanitation*. British Geological Survey Commissioned Report, CR/01/142, 97p.

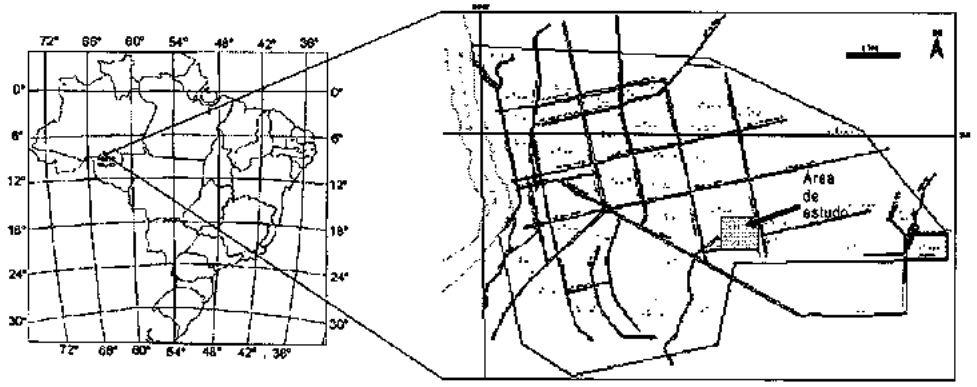


Figura 1. Localização da área de estudo na zona urbana de Porto Velho.

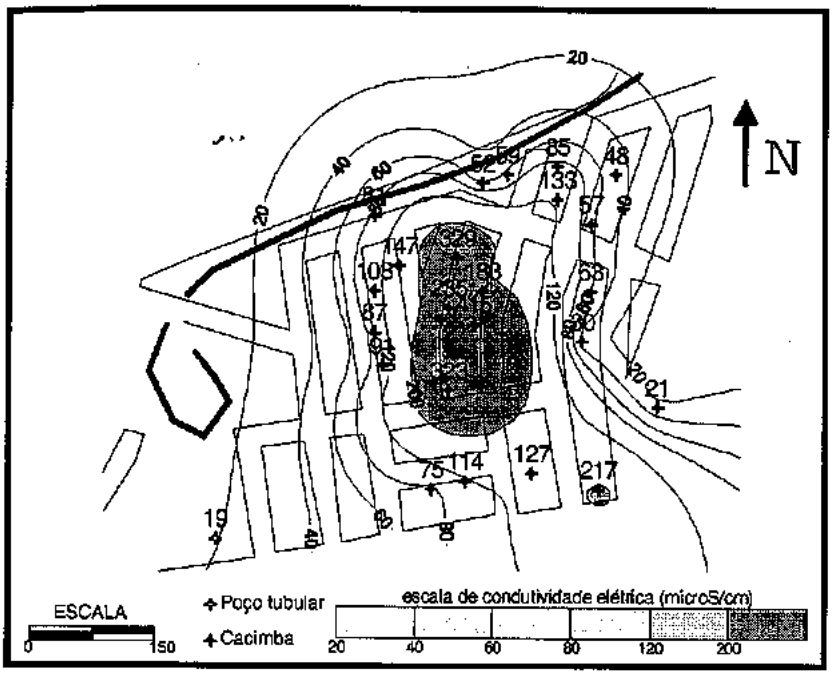


Figura2. Mapa de condutividade elétrica da água subterrânea no Bairro Jd. Primavera.

QUANTIFICAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO

Mendonça Filho, J.G.[1]; Macedo, A.C.O.[2]; Elias, V.O.[3]; Oliveira, E.A.[1] & Menezes, T.R.[2]

[1]Depto de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.graciano@geologia.ufrj.br; [2]CEGEQ/CENPES/ Petrobras. Rio de Janeiro-RJ; [3]Analytical Solutions. Rio de Janeiro-RJ

ABSTRACT

The Guanabara Bay is the second bigger bay of the Brazilian coast. The bay is one of most beautiful of the world and shelters an ample and protected natural environment, preponderant factor for the development of the region. Due the pollution of this ecosystem, today, the bay represents an important focus of environmental interest. In order to characterize the organic composition and determinate the preservation degree of the organic components of bottom sediments from Guanabara Bay, ninety two samples from these sediments were collected. These samples were submitted to techniques of organic geochemistry (Total Organic Carbon – TOC, Rock-Eval Pyrolysis and GC and GC-MS analysis) to determinate the amount and quality of the organic matter, and twenty five samples were submitted to microscopy analyses (transmitted white light and incident ultraviolet light). The TOC values of the twenty-five samples range from 0.04 to 6.1% indicating the high preservation degree of the organic matter. The results of the microscopy investigation showed that occur a predominance of amorphous organic matter (AOM) over the palynomorphs and phytoclasts. The liptinitic material showed a light yellow-greenish yellow fluorescence color. The percentages of AOM, the TOC values and fluorescence color indicate a high degree of preservation of the organic matter. The TPH and UCM values are present at levels as high as 900 and 2000ppm, respectively. The biomarker mass fragmentograms revealed the predominance of the mature isomers, indicating a contribution of petrogenic wastes to the sediments. The integration of the results from organic geochemistry and microscopy techniques indicate that the sediments of the baía de Guanabara present very high hydrocarbon pollution, deposited in dysoxic-anoxic environment.

INTRODUÇÃO

A caracterização do material orgânico contido em sedimentos é uma questão importante para diversas áreas do conhecimento como a Biologia, Química, Geologia Ambiental etc. Estas áreas empregam um número variado de técnicas para a caracterização da matéria orgânica. Para a quantificação e qualificação da contaminação nos sedimentos de fundo da baía de Guanabara foi utilizada a integração de técnicas de microscopia e geoquímica orgânica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de caracterizar o conteúdo orgânico e determinar o grau de preservação em que se encontram os componentes orgânicos, 92 amostras de sedimentos de fundo da baía da Guanabara foram coletadas utilizando o amostrador de fundo - Van Veen, durante o período de 16 a 18 e de 23 a 24 de novembro de 1999, no projeto *Caracterização Ambiental e Monitoramento nas Baías de Guanabara e Sepetiba* desenvolvido no DEGEO / IGEO / UFRJ / FAPERJ em parceria com o LAGEMAR/UFF.

Deste total, 92 amostras foram analisadas, numa fase preliminar, para o estudo da quantificação e qualificação da contaminação por petróleo e seus derivados nos sedimentos de fundo da baía da Guanabara, utilizando-se técnicas de geoquímica orgânica (COT, Pirólise Rock-Eval, CG e CG-EM) e 25 amostras foram submetidas ao exame sob microscopia óptica (microscopia em luz branca transmitida e fluorescência).

Os sedimentos de fundo da baía da Guanabara analisados apresentam litologicamente uma composição variando de lama a areia, observando-se que os sedimentos mais arenosos situam-se na entrada da baía, os mais lamosos localizam-se mais ao fundo da baía (próximo aos manguezais) e os sedimentos com características mistas (lama arenosa) encontram-se na porção central da baía.

QUANTIDADE DE MATÉRIA ORGÂNICA

A quantidade de matéria orgânica pode ser expressa pelo teor de Carbono Orgânico Total (COT), obtido por análises químicas. O conteúdo de carbono orgânico total está relacionado à quantidade, qualidade e evolução térmica da matéria orgânica contida nas amostras. O valor médio percentual de COT das amostras analisadas foi de aproximadamente 3,0%; no entanto, valores muito abaixo dessa média, foram observados nas amostras de sedimentos arenosos, localizadas na entrada da baía de Guanabara, onde o valor médio percentual equivale a 0,6%. Os valores mais elevados de COT foram observados, predominantemente, nas amostras de sedimentos lamosos, com média equivalente a 4,3% (Figura 1).

QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA

A classificação da matéria orgânica foi determinada em lâminas organopalinológicas, de acordo com métodos e classificação pré-estabelecidos utilizando microscopia em luz branca transmitida e microscopia em luz ultravioleta incidente. Observações em lâminas organopalinológicas mostraram um predomínio de matéria orgânica amorfa (17,2 - 82,6%) em relação aos palinomorfos (material liptinítico 2,9 - 20,3%) e aos fitoclastos (material lenhoso 8,4 - 64,7%). O percentual de zoomorfos (palinoforaminíferos e tintinídios) nas amostras variou de 0,3 - 6,3%.

Nas amostras analisadas, a matéria orgânica amorfa ocorre sob a forma de grumos ou dispersa, com coloração variando do castanho ao marrom. A matéria orgânica liptinítica (palinomorfos) esta representada por esporomorfos (esporos e grãos de pólen) e por microplâncton de parede orgânica marinho e/ou microplâncton de água doce.

O microplâncton de parede orgânica marinho está representado por ocorrências de algas do grupo dos Dinoflagelados e das *Prasinophytas*; o microplâncton de água doce, foi caracterizado apenas por algas do gênero *Botryococcus* exibindo suas colônias e estruturas internas visíveis e identificáveis e algumas ocorrências de *Pediastrum*.

Na fração lenhosa da matéria orgânica, que está representada por componentes orgânicos do grupo dos fitoclastos, observou-se o predomínio de fitoclastos não opacos não degradados em relação aos degradados, além do maior percentual de cutículas degradadas, o que sugere que estes componentes sofreram certo grau de transporte da área fonte ao sítio de deposição, baía da Guanabara.

Dentre o grupo dos zoomorfos foram caracterizados apenas tintinídios e microforaminíferos, além de tecamebas.

Nas amostras, a matéria orgânica amorfa apresentou uma coloração de fluorescência variando do laranja-claro ao castanho-escuro, apresentando-se, por vezes, sem fluorescência; os esporomorfos apresentaram uma coloração variando do amarelo-claro ao amarelo-esverdeado ou amarelo-intenso; já o microplâncton de parede orgânica marinho apresentou coloração de fluorescência variando de amarelo-intenso a amarelo-esverdeado, e o microplâncton de água doce apresentou coloração de fluorescência variando de amarelo-esverdeado intenso a muito intenso. No grupo dos fitoclastos somente as cutículas apresentaram coloração de fluorescência a qual varia de amarelo-esverdeado a amarelo-alaranjado, ou de laranja-claro a castanho-claro. As colorações de fluorescência desses componentes orgânicos sugerem que o ambiente em que se encontram tais componentes é propício à preservação da matéria orgânica.

QUANTIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO

Para o estudo da matéria orgânica molecular, presente nos sedimentos de fundo da baía de Guanabara, foram utilizadas técnicas de geoquímica orgânica composicional e molecular (total de hidrocarbonetos, Carbono Orgânico Total e pirólise Rock-Eval). Os resultados de Pirólise Rock-Eval mostraram valores muito elevados de S1 (até 3,49 mg HC/g rocha) e do Índice de Produção (IP de até 0,24) sugerindo a presença de contaminação por hidrocarbonetos, uma vez que as amostras analisadas dos sedimentos de fundo da baía de Guanabara apresentam valores muito baixos de S2 (de até 12,94 mg HC/g rocha) e IH (até 268,68 mg HC/g COT) e muito elevados de S3 (até 7,86 mg CO / g rocha) e IO (de até 614 mg CO / g COT), indicando o baixo grau de transformação da matéria orgânica.

QUALIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO

Para a análise da qualificação da contaminação, as amostras de sedimento de fundo da baía da Guanabara foram congeladas e analisadas para Hidrocarbonetos Total do Petróleo (HTP), UCM (*Unresolved Complex Mixture*) e Biomarcadores (Terpanos e Esteranos). As análises químicas de hidrocarbonetos nos sedimentos indicaram a presença de HTP de até 900 ppm e UCM de 2000 ppm, sugerindo também um elevado grau de contaminação dos sedimentos (Figura 2). O conteúdo de hidrocarbonetos é mais elevado na porção norte da baía, enquanto a concentração de UCM é mais elevada ao sul. Como era de se esperar, os valores mais baixos de UCM e HTP estão presentes nas amostras de areia localizadas na entrada da baía. As análises de biomarcadores, cromatogramas de massa m/z 191 (terpanos), indicou a predominância dos hopanos 17α(H), 21β(H), os isomeros maturos, confirmando uma origem predominantemente petrogênica para os hidrocarbonetos analisados. A mesma característica foi observada nos cromatogramas de massa m/z 217 (esteranos), indicando o predomínio dos isômeros maturos (Figura 3).

CONCLUSÕES

A quantidade e qualidade da matéria orgânica puderam ser caracterizadas com base nos valores de COT juntamente com as análises microscópicas em lâminas organopalinológicas. O valor médio percentual de COT para o conjunto de amostras foi de 3,0%, onde os valores mais elevados foram encontrados nos sedimentos lamosos próximos à desembocadura dos rios e que apresentam percentuais mais elevados de componentes orgânicos do grupo dos fitoclastos. Já a quantificação da contaminação por petróleo e seus derivados foi caracterizada pelos valores elevados de S1 e IP da Pirólise Rock-Eval e pelos elevados valores do HTP e UCM obtidos pelas análises cromatográficas.

O exame microscópico de 25 amostras mostrou que a matéria orgânica amorfa predomina em relação aos palinomorfos e fitoclastos. Sendo assim, associa-se a esta quantidade de matéria orgânica amorfa o fato de o material amorfo estar relacionado à degradação microbiológica (bactérias/microorganismos) sofrida por todos os tipos de componentes da matéria orgânica na baía da Guanabara. Os percentuais elevados deste tipo de material orgânico indicam um alto grau de degradação microbiológica do material orgânico, com alta taxa de preservação deste material no ambiente da baía (até 6% COT), também constatado pelos teores de COT e coloração de fluorescência. Este fato sugere que a maior parte das amostras de sedimentos de fundo da baía de Guanabara analisadas foi depositada em um ambiente desóxico-anóxico (0,17 a 1,31 mgO_2/l de água).

No geral, a fração dos hidrocarbonetos alifáticos presentes nos sedimentos de fundo da baía da Guanabara apresentou um típico perfil de fonte petrogênica. As análises de HTP, UCM e biomarcadores caracterizaram, juntamente com as análises de COT e pirólise Rock-Eval, as áreas com maior aporte de resíduos industriais (contaminação por petróleo e seus derivados).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MENDONÇA FILHO, J.G. 1999. Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânica em rochas do Paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Rio Grande do Sul, UFRS, 338 p. Tese de doutorado.

MENDONÇA FILHO, J.G.; IEMMA, M.B.; CARVALHO, M.A & MENEZES, T.R. 2002. Aplicação de técnicas organogeoquímicas & organopetrográficas na caracterização da degradação ambiental da Baía de Guanabara. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41. Anais. João Pessoa:245.

MENDONÇA FILHO, J.G.; ELIAS, V.O.; MACEDO, A.C.O.; IEMMA, M.B. & MENEZES, T.R. 2001. Estudo dos componentes orgânicos particulados presentes nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara: uma contribuição à caracterização da degradação ambiental. *Congresso Brasileiro de Geoquímica, 8;Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul*, 1. Anais. Curitiba, CD-Rom.

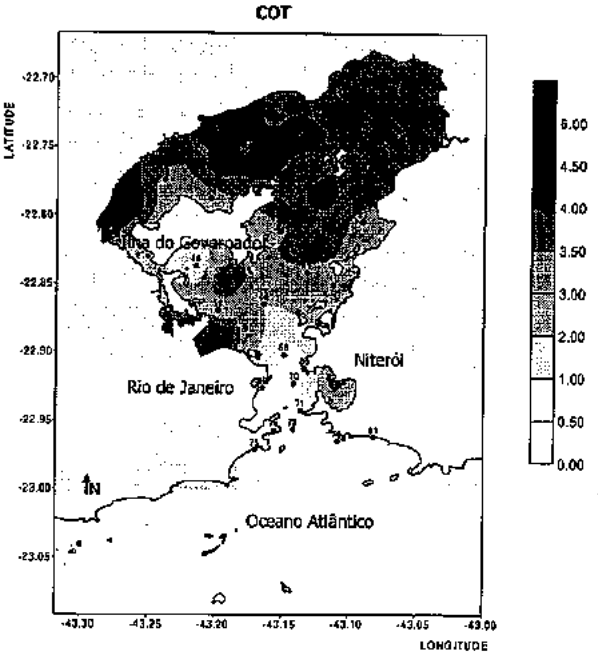


Figura 1. Valores de Carbono Orgânico Total (COT) de amostras de sedimento de fundo da Baía de Guanabara.

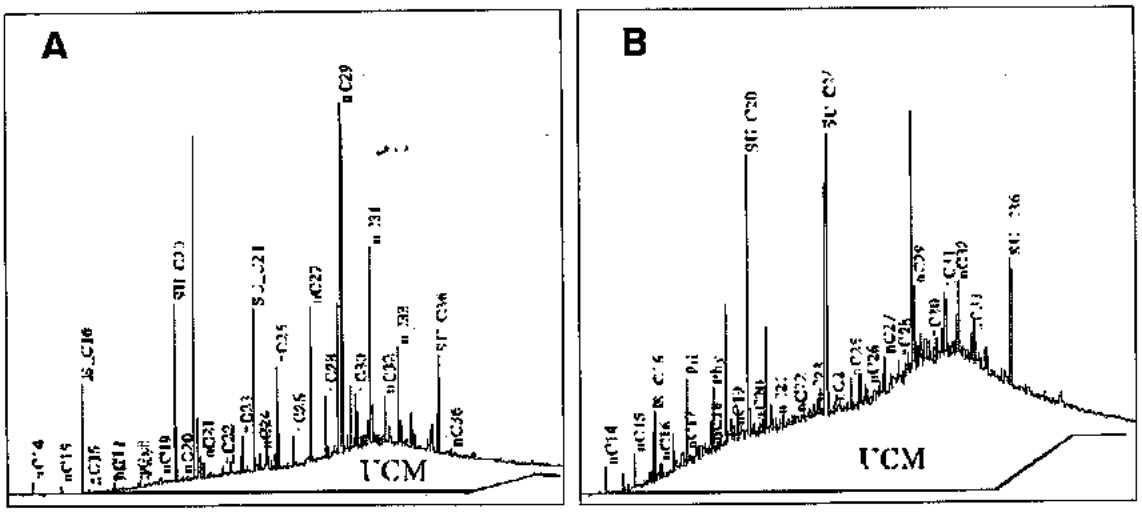


Figura 2. Cromatogramas gasosos de amostras de sedimento de fundo da baía de Guanabara: A – *porção norte da baía de Guanabara;* B - *porção norte da baía de Guanabara.*

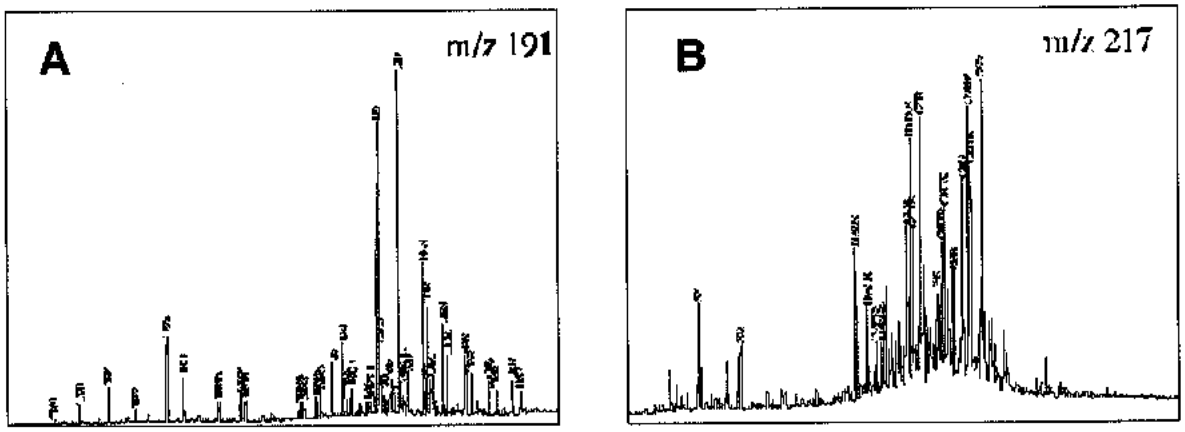


Figura 3. Cromatograma de massa de amostras de sedimento de fundo da baía de Guanabara. A – *m/z 191(terpanos); B – m/z 217 (esteranos).*

MONITORAMENTO AMBIENTAL EM TORNO DO EMISSÁRIO DA ETE CABIÚNAS, MACAÉ (RJ)

Gabardo, I.[1]; Godoy, J.M.[2,3] & Paranhos, R.[4]

[1]Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, Petrobras. irene@cenpes.petrobras.com.br; [2]Departamento de Química (PUC-RJ). jmgodoy@rdc.puc-rio.br; [3]Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear. jmgodoy@ird.gov.br; [4]Instituto de Biologia (UFRJ). Rio de Janeiro-RJ. rodpar@biologia.ufrj.br

ABSTRACT

Aiming to treat the produced water generated on the Campos Basin oilfield, an effluent treatment unit (ETE Cabiúnas) was built, near the city of Macaé, Rio de Janeiro. Since 1998, an annual monitoring program is conducted near its discharge point. Concentration of barium, HPA and ammonium are determined in seawater and in some cruises were assessed hydrocarbons in sediments. The results have shown no significant increase in the contaminants in seawater or sediments around discharge point.

INTRODUÇÃO

A estação de tratamento de efluente (ETE) de Cabiúnas foi construída com o objetivo de tratar a água de formação que chega junto com o petróleo recebido da área de produção da Bacia de Campos. O seu processo de tratamento é dividido em três etapas básicas: tratamento primário, que consiste em sistemas formados por tanque regularizador de vazão, separador de água e óleo e flotador; tratamento secundário, que consiste

na utilização de oxidação química com peróxido de hidrogênio; e descarte final através de emissário submarino. A vazão de descarte médio é de 4800 m³/dia. O emissário consiste em um tubo de 12" de diâmetro com 12,4 km em terra e 4 km em mar. Na extremidade final do emissário existe um difusor com dois bicos que possibilita a dispersão do efluente na água do mar.

A área de estudo compreende a região da plataforma interna entre as isóbatas de 5 e 20 metros, localizada entre 3 e 5 km da costa no município de Carapebus, RJ. O emissário tem seu dispersor situado nas coordenadas geográficas latitude 22°17'30,72"S e longitude 41°35'34,17"O ou UTM 232.841E e 7.532.541N Datum de Aratu-Bahia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Anteriormente à obtenção da licença de pré-operação para o emissário da ETE de Cabiúnas e após, com o efetivo descarte do efluente através do emissário a partir de 14/07/98, foram realizados, anualmente, monitoramentos da água do mar, com o objetivo de avaliar o possível impacto do descarte de efluente da ETE de Cabiúnas no ambiente marinho da região. Foram escolhidos os parâmetros críticos do efluente para serem monitorados na água do mar, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais (HPA), bário, e amônia. As campanhas para o monitoramento da água do mar no entrono do emissário ocorreram: 23 a 28 de março (verão) e 9 a 14 de julho (inverno) antes da operação do emissário, um mês após o início do funcionamento, no período de 7 a 13 de agosto de 1998; e depois, desde o ano de 2000, anualmente. No presente trabalho serão apresentados os resultados das campanhas até 2002.

A estratégia amostral para coleta de 1 mês após início da operação do emissário foi desenvolvida de acordo com a FEEMA e o Serviço de Engenharia da PETROBRAS. O monitoramento da água do mar foi realizado durante o período de uma semana em quatro estações eqüidistantes da saída do emissário, à meia profundidade, num raio de 1 km, nas direções sudeste, nordeste, noroeste e sudoeste e uma estação denominada Branco, distante 5 km na direção sudeste. Além das amostras previstas, foram coletadas duas amostras adicionais: Extra 1 e Extra 2, que distanciaram de 60 e 150 m, respectivamente, da saída do emissário. As amostras foram coletadas em intervalos constantes, seguindo-se a tábua de marés, em períodos de enchentes e vazantes. O período de amostragem abrangeu marés de sigízia (com variação de 0,1 a 1,3 m) e quadratura (com variação de 0,4 a 0,9 m).

Em virtude dos resultados obtidos em ago/98, que não demonstraram influência significativa das marés na concentração dos parâmetros estudados, ao longo de uma semana, optou-se por restringir o tempo de coleta para 2 dias e aumentar o número de estações. Nos anos seguintes foi estabelecido um plano amostral composto por oito estações de coleta, sendo quatro em um raio de 500 metros e quatro num raio de 1.000 metros da saída do emissário (Figura 1), nas mesmas direções estabelecidas na malha de ago/98 e a estação considerada controle (5km da saída do emissário, direção sudeste). As amostras foram coletadas em períodos de enchente e vazante, considerando a amplitude das marés vigentes.

Na campanha de cerca de três anos após o funcionamento do emissário, realizada em maio de 2001, foram também coletados sedimentos em testemunhos. Foram amostradas três estações utilizando um multicorer, sendo uma situada a 500m em direção sudeste (SE 500) e outras duas localizadas a 1.000m em direções: sudoeste (SO 1.000) e nordeste (NE 1.000). Foram testados tubos de acrílico e de aço inox em cada lançamento do equipamento.

Metodologias de campo e análise

Para a determinação de amônia, as amostras foram coletadas e armazenadas em frascos de polipropileno de 1 L, previamente lavados com HCl 1:1, rinçados com água ultrapura (Milli-Q® Gradient UV). Antes de coletar as amostras, os frascos foram rinçados com as mesmas. As amostras para as determinações de nutrientes foram imediatamente (no máximo cinco minutos) congeladas em *freezer*. O nitrogênio amoniacal ($N\text{-}NH_3$ + $N\text{-}NH_4^+$, a partir de agora denominado "amônia") foi determinado pelo método do azul de indofenol (Parsons *et al.*, 1984), as amostras foram analisadas em triplicata

Para a determinação de HPA, as amostras de água do mar foram coletadas em garrafa Go-Flo (General Oceanics) de 2,5 L, revestida internamente de teflon ou em frascos de vidro de 2 L, previamente limpos. A análise dos HPA totais em água foi efetuada por fluorescência de ultravioleta e os comprimentos de onda de excitação e emissão foram 310 e 360nm, respectivamente (IOC-UNESCO, 1984). Os HPA totais foram medidos em equivalentes de criseno. A análise de HPA em sedimentos foi realizada por extração em ultrassom e análise pelo procedimento EPA-8270, utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e também por fluorescência de ultravioleta.

As concentrações de bário em solução na água do mar foram obtidas através da leitura direta das amostras em um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) Perkin-Elmer, modelo 1000, empregando-se escândio como padrão interno. Em paralelo, foi realizada a determinação de bário na amostra de referência certificada CASS-3, tendo sido obtidos valores coerentes aos citados na literatura (Klinkhammer & Chan, 1990).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após um mês de funcionamento do emissário, foram analisadas 40 (quarenta) amostras. Os resultados obtidos para amônia [<0,0014 a 0,0267 mg L^{-1}] e bário [0,0065 a 0,0155 mg L^{-1}] evidenciaram que o corpo receptor (água do mar) se encontrava dentro dos limites permissíveis para águas salinas da classe 5,

destinadas à recreação de contacto primário, proteção das comunidades aquáticas e à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana. Estes limites são respectivamente 0,4 e 1 mg L^{-1} para amônia e bário. No caso dos hidrocarbonetos, como a legislação não fornece índices, os resultados obtidos foram comparados com os de outras regiões costeiras brasileiras, e até mesmo com resultados da própria região obtidos antes da entrada em operação da ETE de Cabiúnas. Foi possível constatar que os resultados de hidrocarbonetos [HPAs totais, expressos em equivalentes de criseno: 0,052 a 0,438 µg L^{-1}], não evidenciaram impacto naquele ecossistema. A literatura internacional cita as concentrações de HPA na faixa de 1 a 2 µg L^{-1} para ambientes não-impactados, determinados pela técnica de fluorescência de UV (Law, 1981; Weber, 1991).

A Tabela I apresenta uma comparação dos resultados em água do mar para as análises de HPA, amônia e bário obtidos nas campanhas realizadas após a operação do emissário com dados pretéritos da região, ano de 1993 (BIORIO-UERJ, 1993), dados coletados em março e julho de 1998 (PETROBRAS, 2002).

Os resultados de HPA e Bário na campanha de maio/2001 se mostraram mais altos que os constatados em campanhas anteriores, mesmo na estação controle nos dois momentos da coleta, o que sugere a hipótese de não haver uma fonte única de aporte para os parâmetros estudados na região.

Quanto aos fenóis em água do mar, os dados pretéritos indicaram valores na faixa de < 1 a 4 µg L^{-1} (BIORIO, 1993), e na campanha de julho de 1998, antes da operação do emissário, concentrações inferiores a 10 µg L^{-1}. Os valores de 2,2 e 0,6 e 0,9 µg L^{-1} foram encontrados para um mês e dois anos após a operação do emissário. As diferenças encontradas são pequenas e podem ser atribuídas às técnicas analíticas empregadas. Com base nos níveis de fenóis, pode-se concluir que não houve alteração na água do mar na região estudada após o funcionamento do emissário.

O grau de diluição entre as amostras do efluente e água do mar variou de 34 mil a 90 mil para os HPA, de 9 a 400 mil para a amônia e de 1 a 3 mil para o bário, nas amostragens realizadas após o início da operação do emissário.

A Tabela 2 apresenta os níveis de hidrocarbonetos obtidos nos sedimentos coletados na região próxima ao emissário da ETE de Cabiúnas. Na campanha de maio de 2001, foram realizadas coletas muito próximas à saída do emissário (500m e 1.000m) que representam, portanto, cenários mais críticos do ecossistema, haja visto o descarte contínuo via emissário. Os resultados de HPA em sedimentos, realizados por CG-EM, encontrados nas amostras de mai/2001 foram na faixa de 28 a 647 ng g^{-1}, enquanto os sedimentos analisados em jul/1998 apresentaram concentração na faixa de 8 a 310 ng g^{-1} (PETROBRAS, 2002). Estes resultados estão dentro das faixas de concentração anteriormente encontradas para a região em estudo e bem inferiores aos níveis citados como causadores de efeito biológico.

Levando-se em conta todas as concentrações medidas dos parâmetros estudados na água do mar, no sedimento e as taxas de diluição para o efluente em relação ao corpo receptor, conclui-se que o aporte de efluente proveniente da ETE de Cabiúnas não produziu até o momento nenhuma alteração perceptível à qualidade da água e sedimento da região costeira adjacente ao emissário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIORIO-UFRJ. 1993. *Projeto Cabiunas*. Relatório Final. Rio de Janeiro, Fundação BIO-RIO, Contrato Petrobrás 824.2.580.93-1, 169p.

LAW, R.J. 1981. Hydrocarbon concentrations in water and sediments from UK marine waters, determined by fluorescence spectroscopy. *Marine Poll. Bull.*, 12(5), 153-157.

PETROBRAS. 2002. *Monitoramento Ambiental da Área de Influência do Emissário de Cabiúnas – Região de Macaé, RJ*. Convênio PETROBRAS/ UFRJ/UERJ/PUC/UFF/UENF/UNIRIO, 276 p.

KLINKHAMMER, G.P. & CHAN, L.H. 1990. Determination of barium in marine water by isotope dilution ICP-MS. *Anal. Chim. Acta*, 232-323-329.

PARSONS, T.R.; MAITA, Y. & LALLY, C.M. 1984. *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*. Pergamon Press, Oxford, 173p.

UNESCO-Intergovernmental Oceanographic Commission. 1984. Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and beaches. Manual and Guides, 13:34.

WEBER, R.R. & BICEGO, M.C. 1991. Survey of petroleum aromatic hydrocarbons in São Sebastião Channel, SP, Brazil, november 1985 to august 1986. *Bol. Inst. Oceanogr.*, S. Paulo, 39(2), 117-121.

EPA-8270C. Gas chromatography/mass spectrometry for semivolatile organics capillary column technique. In CD: SW 846 Test method for solid waste physical/chemical methods.

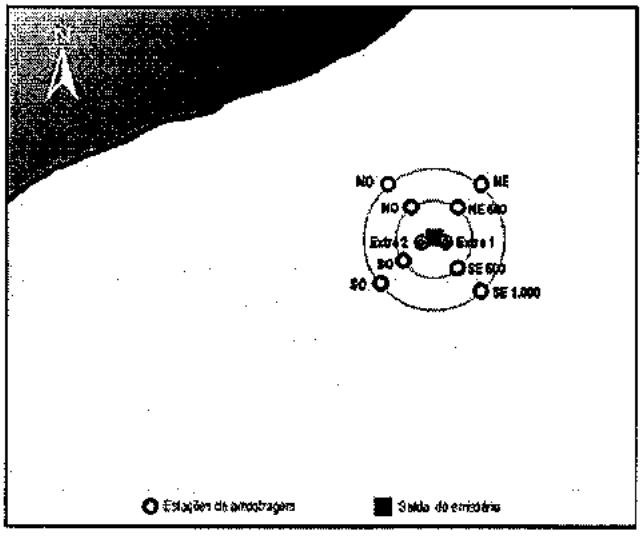


Figura 1. Posicionamento das estações de coleta em 2000 e 2001.

Tabela 1. Comparação de resultados de concentração na água do mar para HPA, Bário, Amônia e Fenóis, antes e após operação do emissário.

		Antes da Operação			Após a Operação			
Parâmetro	Conama	1993	Março 1998	Julho 1998	1 mês ago/98	2 anos mai/00	3 anos mai/01	4 anos jun/02
HPA (µg.L-1)	*	<0,01-0,24	<0,12-0,59	0,10-0,56	0,030-0,438	0,026-0,241	Média=4,27 0,05-0,98a	Média=0,32 0,07-1,03
Amônia (µg.L-1)	400	<8,3	1,4-8,4		1,4-26,7	3,9-109	10-70	1,4-13,2
Bário (µg.L-1)	1	nr	nr	6,0-12,3	6,46-15,47	5,3-13,6	7-36,3	4,8-6,8
Fenóis (µg.L-1)		<1-4*		<10**	2,2***	0,6-0,9***		

HPA: determinado por Fluorescência de UV a CG-EM
* Método colorimétrico (reação com 4 aminoantipirina) ** SPME – CG-PID *** P&T CG-PID

Tabela 2. Hidrocarbonetos em sedimentos marinhos, coletados em maio/2001, no entorno do ponto de descarga do emissário de Cabiúnas (peso seco).

Amostra		THP ($\mu g.g^{-1}$)	$\sum$ n-alcanos ($ng.g^{-1}$)	MCNR ($\mu g.g^{-1}$)	HPA ($ng.g^{-1}$)	$\sum$ HPA ind ($ng.g^{-1}$)
	Técnica		CG-FID		Fluoresc.-UV	CG-EM
SE 500	A	6,06	239,7	nd	220	209,9
acrílico	B	13,41	333,8	nd	980	562,1
	A	25,51	333,8	nd	9700	492,8
	B	27,44	-	-	10180	536,8
SE 500	C	42,12	1086,7	nd	15720	647,3
Aço Inox	D	44,29	1431,8	nd	18770	-
	E	52,53	1045,8	nd	18910	-
SW 1000	A	2,43	117,7	nd	90	123,8
Aço Inox						
	A	24,31	1322,0	nd	2380	230
	B	17,39	746,1	nd	2800	362,2
NE 1000	C	30,41	14361,9	124,9	3750	-
Aço Inox	D	25,78	1453,7	nd	220	-
	E	17,96	1821,4	nd	10	-
	A	29,52	696,8	nd	1660	28
	B	34,84	1296,9	nd	4460	-
NE 1000	C	38,95	1660,9	nd	4460	-
Acrílico 1	D	38,75	3052,3	nd	2810	-
	E	24,90	2381,8	nd	720	-
	A	42,31	1820,1	nd	2390	-
	B	52,64	845,0	nd	2810	-
NE 1000	C	41,85	-	-	5180	-
Acrílico 2	D	48,60	-	-	5910	45,1
	E	21,73	3199,0	nd	1370	-
	F	29,01	3252,8	nd	1570	98,4

A: 0-5cm; B: 5-10cm; C: 10-15cm; D: 15-20cm; E:20-25cm; F:25-30cm
THP : Total de Hidrocarbonetos de Petróleo
HPA : Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
MCNR : Mistura Complexa Não Resolvida

PRESENÇA DE METANO NATURAL *VERSUS* CONTAMINAÇÃO SUBTERRÂNEA POR COMBUSTÍVEIS EM SISTEMAS PALUDIAIS

Addad, J.E. [1,2,3]; Rossmann, M.[1,3]; Silveira, L.A.[1,3]; Cardinali, T.[1,3]; Bueno Dias, G.[1,3]; Bravin, F.[1,3]; Piumbini, B.S.[1]; Sepulcri, I.[1] & Liccardo, A.[1]

[1]Instituto Ambien. Vila Velha-ES. addad@ambien.org.br; [2]Bioengenharia, Centro Tecnológico (UFES). Vitória-ES; [3] Laboratório de Geologia (FAESA). Vitória-ES

ABSTRACT

Subsurface values for hexanes and methane had been surveyed at sites at Vitória, ES. The sites are located over landfills at paludial pleistocenic deposits, a low permeability, high organic matter clayey substrate. Extremely high values for methane would mask the presence/absence of hexane contamination if total-VOCs was the only parameter considered as an evidence of fuel contaminants. In this context, the high presence of methane may not be used as a possible indication of a contaminant plume and hexane discriminative surveys shall de performed.

INTRODUÇÃO

Mangues e planícies de maré condicionam depósitos de sedimentos predominantemente argilosos, com participação intensa de matéria orgânica. Na dependência do posicionamento e da dinâmica do ambiente, dezenas de metros de argilas orgânicas podem ser acumuladas. Um meio redutor deve ser esperado, resultante da intensa degradação de matéria orgânica sob condições anóxidas, com geração de metano e outros VOCs (voláteis orgânicos de carbono).

A existência de combustíveis neste substrato, provenientes de vazamentos e derramamentos acidentais, determina o aumento da presença de VOCs, tanto os originários da segmentação da fase vapor da pluma de contaminante, como os BTEX (benzeno, etil-benzeno, tolueno e xilenos), quanto os sub-produtos da sua degradação por biorremediação intrínseca.

Neste trabalho, foram medidos os valores de hexanos e metano em sítios contaminados, associados a vazamentos acidentais de combustível, e sítios não-contaminados, todos posicionados em trechos de paleomangues aterrados da área urbana de Vitória. Por motivos éticos, omitiram-se as localizações e os nomes dos sítios estudados.

Contexto geológico

Geologicamente, região do entorno de Vitória é constituída por três unidades geológicas-geomorfológicas principais: rochas pré-cambrianas, tabuleiros terciários do Grupo Barreiras e planícies quaternárias flúvio-marinhas.

Os sedimentos quaternários formam as áreas mais planas e baixas das três unidades. Depósitos sedimentares praiais, paludiais, flúvio-marinhos e fluviais apresentam-se condicionados pelas variações quaternárias do nível do mar, marcadas pela presença de feições como falésias mortas dos tabuleiros do Grupo Barreiras e paleolagunas isoladas (Suguio, 1999). Campos de paleodunas, paleocordões litorâneos, depressões alagavéis intra-cordões e manguezais são paisagens comuns na região, sendo que as duas primeiras formam terraços baixos. Composicionalmente, os sedimentos paleopraiais da região são caracterizados por areias quartzosas, com contribuições bioclásticas variáveis, de granulometria fina a grossa, enquanto que os sedimentos paludiais compõem argilas orgânicas escuras, com presença de níveis enriquecidos em bioclastos e fragmentos vegetais.

A área urbana de Vitória sofreu uma série de expansões baseadas em aterro de faixas de mangue/planícies de maré/cordões praiais. Material de empréstimo foi trazido de fontes do embasamento e do Barreiras, sendo que em muitos locais são encontrados materiais de construção civil (entulho) ou mesmo resíduos (lixo), formando uma estratigrafia da ocupação. Canais retificados foram instalados ao longo de avenidas para possibilitar a drenagem. Sobre os aterros foram edificados e urbanizados alguns dos seus bairros.

RELATO DO TRABALHO

Foram utilizados dados de VOCs coletados em 8 áreas posicionadas em trechos aterrados sobre o sistema de mangues laterais da baía de Vitória. Destas, 2 apresentaram a presença de contaminantes (hexanos) em subsuperfície. Foram também avaliados o comportamento da água subterrânea subsuperficial e a composição dos estratos, de modo a caracterizar as áreas.

Os dados obtidos em campo mostram superfícies freáticas semi-horizontalizadas para as áreas estudadas. Os vetores foram definidos por diferenciais centimétricos entre medições diretas do n.a., através de poços de monitoramento e perfurações. Um movimento restrito da água subterrânea é esperado pelos fracos gradientes, com possibilidade de movimentação devido a recargas localizadas originárias de elevações do embasamento pré-cambriano, intensificadas durante a estação chuvosa, assim como por recargas antrópicas pontuais. Os eixos dos canais retificados funcionam como direcionadores do fluxo subsuperficial local, oscilando com a subida-descida da maré por manterem comunicação com a baía de Vitória. Os fluxos subterrâneos nas suas faixas de influência não apresentam uma direção preferencial e/ou intensidade permanente, com variação pela ação da maré.

A estratigrafia local é caracterizada por pacotes de argilas orgânicas escuras, nos quais ocorrem níveis enriquecidos em bioclastos e níveis com presença de fragmentos vegetais. Estes pacotes são usualmente iniciados a 1-3 metros de profundidade, apresentando continuidade variável, sotopostos a aterros e/ou camadas arenosas superficiais. Intercalados aos estratos argilosos, são encontrados níveis arenosos com porcentagem elevada de argila orgânica mecanicamente infiltrada. Em alguns pontos foram verificadas seqüências francamente arenosas iniciando em profundidades que variam de 6 a 12 metros, ou encontrados paleotopos de embasamento.

As camadas de argila orgânica controlam a não-permeabilidade entre trechos dos depósitos, estabelecendo um quadro local dos vetores de fluxo através dos níveis arenosos. Estes funcionam como bons condutores de água, quando apresentam porosidade não obliterada por cimentações eodiagenéticas por óxidos-hidróxidos de ferro ou preenchimentos de argila mecanicamente infiltrada. Areias com estas características mostram permeabilidades menores. Podemos considerar também, nos trechos aterrados, o controle de gradientes de fluxo por composição do material utilizado.

Para avaliação dos VOCs em subsuperfície, foi utilizado um equipamento portátil de fabricação Thermo GasTech, que mede a concentração dos vapores orgânicos de carbono em incrementos de 20ppm até o valor de 10.000ppm. O equipamento utilizado apresenta sensor específico para hexanos e eliminador de metano, com possibilidade para leituras discriminativas.

Foram medidos, em média, 14 pontos em subsuperfície, por área estudada, discriminativamente para VOCs totais e hexanos. As medições foram feitas entre profundidades de 1 metro ou imediatamente acima do n.a., quando o lençol freático se encontrava acima desta cota. Foram encontrados valores elevados para os VOCs totais, indicando a presença de vapores derivados da decomposição da matéria orgânica associada aos paleomangues. Em duas áreas foram medidos hexanos significativos, em concentrações menores que os VOCs totais, como apresentado na tabela 1.

CONCLUSÕES

VOCs totais podem ser determinados em amostras coletadas em áreas de ocorrência de sedimentos ricos em matéria orgânica, como os paleomangues de Vitória, sem que signifiquem uma contaminação por H-Cs de origem em derivados de petróleo. A discriminação entre VOCs totais e BTEX deve ser necessariamente considerada na avaliação de passivos ambientais desta natureza.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SUGUIO, K. 1999. Geologia do Quaternário e Mudanças Ambientais. São Paulo, 366p.

Tabela 1. Valores de VOCs e hexanos medidos a 1 metro de profundidade ou na interface do n.a., em 8 áreas de paleomangues aterrados em Vitória.

áreas amostradas (ppm de VOCs totais)	intervalo de valores (ppm de hexanos)	intervalo de valores
A 1	2.460-3.740	0
A 2	1.120-2.860	0
A 3	1.880-3.180	0
A 4	880-1.020	0
A 5	1.620-6.800	280-4.100
A 6	2.440-2.820	0
A 7	3.640-4.120	40-220
A 8	960-1.420	0

ESTUDO MICROBIOLÓGICO RELACIONADO À GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA EM ANTIGAS MINAS DE PIRITA NO MUNICÍPIO DE OURO PRETO (MG)

Martins, C.M.[1]; Daman, D.[2]; Roeser, H.M.[1] & Nalini Jr., H.A.[1]

[1]Geoquímica Ambiental, Departamento de Geologia (UFOP). Ouro Preto-MG. geoquimica@degeo.ufop.br
[2]Núcleo de Valorização de Materiais Minerais, Departamento de Metalurgia (UFOP). ddaman@em.ufop.br

ABSTRACT

In Ouro Preto, Minas Gerais, pyrite of old mines was explored to make powder, mainly during the Second World War. In one of the old mines, the existence of an acid drainage in the raining station was observed, with pH values in the range of 3.6. It's known that the acidity process is generated by the actuation of the atmosphere air over sulphide deposits allied to some factors such as the presence of water and specifc microorganisms. The emphasis of this research is to study the existence of bacteria of acid environments in the region of the old pyrite mines.

INTRODUÇÃO

Na cidade de Ouro Preto, Minas Gerais, existem antigas minas onde a pirita (FeS_2) foi explorada com a finalidade de se produzir pólvora, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial. Em uma das antigas minas se observou, localmente, a existência de drenagem ácida na estação chuvosa, com valores de pH em torno de 3.6. Sabe-se que o processo de acidez é gerado a partir da atuação do ar atmosférico sobre um depósito sulfetado, aliado a

alguns fatores como a presença de água e microorganismos específicos. Este trabalho investiga a existência de bactérias acidófilas nos ambientes ácidos das regiões das antigas minas de pirita.

LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA

As áreas que compreendem as antigas minas de pirita situam-se no sudeste do município de Ouro Preto, estado de Minas Gerais, próximo à Estrada de Ferro Central do Brasil (Figura 1), na saída de Ouro Preto em direção à Mariana.

A área investigada encontra-se geotectonicamente localizada na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, porção nordeste do Sinclinal Dom Bosco. As rochas presentes na área em questão pertencem ao Supergrupo Minas. Foram reportadas ocorrências de pirita em rochas da Formação Cercadinho, cujos litotipos compreendem quartzitos alternados com filitos ricos em hematita, bem como em litotipos do Grupo Sabará, representado por clorita xistos com lentes de quartzito (*cf.* Barbosa, 1968; Dorr, 1969).

AS BACTÉRIAS E A GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA

Durante os últimos anos, tem-se estudado mais detalhadamente o papel de determinados microorganismos acidófilos, utilizados na indústria minero-metalúrgica na biolixiviação de metais. Bactérias como *Thiobacillus ferrooxidans* obtêm a energia a partir da oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} em alguns sulfetos. Na oxidação da pirita (reações 1, 2 e 3), esses microorganismos atuam como agentes catalizadores na reação de oxidação (reação 2), em condições de baixo pH (Dold, 1999).

(1) $FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$
(2) $Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \Leftrightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O$
(acelerada por atividade microbiológica)
(3) $FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$

MATERIAIS E MÉTODOS

Visando à realização de análises microbiológicas, foram coletados diferentes tipos de materiais contendo pirita em ambientes ácidos das antigas minas. Em um ponto da Mina do Piquete, foram coletadas duas amostras de rocha (P1R1-A; P1R1-B) e uma amostra de sedimento de corrente (P1S1c). Na Mina de Santa Efigênia, coletou-se uma amostra de rejeito ácido (P2Jc). A caracterização mineralógica foi realizada por meio de difratometria de raios-X (rochas e sedimentos) e de lâminas delgadas e polidas (rochas). Alíquotas das amostras foram utilizadas para verificação da presença de bactérias acidófilas, a partir de um meio de cultura para *Acidithiobacillus ferrooxidans* - "TK". A Na cultura de bactérias, adicionou-se 5g de cada amostra em duas soluções que visam fornecer, respectivamente, nutrientes (solução A) e energia (solução B) para as bactérias. Essas soluções são assim preparadas - Solução A: 0.5g $MgSO_4$, 0.5g $(NH_4)_2SO_4.7H_2O$, 0.5g de K_2HPO_4, H_2O para completar 800 mL, pH ajustado em 1.8; solução B: 33.3 g $FeSO_4.7H_2O$, H_2O para completar 200 mL, pH ajustado em 1.8.

As culturas foram mantidas em uma sala climatizada a 34°C, onde foram medidos os valores de Eh durante 15 dias, controlando-se os valores de pH das soluções no intervalo de 1.8±0.3. Para cada um dos experimentos foi realizada uma duplicata, nomeada de controle, sendo a ela adicionada o bactericida *Timol*. Os experimentos-controle foram efetuados com o objetivo de verificar se os potenciais de oxi-redução (Eh) das soluções seriam alterados sem atividade bacteriana, uma vez que esses microorganismos deveriam ser eliminados pela ação do bactericida. Realizou-se um segundo teste para certificação de que não houve contaminação nos experimentos. Nesses testes, efetuou-se o mesmo procedimento anterior, com as exceções do número de dias envolvidos na cultura e de que não se interferiu no pH das soluções dos experimentos. Neste caso, foram medidos somente os valores finais de pH e Eh.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

As rochas analisadas (P1R1-A, P1R1-B) são filitos compostos por quartzo, moscovita, hematita, goethita, caulinita, carbonato, pirita, pirolusita e esfalerita. O sedimento de corrente (P1S1c) é composto de quartzo, moscovita, caulinita, hematita, goethita e pirita, e o material de rejeito (P2Jc) é composto por quartzo, moscovita, goethita, hematita, caulinita e gibbsita.

As análises bacteriológicas permitiram verificar a presença de microorganismos acidófilos nos materiais. A suspeita da existência de atividade bacteriana foi relacionada a um aumento brusco de Eh, verificado por uma inflexão na curva de Eh x T (Figuras 2A, 2C). No experimento relativo à rocha P1R1-A (Figura 2A), verifica-se um aumento mais intenso de Eh a partir do nono dia de cultura, que alcança um valor de 588 mV, próximo ao ponto de inflexão, e depois atinge um valor máximo de 592 mV, para o tempo considerado no experimento. No sedimento P1S1c (Figura 2C), observa-se uma forte inflexão na curva, que atinge valores máximos de Eh a partir do décimo dia de cultura. Os experimentos relativos às amostras de rocha P1R1-B (Figura 2B) e material de rejeito P2Jc (Figura 2D) não exibiram gráficos que indicassem comportamentos típicos da atividade de microorganismos, relacionáveis a um aumento brusco de Eh. Inicialmente, pode-se supor a inexistência de bactérias acidófilas nesses experimentos. Mas essa consideração não é verdadeira, uma vez que se observou, ao microscópio, a existência de bactérias em todas as amostras analisadas. Supõe-se, então, que os baixos valores de Eh constituam o reflexo de uma fraca atividade bacteriana. Outra questão a ser ponderada é o tempo considerado. No teste de confirmação, o tempo dispensado à cultura foi maior (25 dias); curiosamente, os experimentos que apresentaram pequenos aumentos nos valores de Eh no primeiro teste (P1R1-B; P2Jc), exibiram altos valores de

Eh no teste de confirmação (valores de Eh para P1R1-B e P2Jc iguais a 613 mV e 835 mV, respectivamente). Os valores de pH medidos ao final do teste de confirmação variaram entre 1.39 - 1.89. De um modo geral, verifica-se, então, que houve um decrescimento no valor do pH inicial da solução, o que pode ser relacionado com a liberação de íons H^+ na reação de oxidação da pirita (*cf.* reação 1).

A grande maioria dos microorganismos observados possui formas esferoidais, e se encontram isolados ou agrupados em colônias. Um segundo tipo de microorganismo encontrado, embora menos freqüente, possui formas de bastões, tipicamente associadas à bactéria *Thiobacillus ferrooxidans*.

CONCLUSÕES

O estudo microbiológico realizado em rochas e sedimentos das antigas minas de pirita permitiu verificar a existência de bactérias ferro-oxidantes que atuam na oxidação da pirita e na geração de acidez. Verificou-se a presença de bactérias do tipo *Thiobacillus ferrooxidans*, bem como uma outra espécie, ainda não determinada, mas que é abundante em todos experimentos, e pode ser considerada como uma bactéria acidófila. Um importante parâmetro observado foi o tempo considerado para as culturas; as bactérias necessitaram, em alguns experimentos, de um tempo maior para se desenvolverem do que em outros, mesmo havendo uma mineralogia similar nas rochas. Talvez pequenas diferenças físicas e químicas nos materiais poderiam constituir a razão de uma maior ou menor atividade microbiana, mas essa questão tem que ser detalhadamente investigada.

As bactérias encontradas estão sendo estudadas mais detalhadamente e deverão ser utilizadas para testes de lixiviação de metais, visando uma possível recuperação dos mesmos em processos da indústria minero-metalúrgica.

AGRADECIMENTOS

Os trabalhos foram desenvolvidos em função do projeto de cooperação internacional CAPES/DAAD Probal, com o apoio logístico do Núcleo de Valorização de Materiais Minerais do Departamento de Metalurgia do DEMET/UFOP e do Laboratório de Geoquímica Ambiental do Degeo/UFOP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA A.L.M. 1968. *Contribuições recentes à Geologia do Quadrilátero Ferrífero*. Ouro Preto, UFOP/Escola de Minas, 68p.

DOLD B. 1999. *Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation on their original composition and climatic settings - implications for acid mine drainage and element mobility*. Tese de Doutoramento, v.18. Université de Genève, 230p.

DORR J.V.N. 1969. *Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil*. U.S. Geological Survey, Professional Paper 641(A):110p.

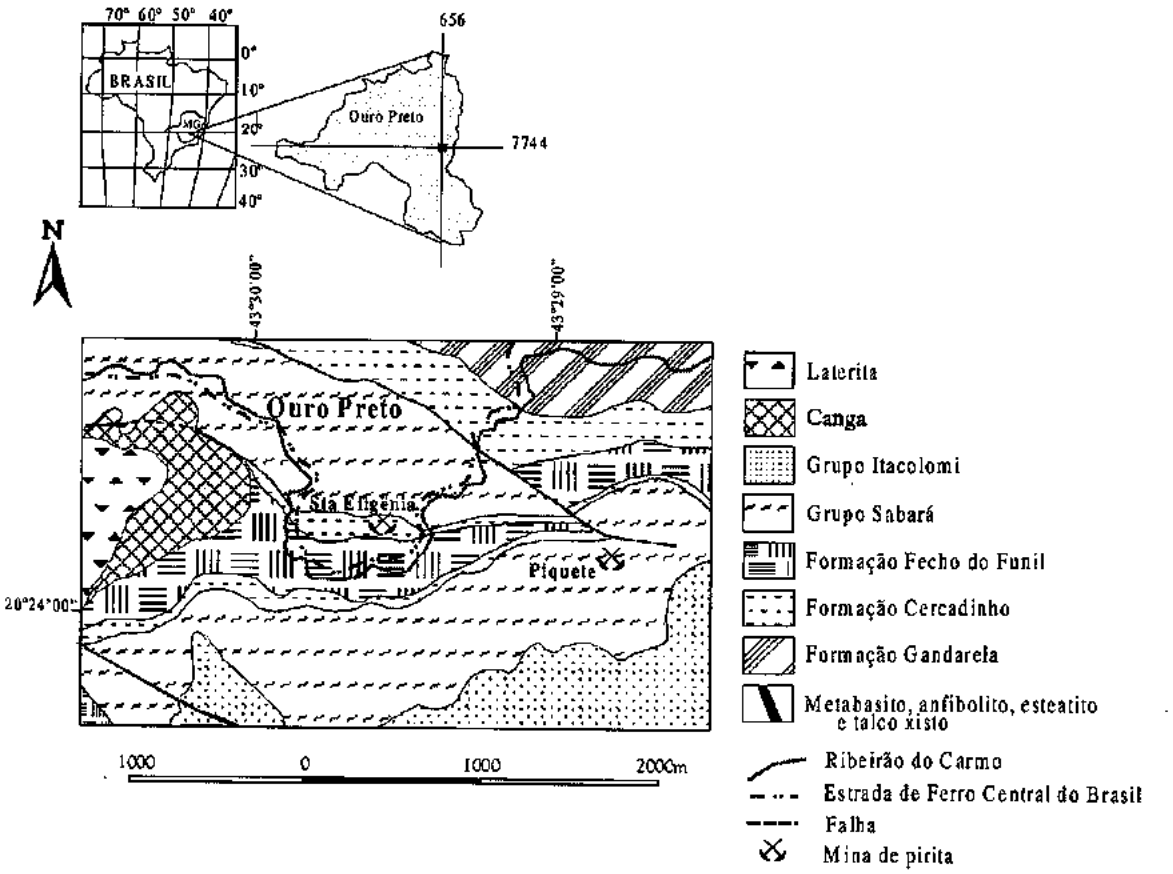


Figura 1. Mapa geológico contendo a localização das minas em estudo. Modificado de Dorr (1969).

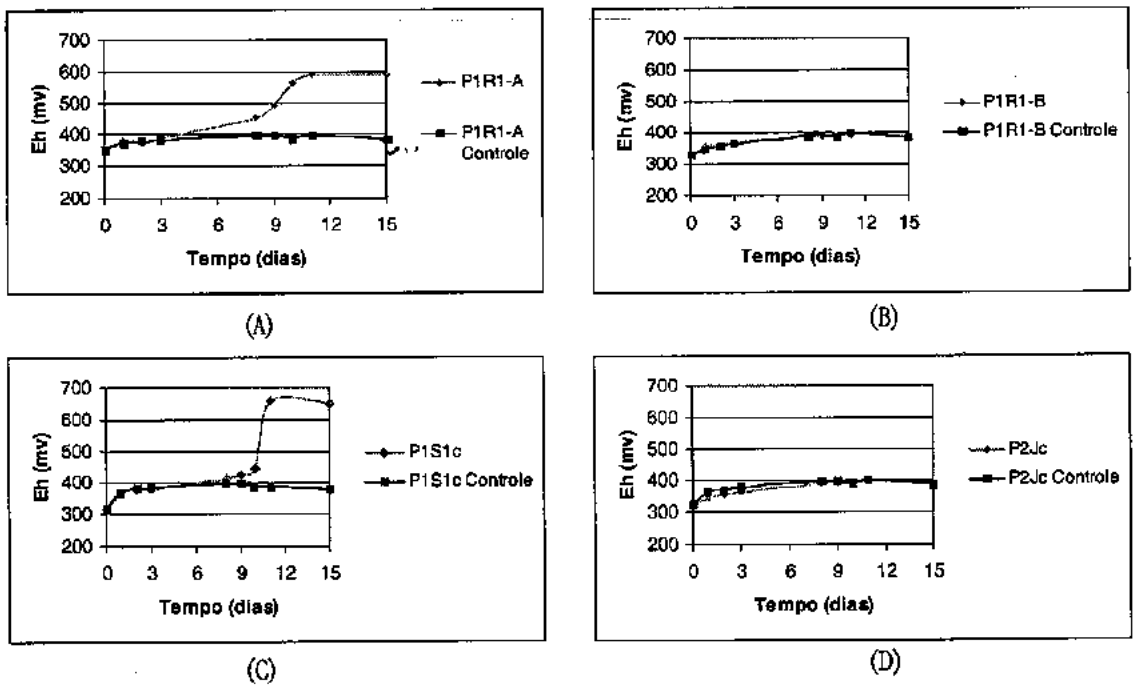


Figura 2. Diagramas Eh x T para amostras de rochas - (A): P1R1-A, (B): P1R1-B e para amostras de sedimentos - (C): P1S1c e (D): P2jc.

CARACTERIZAÇÃO DE BIORREMEDIAÇÃO INTRÍNSECA EM CONTAMINAÇÃO SUBTERRÂNEA POR VAZAMENTO DE DIESEL EM SUBSTRATO ARGILOSO

Addad, J.E.[1,2,3]; Rossmann, M.[1,3]; Silveira, L.A.[1,3]; Cardinali, T.[1,3]; Bueno Dias, G.[1,3]; Bravin, F.[1,3]; Piumbini, B.S.[1]; Sepulcri, I.[1] & Liccardo, A.[1]

[1] Instituto Ambien, Vila Velha- ES. addad@ambien.org.br; [2] Bioengenharia, Centro Tecnológico (UFES). Vitória-ES
[3] Laboratório de Geologia (FAESA). Vitória-ES

ABSTRACT

Subsurface values for hexanes and methane had been surveyed at a gasoline contaminated site at Serra, ES. The site is located at Barreiras group, a low permeability, low organic matter clayey substrate. The positive correlation of hexanes and methane, in an environment with low natural values for VOCs is considered as an evidence of byproduct of intrinsic biodegradation of fuel contaminants. In this context, the anomalous presence of methane may be used as a possible indication of a contaminant plume.

INTRODUÇÃO

A permanência dos combustíveis no solo, sob condições adequadas, proporciona substrato para o aumento de biomassa das populações de bactérias, que degradam metabolicamente estes contaminantes, reduzindo os seus níveis e produzindo compostos secundários, entre os quais, o metano. Neste processo de biorremediação intrínseca, as condições locais, os tipos de solo, as características das águas subterrâneas e as espécies de bactérias determinam as taxas e vias de degradação dos hidrocarbonetos eventualmente presentes. Neste trabalho, foram medidos os valores de hexanos e metano em um sítio contaminado no município da Serra, Espírito Santo. Por motivos éticos, omitiu-se a localização exata e o nome da área estudada.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Geologicamente, a região de Serra é constituída por três unidades geológicas-geomorfológicas principais: rochas pré-Cambrianas, tabuleiros terciários do Grupo Barreiras e planícies quaternárias flúvio-marinhas. Na área estudada, ocorrem as duas primeiras unidades, sendo as rochas pré-Cambrianas paleotopos para a deposição do Barreiras. Compondo a unidade pré-cambriana, são encontrados granitóides, gnaisses e migmatitos.

Na região ocorre o recobrimento descontínuo por sedimentos terciários do Grupo Barreiras, apresentando-se geomorfologicamente como tabuleiros, em maior ou menor grau, de dissecação. O Barreiras condiciona falésias junto à linha de costa ou falésias recuadas (mortas) para o interior. O Grupo Barreiras teria sido depositado entre clima úmido a semi-árido,

em forma de leques aluviais e depósitos fluviais associados, entre as épocas Plioceno e Mioceno (Bigarella, 1975). Níveis de seixos, brechas intraformacionais, canais fluviais são observados, marcando eventos de sedimentação-erosão. Os componentes litológicos principais são arenitos e conglomerados, em grande parte arcoseanos, cuja alteração/diagênese dos feldspatos resulta em uma pseudomatriz argilosa. Em superfície, estes materiais sofrem pedogênese, lixiviação e laterização.

RELATO DO TRABALHO

Foram levantados o perfil geológico local e as permeabilidades dos estratos, ambos até 10,4 metros de profundidade, de modo a caracterizar a mobilidade de contaminantes em subsuperfície. O seguinte perfil geológico resultou das informações recolhidas nos procedimentos de perfuração:

A - até 0,4 metros. Aterro arenoso e pó de pedra.

B - 0,4 a 4,2 metros. Sedimento não consolidado argilo-arenoso. Granulometria fina-média. Composição: argilas, quartzo, agregados de óxidos e hidróxidos de ferro. Solo residual do Barreiras.

C - 4,2 a 6,0 metros. Sedimento semiconsolidado argilo-arenoso. Granulometria média-grossa. Composição: argilas, quartzo monocristalino, quartzo policristalino, cimentação ferruginosa intensa. Grupo Barreiras.

D - 6,0 a 10,4 metros. Sedimento semi consolidado argilo-arenoso. Granulometria média-grossa. Composição: argilas, quartzo monocristalino, quartzo policristalino, cimento ferruginoso. Grupo Barreiras.

Os ensaios de permeabilidade foram executados com duração de 25 minutos cada. Quando do início da sua execução, o solo já se encontrava saturado, sendo que os furos foram preenchidos com água durante, aproximadamente, 1 hora de antecedência e revestidos com PVC de quatro polegadas de diâmetro interno. Os furos revestidos foram completados com água até a boca, tomando este instante como tempo zero, e a intervalos curtos no início e mais longos em seguida (por exemplo, 15", 30", 1', 2', 3', 4', 5' etc.), acompanhou-se o rebaixamento do nível d'água no furo, em escala centimétrica. A partir de 1 metro de profundidade, os resultados dos ensaios de permeabilidade variam entre 2×10^{-4} e 2×10^{-5} cm/s, sendo os menores valores progressivamente encontrados nas partes mais profundas do perfil.

Pode-se descrever o substrato como argilo-arenoso, com baixa permeabilidade. Considerando estes aspectos, a área mostra tendência para baixa mobilidade de uma possível pluma contaminante.

Para determinar o comportamento do aqüífero livre, foram instalados piezômetros e executadas sondagens exploratórias. Os dados obtidos em campo mostram que a área apresenta uma superfície freática semi-horizontalizada, a aproximadamente 14 metros de profundidade.

COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE

Na geração de uma pluma contaminante de hidrocarbonetos, esta apresenta uma tendência de espalhamento verticalizado até uma determinada profundidade, quando sua volatização, segmentada de acordo com a predominância dos compostos presentes, provocaria a ascensão de volumes gasosos através da porosidade do solo-sedimento com tendência a escapar na superfície ou se acumular antes de obstáculos impermeáveis (*e.g.* pisos de concreto). Compostos com menor volatilidade tendem a permanecer adsorvidos nas argilas. No caso estudado, o acesso de contaminantes ao lençol freático poderia ser considerado, no caso de um acidente de grandes proporções, com um volume suficiente de hidrocarbonetos para atingir níveis que estariam protegidos no caso de emissões de pequenas quantidades. Na situação encontrada, de menor volume emitido, a profundidade do lençol freático somada à baixa permeabilidade dos sedimentos favorece a sua proteção, sendo o contaminante encontrado até a profundidade de, aproximadamente, cinco metros.

Nas sondagens exploratórias foram medidos os voláteis orgânicos de carbono (VOCs). Cabe ressaltar que os níveis mais superficiais de sistemas subterrâneos, onde pode ser encontrada matéria orgânica, acusam a presença de gases como o carbônico (CO_2) além de metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e gás sulfídrico (H_2S), provenientes da decomposição microbiana. Alguns destes gases podem ser encontrados em altas taxas em áreas ricas em matéria orgânica, contribuindo para elevados níveis de VOCs, sem que signifiquem uma contaminação por H-Cs com origem em derivados de petróleo. Por outro lado, solos desenvolvidos sobre o Barreiras não apresentam grandes quantidades de VOCs naturais, mantendo-se ao redor de 50-300 ppm nos trechos próximos à superfície.

Para avaliação dos VOCs em subsuperfície foi utilizado em campo um equipamento portátil de fabricação Thermo GasTech. O equipamento opera a partir de um sensor por compensação catalítica específico para hexanos, acoplado a um eliminador das leituras de metano, apresentando assim possibilidade para leituras discriminativas (Thermo, 2002). Para uma análise comparativa entre hexanos e metano, foram medidos 12 pontos em subsuperfície para VOCs totais e hexanos, a uma profundidade de 1 m. Foram encontrados valores associados entre os VOCs totais e os hexanos, apresentados na tabela 1 e na figura 1.

Os pontos V1, V2, V3, V4 e V5 situam-se nas imediações de uma das áreas que apresentou problemas de vazamento, enquanto que os pontos 10 e 11 são laterais a um antigo duto de gasolina.

CONCLUSÃO

A correlação entre os valores de hexanos e metano, em um ambiente que mostra valores naturais baixos para metano, é uma evidência deste composto como um subproduto da biodegradação dos combustíveis emitidos. Deste modo, a presença anômala de vapores de metano em ambientes

tipicamente pobres em vapores orgânicos de carbono, pode ser utilizada como um indicativo da existência de uma possível pluma contaminante. Como o metano tende a migrar para níveis mais rasos, uma investigação mais profunda pode identificar a fonte deste produto secundário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIGARELLA, J.J. 1975. The Barreiras Group in northeastern Brasil. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 47:365-393.

THERMO. 2002. *Innova Series Operation Manual*. Thermo Electron Corporation, Report 71-6417 REV-A, 67p.

Tabela 1. Valores de VOCs e hexanos medidos a 1 metro de profundidade.

pontos amostrados	valor a 1m (ppm de VOCs totais)	valor a 1m (ppm de hexanos)
V 1	3.460	540
V 2	9.520	2.020
V 3	10.000	2.120
V 4	5.180	1.160
V 5	10.000	6.140
V 6	240	0
V 7	420	40
V 8	320	0
V 9	240	0
V 10	1.240	220
V 11	2.480	400
V 12	180	0

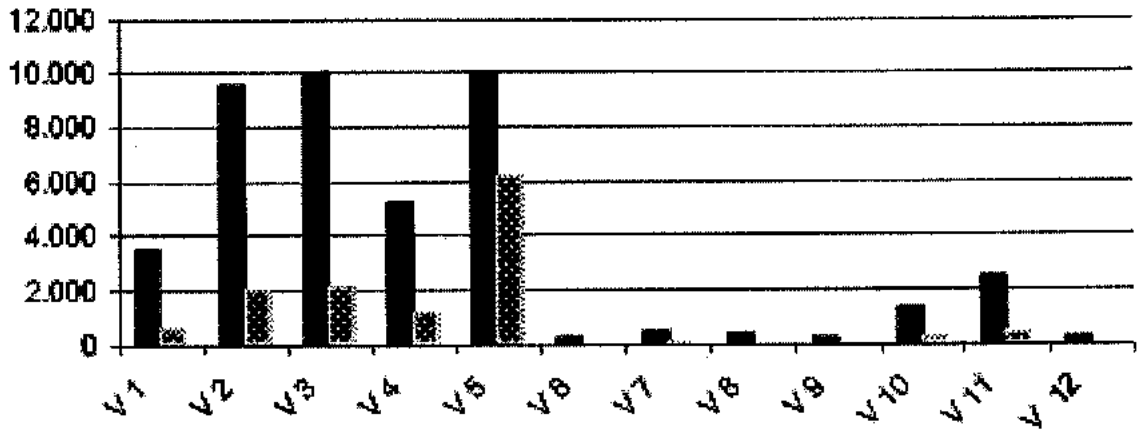


Figura 1. Valores de VOCs (barras em preto) e hexanos (barras em cinza) medidos a 1 metro de profundidade.

MERCÚRIO EM POPULAÇÕES DE ÁREAS SEM IMPACTO AMBIENTAL DA GARIMPAGEM DE OURO NA AMAZÔNIA BRASILEIRA, ESTADO DO ACRE, BRASIL

Jesus, I.M.[1]; Santos, E.C.O.[1]; Brabo, E.S.[1]; Sá, L.L.C.[1]; Faial, R.A.[1]; Lima, M.[1]; Sá Filho, G.C.[1]; Costa, M.[2]; Angélica, R.S.[2]

[1]Instituto Evandro Chagas, Seção de Meio Ambiente/Fundação Nacional de Saúde; [2]Universidade Federal do Pará, Centro de GeociênciasMERCÚRIO EM POPULAÇÕES DE ÁREAS SEM IMPACTO AMBIENTAL DA GARIMPAGEM DE OURO NA AMAZÔNIA BRASILEIRA, ESTADO DO ACRE, BRASIL; Jesus, I.M.[1]; Santos, E.C.O.[1]; Brabo, E.S.[1]; Sá, L.L.C.[1]; Faial, R.A.[1]; Lima, M.[1]; Sá Filho, G.C.[1]; Costa, M.[2]; Angélica, R.S.[2]; [1]Instituto Evandro Chagas, Seção de Meio Ambiente/Fundação Nacional de Saúde
[2]Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências

ABSTRACT

This study was carried out in the Acre state, an area without gold mining in the Amazon region, with rural populations from ten cities in the Acre and Purus rivers basin. An epidemiological questionnaire was used among the participants of the study and the mercury (Hg) exposure was evaluated through hair analysis by Atomic Absorption spectrometry less flame. The Hg average was 5.26± 7.83 mg/g, varying by city of 1.68 mg/g in Feijó to 14.04 mg/g in Manoel Urbano, with significant difference of the mercury levels ($p < 0.001$). About 25% of the individuals showed levels above Biological Tolerance Limit. The results confirms exposure to Hg, in spite of the low fish ingestion when compared with other Amazon populations. Thus, other exposure possibilities are being investigated, through the analysis of agricultural products and fluvial sediments of Andean and sub-Andean origin, that will contribute to understand the importance of those components to the human exposure.

INTRODUÇÃO

A presença do mercúrio na Amazônia brasileira tem sido atribuída a processos antropogênicos (garimpagem de ouro) e a processos naturais (desmatamento, erosão, lixiviação e contribuição atmosférica). No caso do Acre, um estado situado no extremo sudoeste da região Norte, estudos recentes realizados em compartimentos ambientais (solo, sedimentos, água e biota aquática) e com a população da cidade de Rio Branco, capital do estado, demonstraram algumas situações com teores de Hg acima dos limites de normalidade (Santos *et al.*, 2002; Brabo *et al.*, 2003). Os teores de Hg encontrados no tecido capilar, material utilizado para avaliar exposição ao Hg orgânico, ultrapassaram os limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1990).

Em prosseguimento a esses estudos, estendeu-se a pesquisa a comunidades ribeirinhas do interior do estado, visando avaliar a exposição ao mercúrio nessas populações e estabelecer uma relação entre populações da área urbana e rural no estado do Acre, observando as diferentes características desses grupos populacionais, sobretudo no que se refere aos hábitos alimentares.

MATERIAIS E MÉTODOS

Um questionário epidemiológico foi utilizado entre os participantes do estudo, residentes nas localidades visitadas, obtendo-se dados de identificação, dieta alimentar e ocupação, entre outros. As determinações de Hg total no tecido capilar foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica sem Chama (Mercury Analyzer HG3500). Os procedimentos adotados no tratamento das amostras foram os propostos por Akagi *et al.* (1996).

RESULTADOS

Foram pesquisadas populações residentes nas cidades ribeirinhas sob influência da bacia do rio Purus (Sena Madureira, Manoel Urbano, Feijó, Tarauacá, Rodrigues Alves e Cruzeiro do Sul) e do rio Acre (Porto Acre, Brasiléia, Assis Brasil e Xapuri). Participaram do estudo 798 indivíduos, 58% do sexo feminino e 42% masculino, com média de idade de 25 anos, amplitude de 6 meses a 97 anos. Os níveis de Hg total no tecido capilar demonstraram média de 5,26± 7,83 mg/g (amplitude de 0,02 a 67,52 mg/g). A média de Hg por cidade variou de 1,68 mg/g em Feijó a 14,04 mg/g em Manoel Urbano, mostrando-se a diferença dos níveis de mercúrio por cidade estatisticamente significante ($p<0,001$). Considerando o Limite de Tolerância Biológica (LTB) de 6 mg/g, 75% dos indivíduos encontram-se com teores inferiores ao mesmo em 7 cidades visitadas. Entretanto, na cidade de Manoel Urbano 50% dos indivíduos pesquisados apresentavam teores superiores a 10 mg/g. A ingestão média de pescado verificada foi três refeições a base de peixe por semana, variando de 1,3 em Brasiléia a 5,4 em Cruzeiro do Sul.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os teores de Hg encontrados indicam a ocorrência de exposição ao mercúrio, a qual se verifica diferentes níveis, segundo a cidade pesquisada, sendo mais elevada nas localidades pertencentes à bacia do rio Purus. Cerca de 25% dos indivíduos apresentaram teores acima dos parâmetros do LTB. Tendo em vista as áreas pesquisadas encontrarem-se relativamente distantes de fontes de emissão antropogênica de Hg e, ainda, pelo fato da média de ingestão de pescado ser baixa em relação a outras populações amazônicas, outras possibilidades de exposição estão sendo investigadas através da análise dos cultivares e sedimentos fluviais atuais de origem andina e sub-andina, cujos resultados contribuirão para o entendimento do papel desses componentes no quadro de exposição humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKAGI, H.; MALM, O. & BRANCHES, F.J.P. 1996. Human Exposure to Mercury Due to Mining in the Amazon, Brazil - A Review. *Environm.Sci.*, 4(3):199-211.

BRABO, E.S.; ANGÉLICA, R.S.; SILVA, A.P.; FAIAL, K.R.F.; MASCARENHAS, A.F.S.; SANTOS. E.C.O.; JESUS, I.M. & LOUREIRO, E.C.B. 2003. Assessment of Mercury Levels in Soils, Waters, Bottom Sediments and Fish of Acre in Brazilian Amazon. *Water, Air, and Soil Pollution.*, 147 (1-4):61-77.

SANTOS. E.C.O.; JESUS, I.M.; BRABO, E.S.; CÂMARA, V.M.; LOUREIRO, E.C.B.; MASCARENHAS, A.F.S.; FAIAL, K.R.F.; SILVA, A.P.; SILVA, R.U.; LUIZ, R.R.; LUIZ, R.R. & HIGUCHI, H. 2002. Exposure to Mercury in the Urban Population of Rio Branco city, State os Acre, Brazil. *Bull. Environm. Contamin.Toxicol.*, 69(3):314-319.

WHO. 1989. *Environmental Health Criteria 86: Mercury - Environmental Aspects.* Geneva, World Health Organization. 150p.

ASPECTOS DA GEOQUÍMICA NA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DO RIO BACANGA

Foicinha, J.R.S.[1]; Sousa, R.N.B.[1] & Rodrigues, E.M.[1]

[1]Curso de Geografia (UFMA). São Luís–MA. neobraga@bol.com.br; renatofoicinha@bol.com.br

ABSTRACT

Aiming to the environmental importance this summary place a brief discussion about the level of pollution of the water Bacanga's river and to make useful these analyses for the ambient control.

INTRODUÇÃO

A região estuarina do rio Bacanga, situada na ilha do Maranhão, município de São Luís, estado do Maranhão, compreende uma área de aproximadamente 2.131 ha. Banhada pela baía de São Marcos, com influência inegável dos processos oceanográficos já estudados por Tarouco & Santos (1997) e por Viana (1998). O presente trabalho refere-se aos aspectos geoquímicos na avaliação de impactos ambientais no rio Bacanga, devido a carente literatura especializada.

GEOLOGIA DA ÁREA

Geologicamente, toda a área encontra-se dentro da feição geotectônica denominada Cráton de São Luís, coberto quase em totalidade por sedimentos Mesozóicos e Cenozóicos (Feitosa, 1989). A microbacia do rio Bacanga é caracterizada pela formação Barreiras e Itapecuru, com tipos de solos predominantemente latossolos amarelo-avermelhado.

FATORES HIDROLÓGICOS E HIDROGRÁFICOS

Tendo uma quantidade considerada razoável de rios afluentes, muitos são intermitentes, sendo que vários desses passam por aglomerações urbanas sem tratamento de esgotos, sejam industriais ou residenciais. À jusante do rio encontra-se uma barragem que proporciona extraordinários efeitos de amortecimento das cheias em seu reservatório, esta "doma" o rio na época das chuvas.

INFLUÊNCIA OCEANOGRÁFICA

Fisicamente, toda a aparência do rio é de um enorme "braço de mar", sendo alimentado, em sua maior parte, pelo fluxo de marés da baía de São Marcos (Maranhão, 1998). Com característica geral dos estuários, apresenta uma concentração elevada de sedimentos na sua extremidade à jusante. Sabendo-se que a amplitude de maré no Maranhão é uma das maiores do Brasil (7.2 m), é um fator a se considerar, assim como o fato do estudo ter sido feito em uma ilha.

RESULTADOS

O rio Bacanga representa um depositário dos esgotos de São Luís, recebendo os despejos de descargas diretas e através de seus tributários que tem suas nascentes dentro da própria cidade; o que originou a idéia de se construir um aterro-barragem de modo que o volume de água represada funcionasse como uma lagoa de decantação, melhorando as condições sanitárias da periferia da cidade.

Segundo (Maranhão, 1998), quanto ao lançamento de esgotos domésticos no rio Bacanga, com base em dados fornecidos pela Companhia de Águas e Esgotos do Maranhão (CAEMA), a vazão diária (24.0hs) é da ordem de 24.129,84 m3, acrescida de uma taxa sede 10%, estimada para as residências não saneadas, distribuídas na periferia.

Com relação às características dos esgotos, para uma população esgotável de aproximadamente 51.371 habitantes, e vazão média em torno de 171.24 l/s, os lançamentos apresentavam os seguintes padrões: DBO = 200 ms./l; OD = 5.97 mg/l (à montante do lançamento). Vazão de curso 10.0 m3/s (média mínima mensal).

Com relação aos índices de contaminação bacteriológica, os resultados obtidos mostraram que ao longo do ciclo anual, nas preamares, os valores médios mensais foram: Bactérias/ml, entre 3.785 e 103.320 com máximos de 184.000; NMP Coliformes/100ml, entre 70 e 59.210 com máximos de 348.000 e para NMP de Coliformes Fecais/100ml, entre 48 e 92.800, com máximos de 172.000, nas baixa-mares, as médias mensais foram: Bactérias/ml, entre 110 e 43.981 com máximas de 177.000; NMP Coliformes/100ml, entre 330 e 272.616 com máximos de 542.000 e para NMP de Coliformes Fecais/100ml, entre 20 e 99.555 com máximos de 348.000.

Os resultados indicam que os valores médios de Coliformes se situam entre 102 e 106 microorganismos/ml. Estes valores estão bem mais elevados do que as recomendações da Organização Mundial de Saúde e do órgão estadual do meio ambiente. Portanto, as águas do rio Bacanga são consideradas impróprias para o uso recreativo e produção de alimentos.

CONCLUSÕES

O processo de degradação que vem ocorrendo no rio Bacanga, relacionado com o desmatamento de suas matas ciliares, vem sendo demonstrado pelo despejo de efluentes residenciais e industriais, assim como uma deposição de resíduos sólidos. As concentrações de elementos químicos produzidos a montante do rio desfavorecem a potabilidade e balneabilidade das águas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FEITOSA, A.C. 1989. Evolução morfogenética do litoral norte do Maranhão. Rio Claro, UNESP/Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 210p. Dissertação de mestrado.

MARANHÃO.1998. *Diagnóstico Ambiental da microrregião da aglomeração urbana de São Luís e dos municípios de Alcântara, Bacabeira e Rosário. Estudo de Hidrologia*. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos-SEMA.

TAROUCO, S.E.F. & SANTOS, J.H.S. 1997. Morfodinâmica da Praia do Araçagi. Paço do Lumiar-MA. Fórum Latino-Americano de Geologia Física Aplicada, 1. Anais. Curitiba: 474.

VIANA, J.R. 1998. *Estudo da morfodinâmica da praia do meio- S. José de Ribamar-MA*. Monografia de Graduação.

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DO SISTEMA SEDIMENTO/ÁGUA APLICADA AO ESTUDO DA INTEGRIDADE ECOLÓGICA DE SEGMENTOS FLUVIAIS DO ALTO DA BACIA DO RIO DAS VELHAS, MG

Pereira, J.C.[1,3]; Lena, J.C.[2]; Nalini Jr.,H.A.[3]; Soares, A.M.B.[3] & Silva, A.K.G.[2]

[1]Coordenação de Química do CEFET-MG. janice@degeo.ufop.br; [2]Departamento de Química da UFOP-MG. lena@iceb.ufop.br
[3]Departamento de Geologia da UFOP-MG. nalini@degeo.ufop.br

ABSTRACT

The basin of the Velhas River, located in the Quadrilátero Ferrífero, MG, Brazil, was affected by gold and iron mining activity. The ore exploitation can be responsible by high concentrations of suspension solids and metals. In this paper we evaluated the metal/metalloid concentrations in the sediment/water system and its bioavailability potential which are important tools for ecology integrity studies. High metal/metalloid concentrations as Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ba, Co, Cu, Cr, Ni, Li, Pb, V, Zn and As in the sediments are observed. These concentrations compared with low water metal values confirm the importance of this system in the hydrology resource monitoring. In some sites the trace elements of environmental interest as Ni 420 mg/Kg (RA-14); Cr 370 mg/Kg (RM-11), Zn 340 mg/Kg (RA-14) and As 504 mg/Kg (RA-14) show anomalous values, implying for the future news mobility and bioavailability complementary studies.

INTRODUÇÃO

O estado de Minas Gerais representa um dos maiores potenciais minerários do país. Por conseqüência, os problemas ambientais advindos da atividade extrativo-mineral na região são relevantes. Dentro desse contexto, no Quadrilátero Ferrífero, onde se encontra a maior parte das atividades de mineração do Estado, os problemas ambientais acentuam-se ainda mais, exercendo um forte impacto sobre os recursos hídricos da região.

Segundo o Comitê da Bacia do Rio das Velhas (2001), o seu alto curso, localizado no Quadrilátero Ferrífero, apesar de ser uma região de nascentes, apresenta atividades mineradoras e, conseqüentemente, a geração de efluentes com elevadas concentrações de sólidos em suspensão e diferentes espécies metálicas. Estas atividades modificam as características físicas e químicas dos *habitats* dos diferentes segmentos de cursos d'água, alterando a sua integridade ecológica.

De acordo com Alkmim & Marshak (1998), o alto da bacia do rio das Velhas drena as três grandes unidades litoestratigráficas que compõem o Quadrilátero Ferrífero: (1) o Complexo gnáissico/migmatítico de idade arqueana, (2) o Supergrupo Rio das Velhas, caracterizado como uma seqüência *greenstone belt* (basalto, komatiito, riolito e rocha sedimentar intercalada) e (3) o Supergrupo Minas, composto por uma seqüência metassedimentar que recobre discordantemente as rochas do Supergrupo Rio das Velhas.

Além de estudos de base em diversos campos do conhecimento, o monitoramento da qualidade deste recurso hídrico é feito por órgãos oficiais, através da avaliação de parâmetros biológicos, microbiológicos e químicos em água, incluindo a quantificação de alguns elementos-traço. No entanto, segundo Belzile *et al.* (2000), estudos que correlacionam a concentração dos metais em águas e sedimentos são de importância crucial para se ter conhecimento acerca do comportamento geoquímico: solubilidade, mobilidade, transporte e biodisponibilidade, que traduzem o potencial de riscos de elementos tóxicos, em ambientes aquáticos que tenham ou não sofrido ação antrópica.

Por outro lado, a legislação brasileira que regulamenta a qualidade dos recursos hídricos não prevê tais procedimentos. De acordo com a Resolução CONAMA nº 20/86, a qualidade das águas é definida em função de sua utilização pelas comunidades. Já para as águas continentais, é utilizada uma classificação baseada no uso preponderante dos segmentos de corpos d'água.

Este trabalho tem como objetivo investigar a concentração de metais/metalóides no sistema sedimento/água do alto da bacia do rio das Velhas e avaliar o seu potencial de biodisponibilidade, visando a correlacionar dados geoquímicos, sedimentológicos e geomorfológicos da região, e sua aplicação no estudo da integridade ecológica para os diferentes *habitats* nestes segmentos fluviais.

METODOLOGIA

Os sítios amostrais investigados foram selecionados da rede operada no projeto "*Biomonitoramento de Qualidade de Água da Bacia do Rio das Velhas*", que abrange um total de 26 estações de coleta. Destas, 10 foram demarcadas ao longo do rio das Velhas e 16 nas sub-bacias dos seus principais tributários, incluindo, pela margem direita, o rio de Pedras, o córrego Mingu e os ribeirões Cortesia, da Prata e Sabará e, pela margem esquerda, os rios Itabirito e do Peixe e os ribeirões dos Macacos e Água Suja. A figura 1 apresenta a rede originalmente operada e a delimitação dos quinze sítios que foram objeto deste trabalho.

Foram analisados os elementos-traço e maiores nas amostras de água e sedimento. As amostras de água foram coletadas e filtradas *in loco*, em filtros de membrana de celulose (<0,45mm) e os sedimentos de superfície foram coletados e secos ao ar. Estas amostras foram peneiradas; as frações <63mm foram digeridas parcialmente em meio ácido e a fração trocável foi obtida utilizando como extrator uma solução de HOAc 0,11 mol.L^{-1}, de acordo com o procedimento descrito por Rauret *et al.* (2001). Todas as análises dos elementos foram feitas num ICP-OES radial da marca Spectro, modelo Ciros CCD.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de metais e metalóides como Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ba, Co, Cu, Cr, Ni, Li, Pb, V, Zn e As nos sedimentos de corrente, via digestão parcial com HNO_3/HCl e fração trocável, apresentaram uma distribuição uniforme ao longo de quinze diferentes segmentos do alto da bacia do rio das Velhas, de acordo com os exemplos apresentados para Mn, Zn, Ni e Li na figura 2.

Um dos tributários identificado por RA-14, apresentou uma elevação da concentração de todos os elementos estudados, sugerindo um enriquecimento oriundo da presença de depósito mineral e mineração de ouro, a montante deste sítio.

O comportamento do Mn, Li, Zn e Ni na água, na fração trocável e na fração após a digestão com HNO_3/HCl, estão apresentados na figura 2. Tomando como referência os valores para Ni no sítio RA-14, observou-se uma diferença de aproximadamente 200.000 vezes da concentração no sedimento para a concentração na água, seguindo a mesma tendência para os demais elementos.

Os valores da fração trocável quando comparados com a digestão parcial em meio de HNO_3/HCl, representou nos diferentes segmentos cerca de 5 a 40% para o Ni, de 3 a 38% para Zn, 3 a 40% para o Mn e para o Li, de 1 a 30%. Os maiores percentuais foram verificados nos sítios onde a concentração do elemento é mais elevada. Estes dados sugerem que este sistema apresenta um alto potencial de disponibilidade de metais na sua porção mais lábil, ou biodisponível.

CONCLUSÃO

As concentrações de metais e metalóides determinadas em amostras de água e sedimento confirmam a importância de se trabalhar com este sistema no monitoramento de um recurso hídrico. Os resultados das análises de metais na fração trocável sugerem que, além das concentrações totais e/ou parciais, seja feito um estudo detalhado da biodisponibilidade e mobilidade destes elementos em sedimento, visando à proteção da biota.

A falta de dados litogeoquímicos para os diversos sítios estudados dificulta a comparação dos valores obtidos. No entanto, em alguns sítios, os valores encontrados para metais e metalóides de interesse ambiental como Ni 420 mg/Kg (RA-14); Cr 370 mg/Kg (RM-11), Zn 340 mg/Kg (RA-14) e As 504 mg/Kg (RA-14) apresentam-se acima dos valores esperados, considerando as diferentes unidades litoestratigráficas descritas para a região.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, projeto CRA952/01, ao Projeto de Cooperação Internacional CAPES/DAAD-Probral e ao Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia da UFOP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKMIM 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 Rese.*, 90 (1/2):29-58.

BELZILE, Y.; CHEN, M. & XU, R. 2000. Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments. *Appl. Geochemistry*, 15:1449-1454.

COMITÊ da Bacia do Rio das Velhas. Disponível em: http://www.cbrv.org.br. Acesso em: 11 fev.2002.

CONAMA.1986. *Resolução CONAMA nº20 de 18/06/1986.*

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHES, J.F.; LÜCK, D.; YLI-HALLA,M., MUNTAU, H. & QUEAVAUVILLER, Ph. 2001.*The certification of the extractable contentes (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment extraction procedure- BCR-701*. European Comission, 82pp.

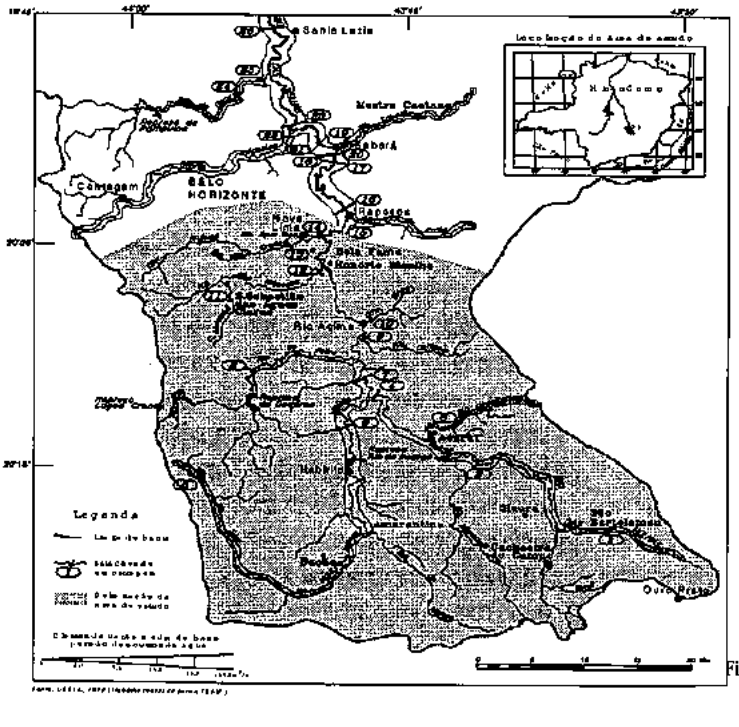


Figura 1. Localização dos sítios de amostragem.

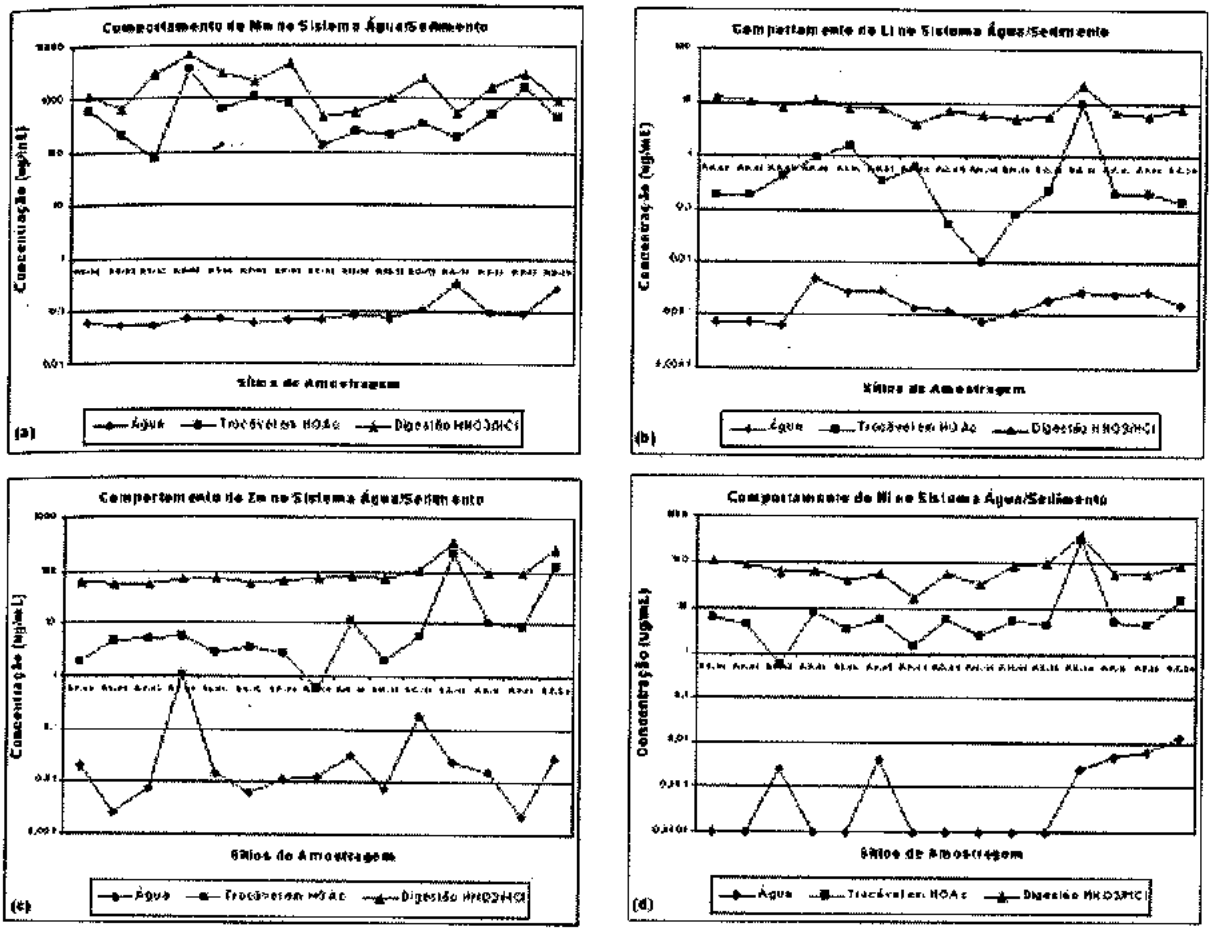


Figura 2. Comportamento dos metais Mn, Li, Zn e Ni no sistema água/sedimento.

COMPORTAMENTO DE ÍONS DE METAIS PESADOS ASSOCIADOS A SOLOS DE COBERTURA DIÁRIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM ATERRO SANITÁRIO

Ezaki, S.[1]; Hypolito, R.[1] & Komati, D.T.[1]

[1]Universidade de São Paulo. sibezaki@usp.br

ABSTRACT

Soil used to cover compacted solid waste at sanitary landfills plays an important role in attenuating contaminants by interfering leachate composition and incorporating organic and inorganic substances. This aim of this project is to investigate the mobility and fixation mechanisms of heavy metals associated with the soil cover of the Bandeirantes Sanitary Landfill, São Paulo District, by simulating environmental conditions of sanitary "cells" *in vitro*.

INTRODUÇÃO

A busca pelo contínuo desenvolvimento econômico e tecnológico tem compelido a humanidade, por meio de suas atividades políticas, sociais e produtivas, ao consumo excessivo de mercadorias, levando, na mesma proporção, à inevitável geração de lixo. No Brasil, a política de gestão de resíduos sólidos ainda não instituiu diretrizes e planejamento que controlem sua volumosa geração. A minimização e máximo reaproveitamento de resíduos dependem, em grande parte, de longo processo educacional das populações, para que se promovam mudanças de comportamento, além da exigência de ações governamentais firmes e efetivas.

As administrações municipais tentam resolver esta problemática, adotando um sistema de gerenciamento de resíduos urbanos

(coleta, transporte, tratamento, disposição final), praticado conforme recursos disponíveis.

Entre as atuais formas de disposição final de resíduos, tem-se idealmente considerado o Aterro Sanitário como um dos métodos mais apropriados. Ele oferece medidas estruturais de segurança como impermeabilização de base; drenagem, coleta e tratamento de chorume; eliminação de gases gerados no interior das células. Utiliza técnicas de compactação de camadas sucessivas de lixo e solo, monitoramento constante da qualidade das águas subterrâneas e do recalque e deformação que sofre o aterro (ABNT, 1984; Qasim & Chiang, 1994; Tchobanoglous *et al.*, 1993). O Aterro Sanitário, entretanto, também é criticado por não associar tratamento e reciclagem de materiais presentes no lixo. Além disso, ainda corresponde a uma forma de armazenamento de lixo no solo, trazendo a possibilidade de riscos de contaminação de solos e águas (CETESB, 1997).

Tendo em vista os possíveis efeitos que alguns constituintes do lixo dispostos no solo possam acarretar ao ambiente, este trabalho tem como proposta estudar mecanismos de mobilidade e fixação de íons contaminantes no solo utilizado como cobertura diária em aterros sanitários operantes e em fase de estabilização quanto à decomposição dos componentes orgânicos do lixo. Uma das finalidades é avaliar o papel deste material, considerando sua interferência na composição do chorume e sua atuação como incorporador de substâncias. Entre estas, os metais pesados (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, entre outros) têm recebido especial atenção devido a efeitos tóxicos e ao uso intensivo nas atividades industriais geradoras de grande variedade de resíduos sólidos e líquidos que podem vir a ser descartados também em aterros sanitários (Mazur, N. 1997; Heitzmann Jr, J.F. 1999).

Neste trabalho estão sendo elaborados experimentos em colunas, para simulação de células de lixo, uma vez que o estudo *in situ* é dificultado quanto ao acesso às camadas que são rapidamente aterradas e dificuldades de controle quanto à geração de chorume. Os resultados dos trabalhos experimentais serão correlacionados com dados de campo, coletados num aterro sanitário, e o comportamento dos metais pesados será investigado também pela dopagem com os íons de interesse. A caracterização do solo (textura, mineralogia e composição química) e seu comportamento frente ao chorume gerado, possibilitarão estabelecimento de mecanismos de fixação e mobilidade dos íons poluentes que servirão de subsídio para estudo de remediação e/ou mitigação em locais de aterros sanitários.

METODOLOGIA

O estudo da interação solo/lixo/contaminante é uma tarefa complexa principalmente devido ao acompanhamento sistemático dos parâmetros químicos, físicos e físico-químicos do chorume e solo. Uma das dificuldades refere-se à interferência externa - fatores climáticos, presença de animais, trânsito de veículos etc, além da influência de outras células sanitárias associadas. Por este motivo, optou-se por simular uma célula sanitária, em pequena escala, em laboratório, que possibilitasse o acompanhamento do processo de decomposição da matéria orgânica, a reprodução da ação de chuvas e dos processos de percolação de um metal, no caso, o zinco.

Foi elaborado um experimento inicial que consistiu na montagem de duas colunas de PVC contendo camadas de solo (topo), lixo (representado por matéria orgânica - banana) e solo (base). Estes tubos, com 44 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro, possuíam em sua base, vedação com cap. No seu interior, simulando um poço, foi instalado um tubo de PVC com 2,5 cm (1") de diâmetro, com furos de 1 mm, envolvido com malha de nylon (Tenyl 122 mm) e revestido com areia média a grossa que atuaram como um pré-filtro.

Em ambas as colunas foram simuladas ações de chuvas, com posterior coleta do líquido percolado (chorume). Uma delas foi usada como referência e na outra adicionaram-se 30 $mg.dm^{-3}$ de zinco, de 1,0 em 1,0 $mg.dm^{-3}$.

A mobilidade e fixação de íons contaminantes estão relacionados a processos químicos, físico-químicos e bioquímicos que ocorrem durante as fases aeróbia e anaeróbia de decomposição de resíduos do aterro (Pohland, F.G 1992; Schalch, V. 1992; Leite, W.C.A. 1992; Teixeira, E.N. 1993). Nas colunas, a decomposição do lixo artificial foi acompanhada a partir de medidas de temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, concentrações de Na^+, K^+ e Zn^{2+} do chorume gerado, uma vez que é o principal veículo de transporte de íons metálicos em solução. Por outro lado, as propriedades geoquímicas dos solos também influem nestes mecanismos e foram analisados quanto sua capacidade atenuadora por adsorção.

Os constituintes maiores e traços do chorume coletado foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica (equipamento GG AA7000 BC). Os íons sódio e potássio foram determinados por fotometria de chama com equipamento da Micronal modelo B262.

O solo utilizado nos experimentos foi retirado de jazida no Aterro dos Bandeirantes, Município de São Paulo-SP. Insere-se nas classe textural argila-silto-arenosa, e constitui-se de caulinita, gibbsita, ilita e óxido/hidróxido de Fe (Al). Apresenta baixa capacidade de troca catiônica e predomínio de cargas negativas associadas às partículas coloidais.

Ao final dos experimentos, os materiais da coluna, solos (topo e base) e banana foram submetidos à extração total, para averiguação da ocorrência do zinco. Foram efetuadas extrações utilizando HNO_3 3M para determinação de zinco associado a solo; e efetuou-se um ataque à matéria orgânica a quente com H_2O_2 (30%) e HNO_3 (3M). O Zn^{2+} associado ao solo de referência, ao solo impactado e à matéria orgânica, foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

Com o intuito de acompanhar os parâmetros *in situ*, no Aterro Bandeirantes, foram coletadas amostras de solo de cobertura impactado, em três células sanitárias (área do sub-aterro 4/5) para determinação de zinco. Utilizou-se o equipamento Philips

modelo PW 2400 para análise química por Fluorescência de Raios X. Os dados obtidos foram comparados ao solo não impactado coletado na jazida de solo do aterro.

RESULTADOS

O acompanhamento dos parâmetros experimentais do chorume gerado nas colunas permitiu a definição de fases de decomposição do lixo.

A *fase aeróbia* foi acelerada devido ao fato da banana ter sido imediatamente coberta pela camada de solo, o que favoreceu o rápido consumo de O_2 presente no meio. Nesta fase os valores de Eh apresentaram-se elevados.

A *fase anaeróbia ácida* foi constatada pela queda de valores de pH que acham-se relacionados à decomposição de açucares com formação de ácidos carboxílicos, CO_2 e H_2O. Notou-se ligeira diminuição de Eh em comparação à fase anterior. Ainda na fase anaeróbia acidogênica ocorreu progressiva elevação nos valores de pH graças ao consumo das substâncias ácidas (HAc), gerando CO_2 e possível formação de CH_4.

Os valores de Eh oscilaram ao redor de 0,30 V e, ao final do experimento, decaíram para condições mais redutoras. Este fator, bem como o desenvolvimento de metano, é indicativo de condição precursora da *fase anaeróbia metanogênica*. A fase subseqüente, que corresponde à metânica, não foi atingida neste trabalho mas, pela evolução do experimento, certamente também seria atingida.

Durante a formação do chorume, com a adição intermitente de H_2O e solução contendo zinco metálico, a mobilização dos íons sódio e potássio diminuiu gradativamente até o final dos experimentos. Como era de se esperar a condutividade elétrica também diminuiu. A contínua eliminação iônica teve um comportamento constante que pôde ser comprovada pelos coeficientes de correlação próximos da unidade.

A concentração de potássio, cerca de 250 vezes superior em relação ao sódio, deveu-se ao teor do material utilizado (banana) que chega a ser maior que 3000 $mg.kg^{-1}$.

O comportamento de Zn^{2+} nos experimentos mostra que ele encontra-se na forma adsorvida e intersticialmente, ou seja, fracamente ligado às partículas do solo. Este fato pode ser comprovado também pela sua concentração inalterada, em função do tempo. Observa-se no início sua eliminação intensa; por outro lado, quando se leva em conta o pH em função da concentração de zinco liberado na lixiviação, constata-se que ele encontra-se na fase líquida sob a forma de $[Zn(OH)]^+$ e mesmo como $Zn(OH)_{2\,(aq)}$ (Stumm & Morgan, 1996).

A dopagem do sistema com zinco fez com quem eles voltassem a ocupar os sítios de adsorção, disponibilizados pela lixiviação com água. A facilidade de adsorção também pode ser observada pelos valores positivos de DpH do solo.

Os dados analíticos das extrações, após término do experimento, mostraram constância dos teores de zinco nas duas frações de solo da coluna 1 (topo e base) não impactada. Quando se comparam as concentrações de zinco na fase orgânica das celas de referência e impactada verifica-se pequena retenção do cátion. Na coluna 2, impactada, constatou-se fixação dos íons no solo do topo e pequena mobilização na base.

A análise química do solo impactado do Aterro dos Bandeirantes mostrou conter até 8 vezes mais Zn^{2+} que aquele contido no solo original (103 $mg.dm^{-3}$: 17 $mg.dm^{-3}$) devido à forte adsorção, conforme comprovou-se experimentalmente.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os experimentos reproduziram os fenômenos que ocorrem num aterro sanitário mostrando ser possível acelerar sua dinâmica, em colunas, e compreender como íons metálicos poluentes (como o zinco) se comportam neste ambiente.

A dopagem de um dos sistemas, mostrou através dos resultados analíticos, que o metal foi retido no solo na forma adsorvida. A aptidão de adsorção de íons metálicos por parte do solo pode ser comprovada pela superfície da fração argila carregada negativamente.

Os resultados apresentados são preliminares e constituem parte do Projeto de Mestrado intitulado "Comportamento de íons metálicos (Pb, Zn, Cu) associados a solos de cobertura do Aterro dos Bandeirantes, Município de São Paulo", desenvolvido no Laboratório de Hidrogeoquímica III – IGc/USP.

O prosseguimento dos experimentos em colunas, trarão novas elucidações sobre o papel do solo de cobertura na retenção de contaminantes. Deverão ser realizadas também novas amostragens de solo contaminado do aterro, para estabelecimento de comparações com os resultados laboratoriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANBT-Associação Brasileira de Normas Técnicas .1984. *Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos: NBR-8419/84*.

BRUNER, D.R. & KELLER, D.J. 1972. Sanitary Landfill Design and Operation. USEPA, *Solid Waste Managemente Serires*. SW-65ts.

CETESB. 1997. *Aterro Sanitário*. São Paulo, CETESB, 40 p.

HEITZMANN Jr., J.F. 1999. Alterações na composição do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na Bacia do Rio Piracicaba, São Paulo. São Paulo, ABGE. (Série Síntese de Tese, 9).

LEITE, W.C.A. 1992. *Estudo do comportamento da temperatura, pH e teor de umidade na decomposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. São Paulo, EESC-USP. Dissertação de mestrado.

MAZUR, N. 1997. *Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. Tese de Doutorado.

POHLAND, F.G. 1992. Managing Co-disposal Effects on Leachate and Gas Quality. In: CHRISTENSEN, TH; COSSU, R. & STEGMANN, R. (ed.). *Landfilling of Waste: Leachate*. London, Chapman & Hall, p.139-165.

QASIM, S.R. & CHIANG, W. 1994. *Sanitary Landfill Leachate. Generation,*

Control and Treatment. Lancaster, Technomic Publishing Company, 339p.

SCHALCH, V. 1992. Análise comparativa do comportamento de dois aterros sanitários e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia. São Paulo, EESC-USP. Tese de doutorado.

STUMM, W. & MORGAN,J.J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York, John Wiley & Sons.

TEIXEIRA, E.N. 1993. *Efeito inibidor da recirculação direta de chorume na decomposição anaeróbia de resíduos sólidos*. São Paulo, EESC-USP. Tese de doutorado.

TCHOBANOGLOUS *et al.* 1993. *Integrated Solid Waste Management. Engineering Principles and Management Issues*. Irwin/McGraw-Hill. 978p.

MERCÚRIO NO SEDIMENTO DA LAGOA DE CHORUME DO "LIXÃO" DO MUNICÍPIO DE SÃO PEDRO DA ALDEIA – REGIÃO DOS LAGOS (RJ)

Spinola, E.C.[1] & Silva Filho, E.V.[1]

[1]Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. e.spinola@bol.com.br; e.spinola@globo.com; geoemma@vm.uff.br

ABSTRACT

The objective at the work was to evaluate contamination and the mobility of the Mercury (Hg), derived of the landfill of the municipal district of São Pedro da Aldeia, Lagoons Region, State of Rio de Janeiro. For this work data obtained for a sedimentary core were analyzed. The core was taken from a lecheate pond that receives and stores, at the end of drainage, all the water that leaches from the landfill. The method of Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAS) was used to quantify the mercury in the sediment. As the Mercury is recognized as a dangerous global pollutant, easily causing environmental contamination and human intoxication (neurotoxic), another objective of this work was to alert the consequences of the serious risk of the entrance and accumulation in the food chain.

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas enfrentados pela humanidade é a questão do lixo e da destinação dos resíduos sólidos urbanos. Atualmente as grandes cidades produzem grandes quantidades de resíduos sólidos que são armazenados em aterros ou simplesmente lançados na superfície de terrenos. Estima-se que uma cidade de 1 milhão de habitantes pode gerar um volume anual capaz de cobrir uma área de 80 ha (800 000 m²) com profundidade média de 5 m. (Feitosa & Filho, 1997)

Em regiões úmidas, o lixo enterrado em aterros está sujeito a produzir, sob o efeito das percolações dos excessos da água da chuva, um líquido contaminante que se denomina chorume. O Total de Sólidos Dissolvidos (TDS) do chorume além de ser bastante alto, pode ainda conter muitos contaminantes inorgânicos e orgânicos (*cf.* Tabela 1; Feitosa & Filho, 1997).

A falta de destinos apropriados aos resíduos sólidos vem gerando um custo ambiental difícil de ser reparado: montanhas de lixo a céu aberto, contaminando o solo e as águas. Quase não há aterros sanitários no país. No estado do Rio de Janeiro, por exemplo, o único existente, é o de Gramacho, em Duque de Caxias e, mesmo assim, é um aterro sanitário "improvisado", já que surgiu como "lixão", um depósito de lixo sem nenhum controle (Santos, 2001).

Nos "lixões", o lixo é disposto de qualquer maneira e sem nenhum tratamento, o que acaba causando inúmeros problemas ambientais. Entre os resíduos é comum encontrarmos: PVC, pilhas, lâmpadas fluorescentes, interruptores, produtos farmacêuticos, entre outros. Todos caracterizados como fontes potenciais de metais e entre eles o mercúrio (Hg).

A preocupação a respeito da poluição por Hg surge dos seus efeitos à saúde humana decorrentes da exposição ao Hg metilado, extremamente tóxico. Uma grande quantidade de Hg pode ser adsorvida ao húmus, quando em pH ácido, favorecendo assim a formação de metilmercúrio (CH_3Hg^+). Agentes orgânicos complexantes solúveis em água, ácidos húmicos e fulvicos, quelam as espécies solúveis e insolúveis na água; sendo que os últimos são precipitados diretamente da solução para o sedimento. Quando em pH básico, a maior quantidade de mercúrio é adsorvida pela fração mineral (Bisinoti, 2002).

O Hg inorgânico pode ser convertido em metilmercúrio e dimetilmercúrio pela ação de microorganismos (bactérias metanogênicas), particularmente nos sedimentos. A biotransformação do Hg inorgânico em metilmercúrio representa um sério risco ambiental visto que ele sofre biomagnificação, isto é, a concentração do metal aumenta à medida que ele alcança níveis tróficos superiores (Cardoso *et al.*, 2001).

Em sedimentos, o Hg pode permanecer ativo para metilação por cerca de 100 anos, mesmo com a eliminação da sua fonte. Estudos do comportamento do mercúrio em solos e sedimentos é de interesse para se entender sua mobilidade e biodisponibilidade. O objetivo deste trabalho é discutir a distribuição do Hg num perfil de sedimento da lagoa de chorume do lixão de São Pedro da Aldeia, Região dos Lagos (RJ).

ÁREA DE ESTUDO

O município de São Pedro da Aldeia está situado a 136km da capital do estado, na Região dos Lagos, com uma densidade

demográfica de 171,33 hab/km², área total de 358 km² e 61.335 hab. (Santos, 2001). Limita-se a Oeste, com os municípios de Araruama e Iguaba Grande; ao Norte, com Araruama; a Leste, com Cabo Frio; e ao Sul, com a Lagoa de Araruama (Figura 1).

O "lixão" de São Pedro da Aldeia está localizado no bairro Alecrim (22°49'37.1"S; 42°03'01"W), ocupando uma área de 22000 m².

No município de São Pedro da Aldeia a litologia é constituída por duas Unidades Geológicas: Região dos Lagos (pré-Cambriana, constituída por ortognaisses e migmatitos) e Palmital (pré-Cambriana, de contato transicional com a Unidade Região dos Lagos, constituída por sillimanita-biotita e granada-biotita gnaisses); e pelo Grupo Barreiras (Terciário, constituído por argilitos, siltitos e arenitos mal selecionados, variando de conglomerados a argilo-arenosos, com horizontes de concreções lateríticas próximos à superfície) (ReSub, 2001).

O "lixão" de São Pedro da Aldeia, que na verdade não passa de um vazadouro a céu aberto, recebe lixo de diversas origens, sendo depositado de forma inadequada e sem controle. O lixo é disposto sobre o solo sem qualquer tipo de tratamento e a céu aberto. Segundo Santos (2001) o "lixão" recebe, desde 1990, cerca de 40 t/dia.

A região do entorno do "lixão" abriga vilarejos e propriedades rurais que podem sofrer os efeitos diretos do lixo. Devido à sua proximidade com o centro urbano do município e de acesso fácil aliado ao grave problema social do pa, o "lixão" é freqüentado por pessoas de ambos os sexos, de crianças a idosos, que sobrevivem da cata do lixo se dando o direito de criar animais no local, provocando uma bizarra cena, que é a disputa por espaço e comida entre pessoas e animais.

O "lixão" gera uma fonte de chorume oriunda da água atmosférica que, ao precipitar percola o mesmo carreando todo o tipo de impurezas tóxicas ao longo de uma drenagem, acumulando-se numa "lagoa de chorume" situada ao longo da drenagem.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foi coletado um testemunho sedimentar em tubo de acrílico, na "lagoa de chorume". O testemunho foi seccionado em dezessete segmentos de 1 cm, liofilizados, macerados e acondicionados em embalagens plásticas. A "digestão" das amostras foi feita, a partir de 1,000 g do sedimento pulverizado, com água régia a 50%, por uma hora, a 70°C em erlenmayers com reator termo-cinético tipo "*Cold Finger*". O Hg foi analisado por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS), com redução pelo cloreto estanoso ($SnCl_2$).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentaram uma variação de 160 a 580 ppb (0,16 a 0,58 ppm) (Figura 2), sugerindo um perfil de acumulação ao longo dos anos, mostrando uma diminuição na concentração de Hg, no sedimento, com a profundidade. Apesar de ter metade da idade do lixão da cidade do Rio de Janeiro e de receber cerca de cem vezes menos resíduos, os valores encontrados neste estudo estão dentro da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados no "lixão" de Gramacho (valores máximos em torno de 800 ppb) (Machado *et al.*, 2002).

Apesar de não termos medidas de alguns parâmetros que poderiam nos auxiliar na interpretação dessa acumulação de Hg no testemunho é possível se fazer algumas considerações importantes sobre o comportamento desse metal. Se levarmos em conta a não ocorrência de minerais fontes de Hg na geologia da região e que o background regional, encontrado em sedimentos de fundo da Baía de Sepetiba, esteja em torno de 60 ppb (Veeck, 2000), podemos afirmar que provavelmente os 160 ppb na base deste testemunho são oriundos exclusivamente do "lixão". As baixas concentrações de Hg medidas nas águas subterrâneas do entorno do "lixão" (dados não publicados) confirmam a baixa mobilidade desse elemento em solos e sedimentos argilo-arenosos (MacNaughton & James, 1974).

Os "lixões" são particularmente acumuladores de metais, que no caso do Hg, pode ser metilado sob condições anóxicas facilmente encontradas nesses ambientes (Tabela 1).

Comprovadamente, os efeitos à saúde são decorrentes da exposição por Hg metilado (CH_3Hg^+), que é extremamente tóxico, atuando principalmente no sistema nervoso central e, em casos mais graves, danos irreversíveis em determinadas áreas do cérebro, como cerebelo e lobos temporais, podendo levar à morte. No Brasil, não existem padrões guias para determinar uma norma de elementos químicos poluentes, em sedimentos, que podem causar efeitos danosos ao meio-ambiente ou à saúde humana. O limite de Hg, em sedimentos, segundo os critérios da EPA americana é de 150 ppb [0,15 mg Hg/kg (ppm)] (Franz, 2001), abaixo do valor encontrado na base do testemunho aqui apresentado.

CONCLUSÕES

O estudo da distribuição de Hg nos sedimentos da lagoa de chorume do "lixão" de São Pedro da Aldeia, no Rio de Janeiro, mostrou um incremento da ordem de 4 vezes ao longo de 17 centímetros de testemunho em cerca de 10 anos de operação.

Este estudo aponta para a necessidade de se discutir com a sociedade formas de melhor destinação dos resíduos sólidos urbanos que considerem os riscos ambientais e de saúde da população.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BISINOTI, M.C. 2002. *Produção do Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir do Hg°: experimentos em microcosmos*. Campinas, UNICAMP/ Instituto de Química, 133p. Dissertação de mestrado.

CARDOSO, P.C.S.; LIMA, P.L.; BAHIA, M.O.; AMORIM, M.I.M.; BURBANO, R.R. & FARIAS, R.A.F. 2001. Efeitos biológicos do mercúrio e seus derivados em seres humanos – uma revisão bibliográfica. *Res. Para. Medicina*, 15(4):51-58.

FEITOSA, E.A.C. & FILHO, J.M. 1997. *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. CPRM, LABHID-UFPE, 412p.

FRANZ, B. 2002. Contaminação por mercúrio nos sedimentos do estuário da Laguna dos Patos. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Comissão do Curso de Oceanologia, 74p. Monografia.

MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.G. & LACERDA, L.D. 2002. Mercury, zinc, and copper accumulation in Mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environm. Pollut.*, 120:455-461.

MACNAUGHTON, M.G. & JAMES, R.O. 1974. Adsorption of aqueous mercury (II) complexes at the oxid/water interface. *J. Colloid Interf. Sci.*, 47:431-440.

RESUB-Rede de Geotecnologia em Águas Subterrâneas. 2001. *Projeto ReSub Lagos. Caracterização hidrogeológica básica dos municípios de São Pedro da Aldeia e Iguaba Grande*. Niterói, FAPERJ/FINEP/RECOPE-RJ.

SANTOS, A.C.L. 2001. Impactos e Degradação Ambiental em área de "lixão": Sobrevivência da população marginal em São Pedro da Aldeia. Rio de Janeiro, UERJ/Faculdade de Formação de Professores, 92p. Dissertação de monografia.

VEECK, L. 1999. Estudo da distribuição do mercúrio em sedimentos da baía de Sepetiba-RJ. Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, 73p. Dissertação de mestrado.

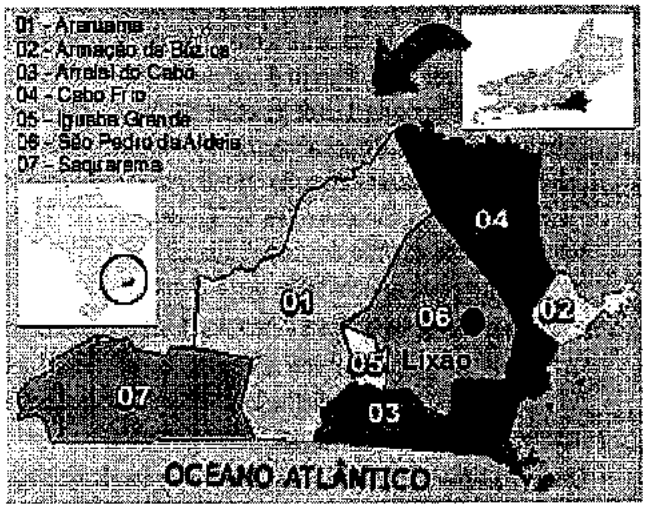


Figura 1: Localização da área de estudo.

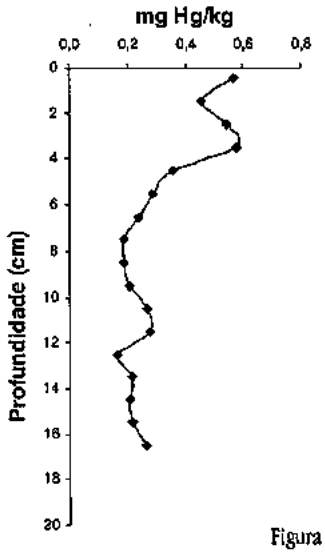


Figura 2: Perfil vertical de Hg.

Tabela 1. Faixas de variação dos teores das substâncias contaminantes dissolvidas no chorume de aterro. Fonte: Feitosa & Filho, 1997

Parâmetro	Faixa de Variação (mg/L)	Parâmetro	Faixa de Variação (mg/L)
K^+	200-1000	Ni	0,01-1
Na^+	200-1200	Zn	0,1-100
Ca^{2+}	100-3000	Pb	<5
Mh^{2+}	100-1500	Hg	<0,2
Cl^-	300-3000	NO_3^-	0,1-10
SO_4^{2-}	10-1000	NH_4^+	10-1000
Alcalinidade	500-1000	carbono orgânico total dissolvido	200-3000
Fe (total)	1-1000	Demanda química de oxigênio	1000-90000
Mn	0,01-100	Sólidos totais dissolvidos	5000-40000
Cu	<10	pH	4-8

ELEMENTOS-TRAÇO NA PRECIPITAÇÃO INTERNA DE *EUCALYPTUS SP.*: INDICAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DA ATMOSFERA

Mirlean, N.[1]; Casartelli, M.R.[1,2]; Peralba, M.C.[2] & Conceição, C.[1]

[1]Laboratório de Oceanografia Geológica, Departamento de Geociências (FURG) dgeonmir@furg.br
[2]Instituto de Química (UFRGS). Porto Alegre-RS

ABSTRACT

The settlement and reclamation of southern Brazil by emigrants from various continents were accompanied by the introduction of new plants. By now, the introduced trees have supplanted the native species in forests; their groves are also wide spread even in previously woodless parts of pampas. The ubiquitous presence of its monocultural woods makes *Eucalyptus sp.* very attractive for atmospheric precipitation monitoring on the basis of throughfall analysis. This paper presents the first data on the trace element composition of the throughfall of principal introduced plant *Eucalyptus sp.* in areas subject anthropogenic. The obtained data demonstrate the possibility to employ the throughfall of *Eucalyptus sp.* for trace element monitoring in atmosphere in areas subject to diverse anthropogenic impacts.

INTRODUÇÃO

Os estudos da composição química de precipitação têm despertado o interesse científico no que se refere aos elementos químicos presentes nos ciclos biogeoquímicos em ambientes naturais. Muitas destas pesquisas têm investigado as concentrações de elementos maiores (cátions, ânions) e muito pouco se conhece sobre a composição de elementos traço presentes na transprecipitação. Entretanto, as concentrações de metais que caracterizam a transprecipitação são muito importantes na avaliação da propagação das emissões industriais, bem como nos monitoramentos regionais de poluição da atmosfera baixa (Nieminen *et al.*, 1999). Por outro lado, a associação dos metais nas precipitações contribui para demarcar os tipos de indústrias responsáveis pela poluição da atmosfera (Saet, 1989).

O litoral sul do RS está caracterizado por intenso desenvolvimento urbano e industrial. A extensão da poluição do ar é considerada elevada nas principais zonas do estado (Langone *et al.*, 1997). Durante o povoamento e urbanização da região Sul várias espécies de plantas foram introduzidas e atualmente além de abundantes são bem distribuídas pela região. A abundância dessas plantas, em especial o *Eucalyptus sp.*, favorece ao estudo das transformações químicas na precipitação. Com o desenvolvimento de uma metodologia para amostragem de transprecipitação sob a copa dessas plantas é possível realizar o monitoramento da atmosfera baixa e detectar possíveis contaminações locais.

O objetivo deste estudo é caracterizar a composição dos metais presentes na transprecipitação sob o *Eucalyptus sp.* em áreas impactadas e determinar que alterações destas características dependem do tipo de carga antropogênica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como área característica de "background" foi selecionado um povoamento homogêneo de *Eucalyptus sp.*, localizado no município do Rio Grande. De acordo com estudos prévios (Mirlean *et al.*, 1999), esta área se encontra livre da influência de emissões industriais. O impacto antropogênico sobre a composição de elementos traços na transprecipitação foi estudado em bosques isolados de *Eucalyptus sp.* em áreas rural, urbana e industrial localizados no interior da Zona Costeira ao sul do Brasil (municípios de Porto Alegre, Viamão, Sapucaia do Sul, Rio Grande).

A amostragem foi realizada no período de janeiro a maio de 2002. As amostras de água de chuva foram coletadas em área aberta, distante cerca de 100 m da área florestada, e as de transprecipitação, no interior dos bosques de *Eucalyptus sp.* sob a abrangência máxima da zona de projeção das folhas e afastado do tronco (aproximadamente um metro). Os coletores utilizados na amostragem da água de chuva e de transprecipitação foram construídos segundo modelo padrão descrito por Skrivan *et al.* 1995, adaptados para as condições locais.

O tratamento preliminar das amostras e os procedimentos analíticos encontram-se descritos em Mirlean & Casartelli (2001). Foram analisados carbono orgânico dissolvido (COD) pelo método químico quantitativo e metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) por espectrometria de absorção atômica – AAS.

RESULTADOS

Na transprecipitação sob a copa do *Eucalyptus*, o valor médio de pH foi 5,2, coincidindo com o valor de chuva. A condutividade elétrica da água de precipitação interna sob *Eucalyptus* em média é aproximadamente duas vezes maior que da água de chuva. Na transprecipitação a concentração de matéria orgânica (COD) é três vezes maior se comparado com os teores na água da chuva.

A transprecipitação sob *Eucalyptus* na área caracterizada como "background" se enriquece com os metais analisados. Ocorre um aumento significativo na concentração de Mn e Fe na transprecipitação, se comparado com os teores na água de chuva,

elevando-se aproximadamente 14 e 4 vezes respectivamente. Os teores de Ni praticamente não se modificam nas amostras de transprecipitação e as concentrações dos metais (Cd, Cu, Pb e Zn) apresentam somente um discreto enriquecimento se comparados com os teores na água de chuva (Tabela 1).

A Figura 1 demonstra o enriquecimento de elementos traços na transprecipitação em bosques de área sob a ação de diferentes tipos de impactos antropogênicos quando comparado à área livre de contaminação. Pode ser observado que as concentrações de alguns elementos, como Pb e Ni, na transprecipitação sob o *Eucalyptus sp.*, aumentam suas cargas mais de dez vezes em áreas contaminadas.

DISCUSSÃO

Normalmente, o pH da transprecipitação depende da lixiviação da matéria orgânica que é liberada pelas folhas (Shibata *et al.*, 1995). Entretanto, na transprecipitação sob o *Eucalyptus sp.* não se verificou esse comportamento. Na solução de transprecipitação é muito provável que os metais estejam associados com a matéria orgânica (Shibata *et al.*, 1995), logo estão mais relacionados com a concentração de COD do que com o valor de pH. Os compostos orgânicos atuam de maneira importante sobre algumas características da transprecipitação. Alguns metais apresentam correlações significativas($p<0,005$, $n=5$) com as concentrações de matéria orgânica (COD) na transprecipitação em área livre de contaminação como, por exemplo, Fe($r=0,49$), Mn($r=0,57$) e Pb($r=0,76$). Já em áreas impactadas ocorre acentuada dispersão, não se estabelecendo nenhuma correlação significativa entre metais e COD.

Para o *Eucalyptus sp.* na zona caracterizada como background, foi encontrada a seguinte ordem seqüencial de metais: Mn>>Fe > Ni>(Cd>Cu=Pb>Zn).

Nas áreas impactadas, a ordem de metais pesados que foram lixiviados muda drasticamente, refletindo as particularidades de poluição local da atmosfera destas diferentes zonas. Este efeito pode ser observado na figura 1 e os metais lixiviados pelos *Eucalyptus sp.* nas diferentes áreas impactadas, obedeceram às seguintes ordens seqüenciais:

Rural: Pb>Cu>Zn>Ni>>Mn>Cd>>Fe

Urbana: Pb>Cu>Fe>Ni>Zn>>Cd>Mn

Industrial: Ni>Pb>Cu>>(Mn, Fe, Cd, Zn)

CONCLUSÃO

Os dados obtidos neste estudo revelaram, pela primeira vez nesta região, a determinação da composição da transprecipitação no *Eucalyptus sp.* em áreas sob a ação de impactos antropogênicos. Em geral, a lixiviação das substâncias das folhas durante o evento de chuva promove um acréscimo na concentração de metais na transprecipitação. A ordem seqüencial da concentração de metais lixiviados na transprecipitação sob o *Eucalyptus sp.* na zona livre de contaminação poderá ser usada como referência para estimar a poluição atmosférica nas áreas impactadas. O estudo da transprecipitação sob o *Eucalyptus sp.*, em áreas sujeitas aos diferentes tipos de poluição atmosférica, demonstra mudanças significativas nas concentrações dos metais presentes na transprecipitação se comparadas com os teores em área livre de poluição. Considerando a intensidade e distribuição do metal na transprecipitação a ordem dessas mudanças corresponde ao tipo de impacto ambiental.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo aporte financeiro recebido (Projeto sob n° 01/1667.0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LANGONE, C.R. & SILVA, N.L. 1997. Porto Alegre o Município e a Qualidade do Ar. ECOS-*Rev. Quadrim. Saneam. Amb.*, 9:32-34.

MIRLEAN, N.; VANZ, A. & BAISCH, P. 1999. Heavy Metals Concentrations and Distribution in Dust Precipitation in the City of Rio Grande, RS. International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries, 3. Niterói:17-18.

MIRLEAN, N. & CASARTELLI, M.R. 2001. Lixiviação de metais pesados por precipitações líquidas sobre copas de plantas introduzidas na Zona Litorânea do RS. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 8. Curitiba, 1:5-6.

NIEMINEN, T.M.; DEROME, J. & HELMISAARI, H. S. 1999. Interactions between precipitation and Scots pine canopies along a heavy-metal pollution gradiente. *Environ. Pollu.*, 106: 129-137.

SAET, Y.E. 1989. *Environmental Geochemistry*. Moscow, Nedra, 475 p.

SHIBATA, H., SATOH, F. & TANAKA, Y. 1995. The role of organic horizon and canopy to modify the chemistry of acidic deposition in some forest ecosystems. *Water, Air and Soil Poll.*, 85: 1119-1124.

SKRIVAN, P., RUSEK, J. & POTTOVÁ, D. 1995. Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in Central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air and Soil Poll.*, 85:(2) 841-846.

Tabela 1. Teores médios de metais na água de chuva e na transprecipitação sob o *Eucalyptus sp.* em área background, (n): número de amostras.

			Metais (mg L^{-1})						
			Mn	Fe	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn
Água de Chuva (5)	CH	Média	3,2	2,6	1,8	0,02	0,5	0,10	4,0
Transprecipitação (5)	TP_{Bruta}	Média	46,1	12,4	3,8	0,03	0,7	0,13	5,0
	$TP_{Líquida}$	"	43,0	9,8	2,0	0,01	0,2	0,04	1,0
	TP_{Liq}/CH		13,4	3,8	1,0	0,5	0,4	0,4	0,3

TP_{Bruta} - valor total na transprecipitação; $TP_{Líquida} = (TP_{Bruta} - CH)$

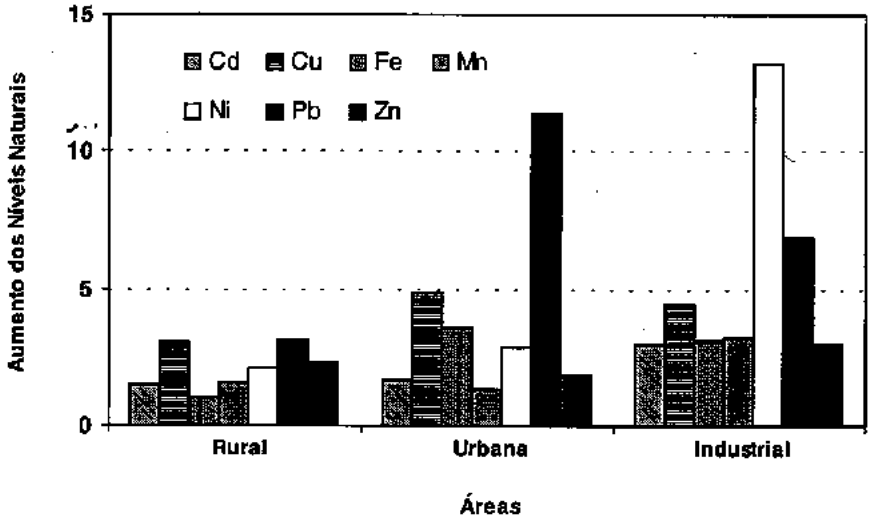


Figura 1. Distribuição de elementos traços na transprecipitação de *Eucalyptus sp.* em diferentes áreas.

METAIS PESADOS NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA BAÍA DE GUANABARA (RJ)

Melo, G.V.[1]; Baptista Neto, J.A.[1]; Malm, O.[2]; Patchineelam, S.M.[3]

[1]Departamento de Geologia (LAGEMAR–UFF). gustavo@igeo.uff.br; jneto@igeo.uff.br; [2]Instituto de Biofísica, Laboratório de Radioisótopos (UFRJ). olaf@biof.ufrj.br; [3]Centro de Estudos do Mar (UFPR). soraya@cem.ufpr.br

ABSTRACT

The heavy metal concentration on suspend matter at the Guanabara Bay was analysed in order to understand the dynamics of heavy metal in this highly impacted estuary. Temperature, salinity, and suspend heavy metal concentration profiles were obtained in a survey in an anchor station at Guanabara Bay main channel, during a tidal cycle. Two water masses characterised the water column during the experiment, less saline surface water and colder and more saline deep water. It was found high concentration of particulate metals in comparison with others impacted estuaries.

INTRODUÇÃO

Os ambientes estuarinos, por suas características de alta produtividade e de abrigo, estão sujeitos à ocupação por grandes centros urbanos e ao desenvolvimento de diversas atividades portuárias e industriais no seu entorno. De uma maneira geral, esta ocupação não é acompanhada por um planejamento adequado, gerando assim grandes impactos no meio ambiente através da introdução de grandes quantidades de poluentes urbanos e industriais.

A exemplo deste processo, o entorno da Baía de Guanabara vem sendo ocupado desde o final do século XIX e, principalmente, a partir das décadas de 50 e 60, tornando um dos ambientes mais degradados do país (Rebello *et al*, 1986).

Os metais pesados constituem um dos principais problemas na baía. Grandes concentrações são encontradas nos sedimentos de fundo (por exemplo, Cu = 2112 mg/kg; Hg = 10 mg/kg; Cd = 4 mg/Kg; Cr = 3382 mg/kg; Pb = 100 mg/kg), principalmente na porção noroeste e adjacente ao Canal do Mangue, em virtude da descarga dos rios mais poluídos no seu entorno (Rebello *et al.*,1986). Diante deste quadro, é objetivo deste trabalho verificar a concentração dos metais pesados nos sedimentos em suspensão, na região do canal central da Baía de Guanabara, principal via de comunicação com a região costeira. Desta forma, será possível contribuir para o conhecimento da dinâmica de metais pesados na baía, assim como inferir sobre a capacidade de retenção e possível exportação destes poluentes pela Baía de Guanabara.

ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Guanabara é uma das maiores baías do litoral brasileiro. Localiza-se na região sudeste do país, entre as latitudes de 22°40' e 23°S e longitudes 043° e 043°20'W. Possui uma extensa bacia de drenagem (4600 km²), com 55 rios contribuindo com um fluxo médio anual de, aproximadamente, 356 m^3s^{-1}. Sua profundidade média é em torno de 7 metros, com a máxima de 50 metros, sendo

que mais de 80% da área apresenta profundidades inferiores a 10 metros. Apresenta um canal central com profundidade de 40 metros, que segue desde o alinhamento Fortaleza de Santa Cruz – Forte São João até próximo a Ilha do Governador, com orientação geral Norte – Sul (Kjerfve *et al.*, 1997).

Kjerfve *et al.* (1997) classificaram a baía como bem misturada na região da entrada e parcialmente misturada próximo a Ponte Rio – Niterói, sendo observado um gradiente horizontal de salinidade em direção ao fundo da baía. É um ambiente de micromaré, com amplitude máxima de, aproximadamente, 1 metro na maré de sizígia, e 0,3 metros na quadratura, sendo classificada como desigualdade diurna.

A circulação dentro da baía pode ser considerada como uma composição da circulação gravitacional e residual de maré, modificada pela ação do vento (Kjerfve, 1997).

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem dos dados foi realizada em uma estação âncora (22° 52.857' S e 043° 08.913' W), durante um ciclo de maré, na região do canal central da Baía de Guanabara. O período de amostragem (5 a 6 de fevereiro de 2003) ocorreu em uma época de alta precipitação pluviométrica e maré de sizígia (amplitude máxima: 1 metro). Foram amostrados 18 perfis verticais de temperatura e salinidade, utilizando um CT da marca Hugrún, 15 perfis verticais de corrente e 7 coletas de material particulado em suspensão (MPS) em quatro profundidades (1, 4, 10 e 18 metros), utilizando, respectivamente, um correntógrafo bidimensional da marca Falmouth e garrafa de Van Dorn em acrílico.

Todo o material utilizado para a análise dos metais pesados foi descontaminado com HCl 10%. Após a filtragem, os filtros previamente pesados, foram postos na estufa a 50° C e repesados, obtendo-se concentração do MPS. Para a concentração total dos metais no MPS foi feita a digestão dos filtros utilizando HNO_3 – HCl (5:3) em chapa quente (70°C). Após a secagem, o extrato foi ressuspendido em solução de HCl 0,1N para a leitura na absorção atômica em Chama (Varian, modelo AA-1475).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A coluna d'água esteve sob a influência de duas massas de águas com características distintas em todo o período de amostragem. Os valores de temperatura e salinidade das mesmas se encontram na tabela 1. A camada superficial foi composta por uma massa d'água diluída pelas chuvas intensas que ocorreram na semana anterior à campanha, e a de fundo foi preenchida pela Água Central do Atlântico Sul, massa d'água classificada pelos intervalos de temperatura e salinidade 5 – 18 °C e 34 – 36.2, respectivamente (Silva *et al.*, 1984). A presença desta última é resultado do fenômeno da ressurgência, comum neste período do ano (Valentin *et al.*, 1987).

A tabela 2 reporta os valores médios de MPS para cada profundidade de amostragem. De uma maneira geral, a concentração do MPS teve o mesmo comportamento em todas as amostragens. As maiores concentrações encontravam-se na superfície (1 metro), diminuindo com o aumento da profundidade, tendo um ligeiro aumento próximo ao fundo, indicando uma provável ressuspensão dos sedimentos de fundo pela ação das correntes de maré.

Com relação aos metais pesados referidos neste estudo, não há nenhum trabalho que reporte suas concentrações no MPS da Baía de Guanabara. A tabela 3 mostra a concentração média total para cada elemento encontrado neste trabalho e em outros estuários. Pode-se observar que, no período de estudo, as concentrações estavam altas, comparáveis a outros estuários impactados no Brasil e no mundo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existe um importante questionamento sobre a eficiência dos estuários na retirada dos metais pesados (dissolvidos e particulados) da coluna d'água. Para compreender a dinâmica do metal pesado e a capacidade de retenção deste poluente pelos estuários, são necessários estudos que levem em consideração a variação espacial e temporal nos diferentes compartimentos (sedimento, água e biota). O presente trabalho foi realizado em um período de maré de sizígia, quando as correntes são mais intensas e em um período de chuvas intensas, característico de verão. Desta forma, as condições ambientais favoreceram o aporte e a manutenção do metal na coluna d'água, sendo verificadas altas concentrações no material particulado. Além disso, acredita-se que nestas circunstâncias a baía possa se comportar como exportadora de metal pesado para o oceano, o que será confirmado no cálculo de fluxo de massa no ponto de amostragem.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a colaboração da (DHN) pela embarcação cedida para a realização do trabalho, bem como à tripulação do Navio Oc. Antares; À ANP pela bolsa de estudo. Aos amigos do (LAGEMAR) pela ajuda no levantamento dos dados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARVALHO, C.E.V.; SALOMÃO, M.S.M.B.; MOLISANI, M.M.; REZENDE, C.E. & LACERDA, L.D. 2002. Contribution of a Medium-Sized Tropical River to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic. *The Science Total Environment*, 284 : 85-93.

KJERFVE, B., RIBEIRO, C.H.A., DIAS, G.T.M, FILIPPO, A.M. & QUARESMA, V.S. 1997. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Cont. Shelf Rese.*, 17(13):1609-1643.

MÜLLER, F.L.L. 1998. Colloid/solution partitioning of metal-selective organic ligands, and its relevance to Cu, Pb and Cd cycling in the Firth of Clyde. *Estuar. Coastal Shelf Sci.*, 46: 419 – 437.

REBELLO, A.L.; HAEKEL, W.; MOREIRA, I.; SANTELLI, R. & SCHROEDER, F. 1986. The fate of heavy metals in an estuarine tropical system. *Mar. Chem.*, 18: 215-225.

REGNIER, P. & WOLLAST, R. 1993. Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary. *Mar. Chem.*, 43: 3-19.

SILVA, L.C.F.; ALBUQUERQUE, C.A.M.; CAVALHEIRO, W.W.; HANSEN, C.M.P. 1984. Gabarito tentativo para as massas d'água da costa sudeste brasileira. *Anais Hidrográficos*, T.XLI.

VALENTIN, J.L.; ANDRÉ, D.L. & JACOB, S.A. 1987. Hidrobiology in the Cabo Frio (Brazil) upwelling: Two – dimensional structure and variability during a Wind cycle. *Contin. Shelf Rese.*, 7(1): 77-88.

ZHANG, J. & LIU, C.L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar and Coastal Shelf* Science, 54: 1051-1070.

Tabela 1. Valores médios ($\bar{X}$) e o coeficiente de variação (C.V.) de temperatura e salinidade, na superfície e no fundo.

	Temperatura (° C)		Salinidade	
	$\bar{X}$	C.V.	$\bar{X}$	C.V.
Sup. (1,0 m)	27,50	5 %	25,1	5 %
Fundo (20 m)	16,04	1,2 %	35,8	0,3 %

Tabela 2. Concentração da média ($\bar{X}$) e o coeficiente de variação (C.V.) do material em suspensão.

Profundidade	$\bar{X}$ (mgL-1)	C.V (%)
1	6,0	37
4	4,2	21
10	2,8	21
18	4,3	21

Tabela 3. Concentração média (ppm (C. V. - %)) dos elementos maiores e metais traços no material em suspensão em diversos estuários.

Estuários	MPS	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb
Baía de Guanabara[1]	4,3(32)	15762(78)	11563(60)	2172(64)	76,7(66)	1043,4(75)	128,5(68)	250,1(43)	14,0(59)	187,6(55)
Paraíba do Sul[2]	35(128,6)		69434(21)	2386(44)	75(55)	297(60)		81(52)		
Yalujiang[3] (China)				972	39,3	141	36,9	83,5	0,68	56,5
Clyde[4] (Escócia)	0,8(85)		35079(39)	7469(44)	70,3(68)				1,2(64)	167(38)
Scheldt[5] (Holanda)				750	140		50	210	12,5	185

Legenda: [1] Este trabalho; [2] Carvalho *et al* (2002); [3] Zhang & Liu (2002); [4] Müller (1998); [5] Regnier and Wollast (1993).

ANÁLISE DE RESÍDUOS DE CIPERMETRINA, PARATION METILICO, ALDICARB E CARBARIL EM ÁGUA DO AÇUDE PEREIRA DE MIRANDA EM PENTECOSTE, CEARÁ

Costa, O.[1]; Freire, G.S.S.[1] & Gomes, D.F.[1]

[1]Departamento de Geologia (UFC). freire@ufc.br

ABSTRACT

To evaluate the levels of residues of pesticides in the reservoir waters, waters of the Pentencoste dam were collected and analyzed through liquid and gaseous chromatography, using solvents and reagents degree pesticide residue.

INTRODUÇÃO

Segundo Araújo (1984), pesticida é toda substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir a ação ou destruir direta ou indiretamente, insetos, ácaros, roedores, fungos, nematóides, ervas daninhas, bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal, prejudiciais à lavoura, à pecuária, seus produtos e outras matérias primas alimentares.

Com os avanços das técnicas de síntese de compostos orgânicos, têm surgido a cada dia novas moléculas de produtos direcionados ao consumo pelo mundo agrícola e pecuário, no sentido de protegê-los de ataques de pragas, quer seja de origem vegetal ou animal. Em contrapartida a esses avanços, que não deixam de ter o seu lado benéfico e indispensável no combate à fome no mundo, proporcionando alimentos mais saudáveis, e em grandes escalas de produção, vem também o seu lado de "vilão" se os mesmos não forem utilizados com critérios e obedecendo as determinações agronômicas de indicação para cada cultura e os seus respectivos períodos de carências.

Em virtude de descasos no uso dos pesticidas, os resíduos estão presentes muitas vezes desde o solo, águas subterrâneas, águas superficiais, sedimentos, ar, leite, sangue, moluscos, alimentos vegetais e de origem animal; principalmente resíduos de

compostos organoclorados, já que essas moléculas são muito estáveis e dependendo das condições ambientais e a carga que foi utilizada, podem ficar por décadas contaminando toda a cadeia alimentar e produzindo seqüelas que muitas vezes por desconhecimento nem se imaginam que estejam relacionadas a tais produtos.

Este trabalho tem por objetivo analisar os resíduos de cipermetrina, paration metilico, aldicarb e carbaril nas águas do açude Pereira de Miranda.

O açude Pereira de Miranda, está localizado no município de Pentecoste, e tem uma capacidade de 395.638.000 m³, e recebe água dos rios Capitão Mor e Canindé, sua bacia hidrográfica tem uma capacidade de 2.840.000 m³ e sua bacia hidráulica uma capacidade de 57.000.000 m³ . O seu aproveitamento previsto foi de controle de cheias, uso de irrigação e abastecimento d'água e energia. Atualmente, abastece cerca de 97% da população urbana.

RESULTADOS

A pesquisa de resíduos de pesticidas em águas do açude Pereira de Miranda, deveu-se a importância daquele reservatório tanto para a população daquela cidade para o abastecimento humano, como também pela importância daquelas águas para a agricultura e piscicultura.

Utilizando-se Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC) com detector de ultra-violeta (UV) e coluna C18 de fase reversa, Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama (FID) com coluna capilar de baixa e média polaridade, foram pesquisados pesticidas do grupo dos fosforados (Paration Metílico e Monocotrofós), piretroide (Cipermetrina) e N-metil-Carbamato (Aldicarb e Carbaril) tanto em amostras de águas superficiais do açude quanto em uma profundidade de meia coluna d´água. A metodologia oficial foi validada para organofosforados em estudo.

CONCLUSÃO

Segundo a metodologia utilizada, não foram encontrados resíduos dos pesticidas organofosforados nas amostras de água coletadas no período seco e chuvoso. Os demais princípios ativos (Piretróide e N-metil carbamatos) estão sendo analisados.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ARAUJO, L.E.P. 1984. Pesquisa de resíduos de pesticidas Organoclorados no leite distribuído à população de Fortaleza (CE). Fortaleza, UFCE/Centro de Ciências Agrárias, 65p. Dissertação de mestrado.

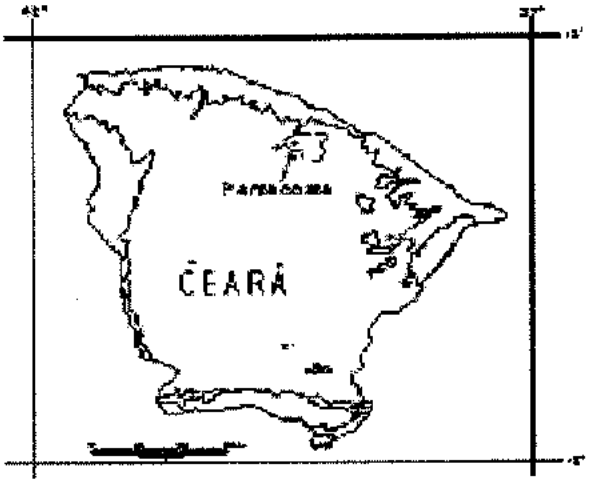


Figura 1. Mapa de localização da área em estudo

ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DA ÁREA LOCALIZADA ENTRE O DEPÓSITO DE LIXO METROPOLITANO DE BELÉM (AURÁ) E O LAGO ÁGUA PRETA

Bahia, V.E.[1] & Fenzl, N.[1]

[1]Centro de Pós-graduação em Geologia e Geociências. Universidade Federal do Pará (UFPA). vbahia@ufpa.br, norbert@ufpa.br

ABSTRACT

The Metropolitan Waste Deposit (Aurá) is located only 1.4 km distant from the Agua Preta (Black Water) Lake, the main source of water supply for the population of Belem (capital of the State of Para). This fact raised a number of speculations about a possible contamination of the Agua Preta lake and the aquifers of the area. The main goal of the present study is the hydro-geochemical characterization of the area located between the Metropolitan Waste Deposit of Belem (Aura) and the Agua Preta Lake, in order to determine the possible contamination of the local ground water system and the Agua Preta lake.

Using the main tracer parameters for waste deposit impacts (pH, electric conductivity, alkalinity, ammonia, nitrate, chloride, sodium, calcium, magnesium and potassium) measured in different the ground water samples collected from the monitoring wells, showed some limited environmental impact on the aquifers of the area, but no evidence of contamination of the Agua Preta could be found.

INTRODUÇÃO

O Depósito de Lixo Metropolitano de Belém, localizado em Santana do Aurá, foi iniciado em 1991 e, devido a problemas financeiros, seu projeto inicial que incluía uma usina de incineração, uma usina de reciclagem e compostagem e um aterro sanitário não foram viabilizados, tornando o aterro um lixão ao longo dos anos, o qual recebe em torno de 1000 toneladas/dia de resíduos há 12 anos (CENSA/COSANPA, 1983).

O fato do lago Água Preta, o principal manancial de abastecimento de água da população residencial da região metropolitana de Belém, se encontrar localizado a apenas 1,4 km do "Lixão do Aurá", têm-se levantado diversas especulações sobre sua possível contaminação pela proximidade existente entre ambos.

A área de estudo possui aproximadamente 2,56 x 10^6 m^2 e localiza-se na zona intermediária entre o Depósito de Lixo Metropolitano de Belém e o lago Água Preta, onde ao norte há um conjunto residencial e ao sul o rio Guamá (Figura 1).

GEOLOGIA LOCAL

Predominam na área do estudo, solos do tipo Latossolo Amarelo, seguido do Concrecionário Laterítico, Glay pouco húmico, Podzol Hidromórfico e Areias Quartzosas (Vieira & Santos, 1987).

A análise dos sedimentos retirados de 5 poços de monitoramento instalados na área do estudo mostra que a subsuperfície local, até a profundidade média de 20m, é essencialmente argilosa (Bahia, 2003). Nos poços encontraram-se argilas de coloração marrom esverdeada, argilas variegadas com concreções ferruginosas (mais abundantes) e cinza esbranquiçadas com tons avermelhados. Intercaladas nas argilas ocorrem pacotes de areia média a fina, quase sempre de espessuras inferiores a 2 metros (Bahia, 2003).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma campanha de coleta de águas subterrâneas, visando a obter indicadores sobre uma possível contaminação dos aqüíferos e o deslocamento do chorume em direção ao lago água Preta.

Foram coletadas amostras em cinco poços de monitoramento instalados na área (Figura 2), onde foram medidos os parâmetros físico-químicos considerados indicadores para a presença de chorume, tais como: pH, condutividade elétrica, alcalinidade, amônia, nitrato, cloreto, sódio, cálcio, magnésio e potássio. Os resultados analíticos dos diferentes parâmetros encontram-se relacionados na tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram coletadas amostras em todos os poços de monitoramento, onde foram quantificados os parâmetros físico-químicos considerados traçadores de chorume, tais como: pH, condutividade elétrica, alcalinidade, amônia, nitrato, cloreto, sódio, cálcio, magnésio e potássio. Os resultados analíticos dos diferentes parâmetros encontram-se relacionados na tabela 1.

O ponto de coleta PM-5 foi considerado como representativo das características químicas das águas subterrâneas da área, visto que o mesmo se encontra localizado dentro da área de abrangência do depósito de resíduos e suscetível de estar contaminado pelo chorume.

Do ponto de vista geoquímico, os elementos que apresentaram as maiores concentrações foram os cátions K e Na e os ânios mais abundantes foram Cl- e o SO_4.

Os valores de concentração de DQO se encontram parecidos na maioria dos poços de monitoramento, o que ocorre provavelmente devido os mesmos possuírem a mesma origem. A relação entre DQO e O.C é muito alta, mostrando que as espécies inorgânicas se encontram susceptíveis de serem oxidadas. Esse fato, ratifica a pouca presença de influência antropogênica ou carga orgânica.

Os valores baixos de Condutividade, evidenciam a presença de ambientes altamente lixiviados, possivelmente causados pela alta pluviosidade e temperaturas da região amazônica. Esses valores considerados baixos de Condutividade, são refletidos nos baixos valores de íons dissolvidos (Cl^- e SO_4), que causam uma baixa carga iônica na solução.

Os compostos nitrogenados NO_2, NH_4, NO_3 apresentaram baixa concentração nas três espécies, não ultrapassando os limites permitidos (CONAMA, 1986; WHO, 1993). Esta baixa concentração pode significar a ausência de fontes antropogênicas próximas, sendo considerados como de origem natural.

A concentração de NO_3 sempre se apresentou maior que NO_2, NH_4, mostrando uma maior influência natural. Esta ausência de influência antropogênica, foi refletida nos baixos valores de Oxigênio Consumido, mostrando a pouca presença de matéria orgânica.

Os valores de pH apresentaram-se todos ácidos, isto indica que os elementos alcalinos (Na, K, Ca e Mg), de alta mobilidade geoquímica pelos processos intempéricos, foram lixiviados e migraram. Isto é comprovado pelos valores de alcalinidade relativamente baixos, como é o caso dos poços PM-1, PM-2 e PM-4. Outra causa, provavelmente, é a presença do ferro e do alumínio presente nas concreções lateríticas. Esses elementos sofrem o processo de hidrólise originando um pH ácido e fora dos padrões (WHO, 1993; CONAMA, 1986).

CONCLUSÕES

Os resultados analíticos dos principais traçadores de chorume (pH, condutividade elétrica, alcalinidade, amônia, nitrato, cloreto, sódio, cálcio, magnésio e potássio) realizados nas amostras de água subterrâneas, coletadas nos poços de

monitoramento, refletiram características ambientais dos recursos hídricos da área, não evidenciando deslocamento da pluma de contaminação na direção dos lagos.

Uma das razões que possa explicar esta situação é a existência de outros poços ativos na área e principalmente a presença do igarapé Santo Antônio, que parece atuar como uma barreira natural e protetora, diminuindo a possibilidade de os aqüíferos localizados mais à oeste da área de estudo serem atingidos por fluxos superficiais e subterrâneos originados do Depósito do Aurá.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do referido projeto de estudo através do Processo Nº 476923/01-8.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAHIA, V.E. 2003. Estudo hidrogeológico da área localizada entre o Depósito de Lixo Metropolitano de Belém (Aurá) e o Lago Água Preta. Belém, UFPA/ Centro de Geociências. Dissertação de mestrado.

CENSA/COSANPA. 1983. *Diagnóstico do estudo urbanístico de proteção sanitária dos lagos Bolonha e Água Preta. II. Estudo da qualidade de proteção das águas*. Belém, Companhia de Saneamento do Pará.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1986. *Resolução Nº 20*. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Diário Oficial da União, 30 jul.

PIRATOBA MORALES, G. 2002. Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do Depósito de Resíduos Sólidos do Aurá. Belém, UFPA/Centro de Geociências. Tese de doutorado.

WHO-World Health Organization - WHO. 1993 Guidelines for drinking-water quality. *Draft Manuscript*, 1-2:1-8.

Tabela 1. Concentração dos elementos nas amostras de água coletadas nos poços de monitoramento da área de estudo.

Parâmetro	PM-1	PM-2	PM-3	PM-4	PM-5
NO_2 (mg/l)	0.05	0.03	0.01	0.13	0.01
NH_4 (mg/l)	0.15	0.02	0.05	0.07	0.04
NO_3 (mg/l)	1.06	1.12	0.47	3.07	2.98
Cl^- (mg/l)	8.17	8.49	8.17	8.17	8.17
SO_4 (mg/l)	2.65	1.89	1.95	3.01	2.61
Na (mg/l)	7.70	1.65	1.39	1.12	1.41
Mg (mg/l)	0.26	0.37	0.71	0.57	0.60
Ca (mg/l)	0.32	1.08	4.26	1.81	4.26
K (mg/l)	0.30	0.47	1.09	0.86	0.70
DQO (mg/l)	22.84	22.84	27.92	22.84	66.75
Oxig.Cons. (mg/l)	0.46	0.95	1.37	0.32	4.36
Fe sol. (mg/l)	0.52	0.61	0.21	0.41	0.08
Alcalinidade ($mgCaCo_3/l$)	8.61	25.00	155.00	46.60	154.50
Condutividade	28.6	31.4	45.9	32.00	32.6
pH	4.00	3.85	5.00	4.60	5.20
Temperatura	27.50	27.20	27.30	26.90	28.50

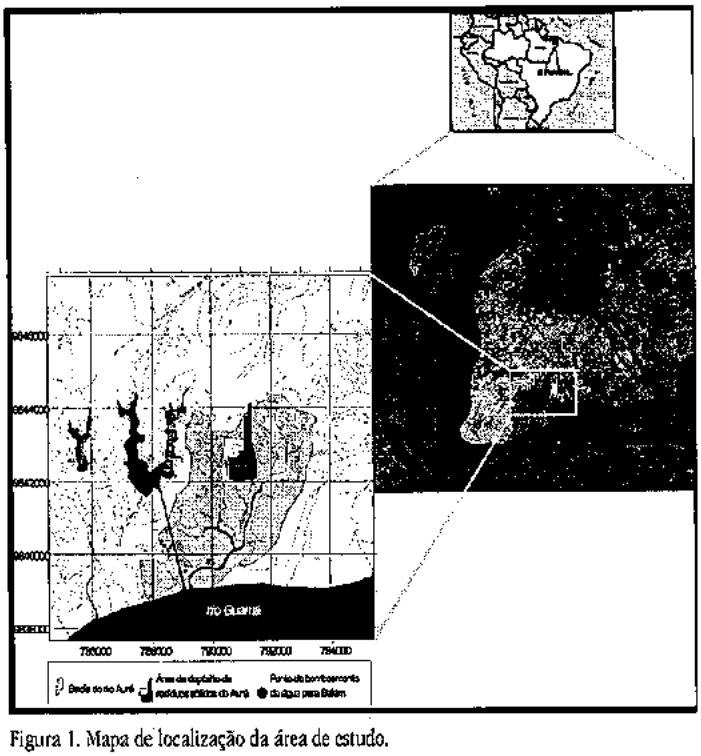


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.

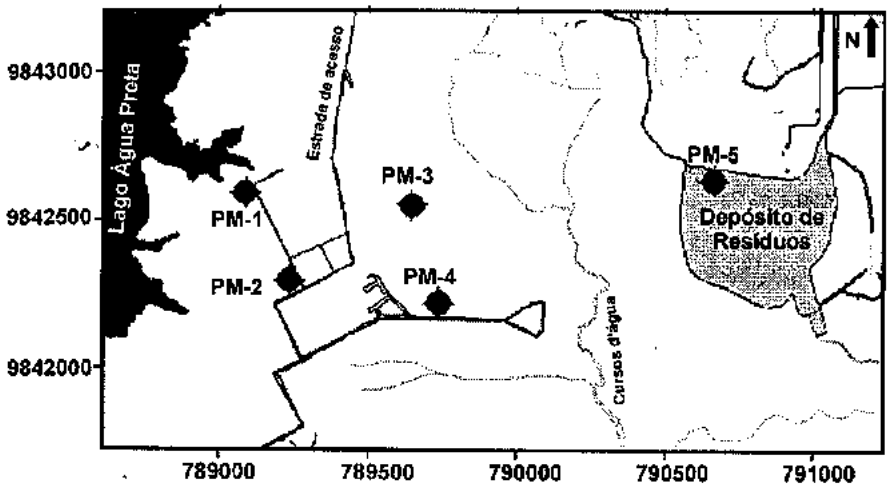


Figura 2. Localização dos poços de monitoramento na área de estudo.

DADOS PRELIMINARES DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR SANEAMENTO *IN SITU* NA CIDADE DE PORTO VELHO (RO)

Campos, J.C.V.[1]; Silva Filho, E.P.[2] & Oliveira, I. R.[2]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Porto Velho-RO. jcviegas@pv.cprm.gov.br;
[2]Universidade Federal de Rondônia, Departamento de Geografia (UNIR). eliomar@ronet.com.br

ABSTRACT

This report presents preliminary results from a research developed by CPRM – Geological Survey of Brazil and Rondônia Federal University in São João Bosco and Liberdade neighborhood, in Porto Velho town. The applied methodology consists of measurements of electrical conductivity using a M90 portable conductivimeter by CORNING; chlorites and nitrates in groundwater from some selected wells to point contaminated areas by on site sanitation. Groundwater conductivity varied from 17 to 107 mS/cm in 44 wells showing three anomalous zones in studied area that will be investigated later for nitrates and chlorites.

INTRODUÇÃO

A região norte do Brasil é caracterizada por baixíssimos índices de saneamento básico (Maia Neto, 1997). Na cidade de Porto Velho, somente 50% da população conta com abastecimento de água fornecido pela Companhia de Águas e Esgoto de Rondônia (CAERD) e apenas 2% é atendida pela rede de coleta de esgoto (CAERD, 1997). Dessa forma, prevalece na área urbana o sistema de saneamento *in situ*, por vezes, aliado ao consumo de água subterrânea captada em poços tubulares pela população de maior poder aquisitivo e em cacimbas escavadas pela população de mais baixa renda.

Segundo Foster & Hirata (1993), o impacto nos aqüíferos devido ao saneamento *in situ* está relacionado diretamente com a densidade populacional, sendo que em regiões de clima úmido os microorganismos patogênicos tendem a ter uma maior sobrevida (em regiões). Desempenha também um papel fundamental a zona não saturada, pois esta representa a primeira e mais importante defesa natural contra a contaminação das águas subterrâneas, onde é geralmente mais efetiva a atenuação e eliminação dos contaminantes. Segundo o autor, através do saneamento *in situ*, as residências tradicionais tendem a gerar contaminantes ricos em nitrogênio, patógenos fecais e sais. Através de uma avaliação preliminar com medições de nitrato e cloreto, que são elementos persistentes e bastante móveis no subsolo, além da condutividade elétrica, é possível dar um diagnóstico a baixo custo da qualidade da água subterrânea da área em estudo.

DESENVOLVIMENTO

O estudo se desenvolveu em uma área de, aproximadamente, 1,7 km² que corresponde aos bairros São João Bosco e Liberdade na cidade de Porto Velho, Rondônia (Figura 1).

Porto Velho possui um clima tropical chuvoso, tipo Awi, segundo a classificação de Köppen, com uma estação relativamente seca nos meses de junho a agosto, denominada regionalmente como "verão".

De acordo com os dados da estação pluviométrica de Porto Velho (1954 a 1993), localizada na latitude 8º 45' 43" S e longitude 63º 54' 14" WGr, a temperatura média anual da região é de 26,7 °C, e a pluviosidade média anual é de 2.262 mm com um excedente hídrico médio de 808 mm (Bezerra,1996), distribuídos ao longo do ano entre o escoamento superficial e a recarga efetiva dos aqüíferos.

Na região de Porto Velho ocorrem sedimentos com espessura média de 50 metros, podendo alcançar, em algumas localidades, mais de 90 metros. São depósitos de origem fluvial e colúvio-aluvial bastante heterogêneos, constituídos por intercalações de areia, argila e silte (Campos & Morais, 1999). Esta seqüência, de idade tércio-quaternária, é denominada de Formação Jaci-paraná (Adamy & Romanini, 1990). Os aqüíferos da Formação Jaci-paraná possuem uma condutividade hidráulica média de aproximadamente 7 m/dia e os poços que captam sua água possuem uma vazão média de15 m³/h (Campos, 1998).

A pesquisa consistiu no cadastramento e seleção de alguns poços tubulares para, preliminarmente, realizar medições da condutividade elétrica da água subterrânea. Foram cadastrados pouco mais de 150 poços, sendo 44 selecionados para uma avaliação preliminar da condutividade elétrica (Figura 2). A condutividade elétrica variou de 17 a 107 mS/cm e foi possível definir duas grandes zonas com valores acima de 70 mS/cm que serão reavaliadas em um segundo momento com medições para nitrato e cloreto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização desta metodologia é uma forma expedita e eficaz de avaliar a qualidade da água subterrânea em áreas urbanas sem saneamento básico. Concentrações de nitrato acima de 3 mgN/l já são indicativas de contaminação por saneamento in situ, sendo que em concentrações superiores a 10 mgN/l podem causar problemas de saúde em crianças com menos de 6 meses (U.S. Environmental Protection Agency, 1996, apud Aichele *et al.*, 1998).

As zonas definidas por valores relativamente elevados de condutividade elétrica (acima de 70 mS/cm) já são indicativas de uma possível interação da água subterrânea com as fossas domésticas. Dessa forma, espera-se na segunda fase do projeto realizar novas coletas de amostras para avaliação de nitrato, cloreto e condutividade elétrica, para definir com maior precisão o grau de contaminação das águas subterrâneas nos bairros São João Bosco e Liberdade.

BIBLIOGRAFIA

ADAMY, A. & ROMANINI, S.J. (orgs.). 1990. *Geologia da Região Porto Velho - Abunã. Folhas Porto Velho (SC.20-V-B-V), Mutumparaná (SC.20-V-C-VI), Jaciparaná (SC.20-V-D-I) e Abunã (SC.20-V-C-V). Estados de Rondônia e Amazonas.* Brasília, DNPM/CPRM, 273 p.

AICHELE, S. *et al.* 1998. *Arsenic, nitrate, and chloride in groundwater, Oakland County, Michigan.* Disponível em : <http://mi.water.usgs.gov/pdf/fs13598v72a.pdf > Acesso em: 10 jul. 2003

BEZERRA, R.B. 1996. *Balanço hídrico em Porto Velho-RO, no período de 1954 a 1993. Através do método de THORNTHWAITE e MATHER (1955).* Porto Velho, UNIR/Departamento de Geografia, 83 p.

CAMPOS, J.C.V. 1998. Avaliação Preliminar do Potencial Hidrogeológico da Cidade de Porto Velho (RO). *Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas,* 10. ABAS. CD-Rom.

CAMPOS, J.C.V. & MORAIS, P.R.C. 1999. *Morfologia dos Aqüíferos da área urbana de Porto Velho (RO). Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos,* 13, Belo Horizonte. CD-Rom.

COMPANHIA de Águas e Esgoto de Rondônia-CAERD. 1997. *Diagnóstico dos serviços de saneamento básico do Estado de Rondônia.* Porto Velho, n.p.

FOSTER, S. & HIRATA, R. 1993. *Determinação do risco de contaminação das águas subterrâneas: um método baseado em dados existentes. Tradução de Ricardo Hirata. Sueli Yoshinaga, Seiju Hassuda, Mara Iritani.* São Paulo, Instituto Geológico, Boletim 10, 92 p.

MAIA NETO, R.F. 1997. Água para o desenvolvimento sustentável. *A Água em Revista,* 5: 21-32.

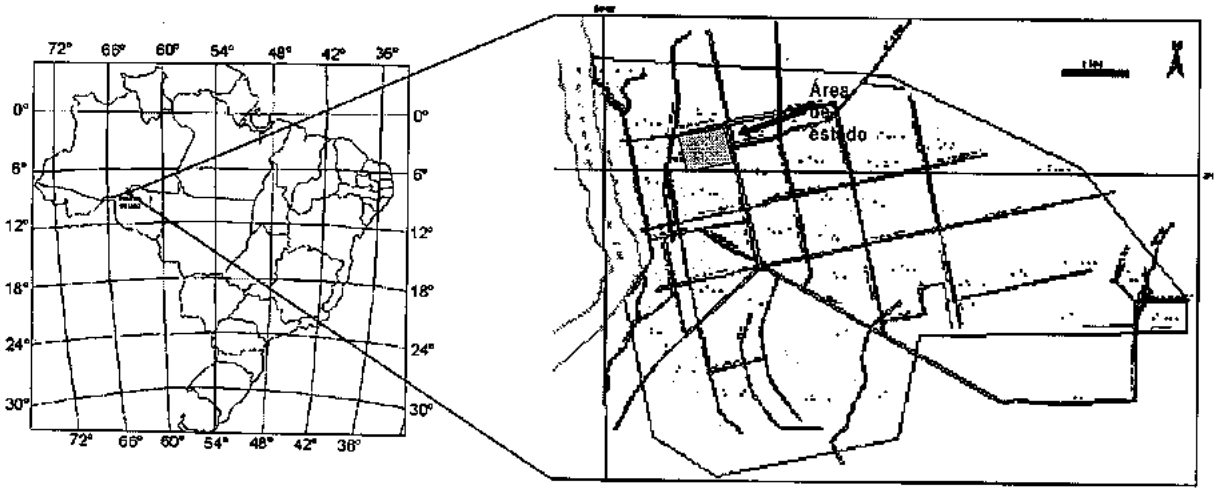


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo na zona urbana de Porto Velho (RO).

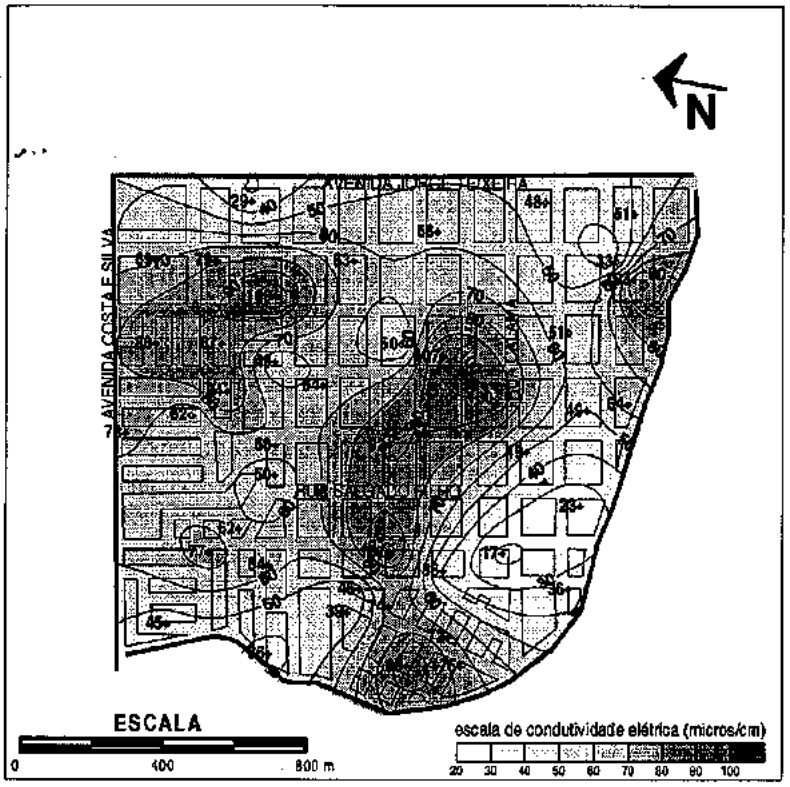


Figura 2. Mapa de condutividade elétrica da água subterrânea na área em estudo, indicando os poços tubulares amostrados e seus respectivos valores.

FONTES NÃO ESPECÍFICAS DE CHUMBO PARTICULADO NA ATMOSFERA URBANA (RIO GRANDE, RS)

Mirlean, N. [1] & Baisch, P. [1]

[1] Departamento de Geociências da FURG. Rio Grande-RS, dgeonmir@furg.br

ABSTRACT

Study of particulate lead distribution in the air of city of Rio Grande demonstrated existence of anomalies of this metal which cover about 30% of the city area. The centers of lead anomalies in the air are pointed in fishermen villages and some squares in the city. Dross and ash of home made production of plummets is the probable source of air pollution by particulate lead in the fishermen villages. In the city air pollution by particulate lead probably is attributed to abrasion of paint and leaded roof plates from old buildings. Taking into account the nature of lead pollution sources, the others Brazilian cities with similar architecture and economical activity of population should be examined.

INTRODUÇÃO

A avaliação da qualidade de ar atmosférico aparece como uma preocupação constante a órgãos de controle ambiental, e se constitui em motivo de muitos estudos de natureza científica.

O método mais conhecido de controle de poluição atmosférica por chumbo é o da filtração por bombeamento de um determinado volume de ar para posterior análise dos filtros (FEPAM, 1995; EPA, 1977). Este método amplamente utilizado em diversos países por seus órgãos oficiais de controle ambiental em zonas urbanas e industriais. Contudo por razões de dificuldades e limitações operacionais, freqüentemente registra-se a poluição em um número reduzido de pontos de monitoramento. Uma alternativa ao método acima descrito é o emprego do método de estudo das precipitações sólidas atmosféricas através uma abordagem geoquímica (Saet,1991; Mirlean *et al*, 1992). Os métodos geoquímicos de avaliação não substituem integralmente os métodos tradicionais, mas apresentam algumas vantagens, como a possibilidade da instalação de um grande número de pontos de coletas nas áreas investigadas. Esse aspecto permite caracterizar de forma mais

detalhada a distribuição espacial dos teores metálicos e facilita a identificação dos focos de poluição (Mirlean *et al.*, 1992).

As estatísticas de resultados de estudos geoquímicos em zonas urbanas e de dados do quadro clínico das populações permitiram estabelecer critérios geoquímicos de avaliação da intensidade de poluição atmosférica. Entre esses parâmetros pode ser citado o limite de concentração de chumbo na poeira (>1500 mg kg^{-1}), o qual se ultrapassado considera-se que provoque efeitos adversos a saúde das populações (Saet,1991; Perelman, 1989; Mirlean *et al.* 1991).

O presente trabalho destaca a existência de um problema de poluição atmosférica por chumbo particulado no município de Rio Grande, o qual deverá ser motivo de novas investigações, pois poderá ser encontrado e em outras cidades brasileiras de características similares. Ao mesmo tempo, representa uma primeira tentativa de identificação das fontes de contaminação aérea por chumbo particulado em uma região desprovida de fontes tradicionais de poluição por esse elemento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostragem do material particulado atmosférico foi efetuada nas das áreas de assentamentos industriais, áreas urbanas do município de Rio Grande, e do ambiente estuarino da Lagoa dos Patos. Os coletores foram construídos e testados no Laboratório de Oceanografia Geológica (Vanz *et al.* 2003). A amostragem foi efetuada nas quatro estações do ano, de maio de 1998 a fevereiro de 1999. O período de amostragem de cada coleta durou até 30 dias. Nos locais onde as precipitações atmosféricas apresentaram teores elevados e constantes em chumbo, foram coletadas amostras de solo e outros materiais destinados a identificação das fontes desse metal.

A concentração do chumbo nas precipitações sólidas atmosféricas (PSA) variou durante o período de estudo entre 177,4 e 5478,7 mg kg^{-1}, com uma média geométrica de 855 mg kg^{-1}. Considera-se que a concentração do chumbo em material particulado do ar provoque efeitos negativos a saúde da população (Saet,1991).O número de amostras com teores de chumbo acima de 1500 mg kg^{-1} foi de 23%, delimitando anomalias que se mantiveram presentes nas 4 estações, recobrindo de 5 a 30 % da zona urbana do município de Rio Grande.

Os parâmetros geoquímicos de chumbo nas PSA e de sua distribuição espacial demonstram claramente a existência de um processo de poluição atmosférica na cidade do Rio Grande (Fig.1).

As isolinhas de concentração de chumbo nas PSA delimitam as zonas anômalas. Essas zonas situam-se sobre as duas vilas de pescadores e na parte central da cidade Rio Grande, a qual é essencialmente constituída por prédios históricos. Destaca-se que nenhum centro de anomalia coincide com as áreas de atividade industrial.

Na vila dos pescadores e na região da costa esquerda da lagoa dos Patos o valor de 1500 mg kg^{-1} é superado algumas vezes, com o agravante, de ter um caráter permanente ao longo do tempo. Importantes áreas da cidade de Rio Grande apresentam teores mais reduzidos de Pb, entre 500 a 1500 mg kg^{-1}, contudo esses valores também indicam um processo de poluição atmosférica.

Duas hipóteses são levantadas para explicar as prováveis fontes de chumbo atmosférico no município de Rio Grande. A primeira hipótese está relacionada a atividade das populações relacionadas a pesca. A fusão e o manuseio de peças de chumbo para confecção de utensílios de pesca pode levar ao aparecimento de altas concentrações do chumbo no PSA. Durante essa preparação, a escoria de óxidos de chumbo é descartada sobre a superfície do solo resultando em uma fonte secundária de chumbo particulado para o ar. Esse fato pode explicar a anomalia permanente com alta concentração desse metal na Vila dos Pescadores, onde não existem outras fontes de chumbo.

A segunda provável fonte do chumbo para a atmosfera de Rio Grande poderia estar relacionada a tinta, contendo compostas de Pb, nas construções mais antigas. As partículas seriam produzidas pela abrasão eólica nas construções por partículas, principalmente de tamanho areia, como o resultado do intenso regime de ventos da região.

Em ambas possibilidades levantadas sobre a origem da poluição, o chumbo devera ser acumulado na fração fina dos solos locais. Com o intuito de examinar as hipóteses sobre as fontes de poluição, foram procedidas analises da fração fina dos solos das regiões com concentrações anômalas do chumbo no PSA, e das regiões consideradas não poluídas.

O valor do chumbo na fração fina dos solos (<63 μm) das zonas de baixa concentração do chumbo no PSA é, em média, menor do que o valor do background mundial 29 mg kg^{-1} (Bowen, 1979).Por outro lado, os valores de chumbo na fração fina dos solos dos centros anômalos de chumbo no PSA superam em muitas vezes o valor de background. Constata-se que nos solos das vilas de pescadores a concentração do chumbo supera o valor de background em até 1800 vezes. Essas amostras foram coletadas próximas dos sítios onde os pescadores fabricam chumbadas artesanais. O valor elevado do chumbo (até 2000 mg kg^{-1}) foi encontrado também na cinza de um fogão externo da uma moradia onde havia sido instalado um coletor de PSA.

No centro histórico da cidade e no Campus Universitário a concentração de chumbo no solo é menor do que nas vilas dos pescadores, mas ainda permanece elevado superando o nível de background em aproximadamente 600 vezes.

Para verificar a hipótese sobre a tinta como a fonte de chumbo, foram coletadas amostras de tinta de fachadas de prédios da cidade. A coleta foi aleatória, incluindo prédios de diferentes idades. Em 18 amostras a concentração do chumbo variou de 0.04 ate 44.7%. Em 40% das amostras a concentração do chumbo

superou a 1%. As concentrações mais levadas de chumbo (>40%) foram encontradas nas tintas dos mais antigos prédios, especialmente os construídos no século 19 e início de século 20. Alguns prédios são abandonados por muitos anos.

A tinta de paredes de prédios, particularmente dos abandonados, desprendem-se na forma de cascas, que a seguir formam pequenos flocos que caem na superfície dos solos, calçadas e ruas. Esses flocos são triturados pelo tráfego de pedestres e de automóveis, e a poeira resultante atinge a baixa atmosfera pela ação dos ventos, determinando a formação das anomalias de chumbo particulado nessas zonas urbanas.

CONCLUSÕES

A análise conjunta dos teores de chumbo nas precipitações sólidas atmosféricas, solos e alguns materiais urbanos permitem concluir que a contaminação por chumbo do ar é provocada por fontes classificadas como não tradicionais. A atividade artesanal de pesca, particularmente a efetuada nas vilas de pescadores, apresenta-se como uma importante fonte de chumbo ao ar.As tintas que foram amplamente utilizadas nas fachadas dos prédios dos séculos passados são, em alguns casos, constituídas por compostos de chumbo. A falta de manutenção dos prédios antigos provoca o espalhamento da tinta na forma de poeira, e por conseqüência causa a contaminação da atmosfera baixa nas zonas urbanas.

O quadro ambiental verificado na cidade de Rio Grande apresenta algumas características particulares, mas é provável que essa situação possa ser encontrada em outras cidades com semelhantes atividades sócio-econômicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPERGS e do CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOWEN, H.J.M. (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, 312p.

EPA (1977) Environmental Protection Agency – Quality Assurance. Handbook for Air pollution measurements system, ambient airs specific methods. Vol I and II.

FEPAM (1995) Avaliação de dados da Qualidade do ar médios em Rio Grande/ RS. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Roessler-RS.

MIRLEAN, N., MATOUZENKO, G. & BANAR, B. (1991) Heavy metals accumulation in human body: relationship to air pollution. Bulletin of MAS. 47(3): 78-95.

MIRLEAN, N., MORARU, K. & NASTAS, G. (1992) Ecologic-geochemical atlas of city Kishinev. Ed. Stiintsa, 117p.

PERELMAN, A. (1989) Geochemistry of Epigenesis. Premium Press, 270p.

SAET, Y. (1991) Environmental Geochemistry. Ed. Nedra, 340 p.

VANZ, A., MIRLEAN, N. & BAISCH P. (2003) Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. Química Nova. 26 (1):25-29.

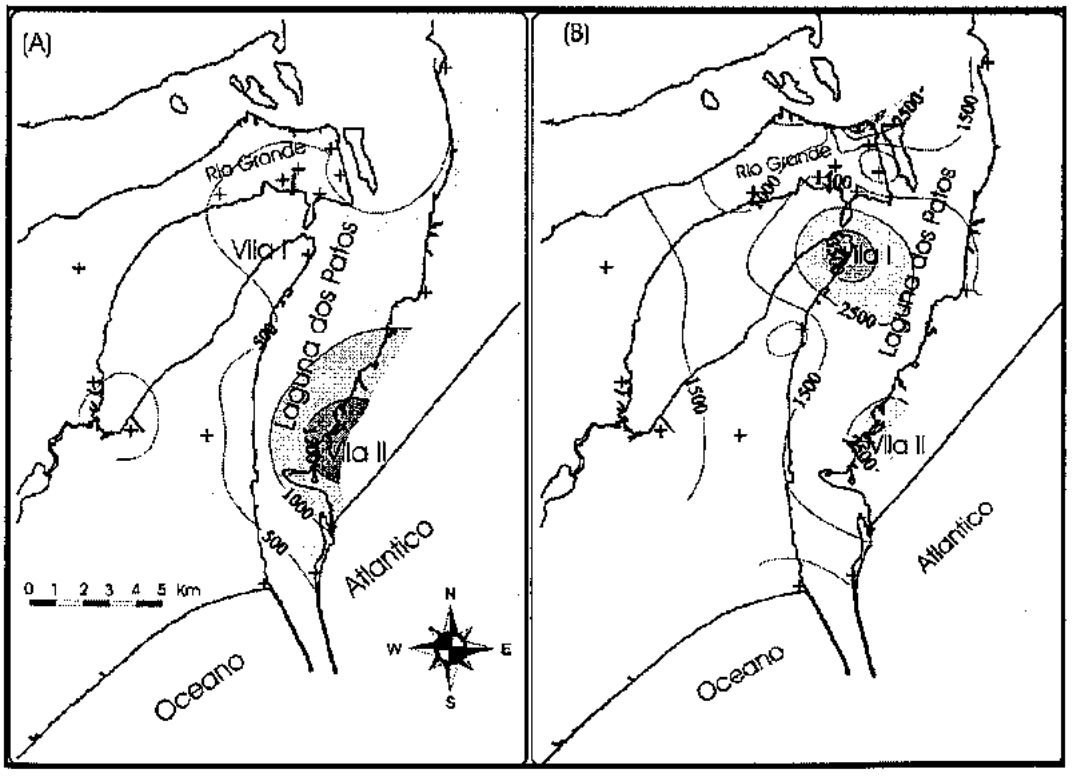


Fig.1 - Distribuição espacial das concentrações (A – mínimas, B - máximas) do chumbo nas PSA durante o período anual de amostragem. Isolinhas em mg kg^{-1}; (+) - pontos de amostragem.

CONTAMINAÇÃO HUMANA E AMBIENTAL POR CHUMBO EM ADRIANÓPOLIS, NO ALTO VALE DO RIBEIRA, NO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

Cunha, F.G.[1]; Paoliello, M.M.B.[2]; Figueiredo, B.R.[3] & Capitani, E.M.[4]

[1]Serviço Geológico do Brasil-CPRM. Rio de Janeiro-RJ. fcunha@rj.cprm.gov.br; [2]Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Patologia Aplicada. Londrina-PR; [3]Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas-SP; [4]Universidade Estadual de Campinas, Hospital das Clínicas, Centro de Controle de Intoxicações. Campinas-SP.

ABSTRACT

During several decades, the Ribeira Valley, in the states of São Paulo and Parana, Brasil, has been under the influence of the full activity of Pb-Zn mines and of the Plumbum refinery. Since 1996, all the mines and the refining plant were closed, but environmental studies had show that the Ribeira de Iguape river was contaminated. The objective of the present work was to investigate the effects of exposure of local populations to lead and to verify the probable sources of human contamination. The results indicated that the high blood lead levels concentrated among children from the communities situated near the refining plant and soils samples revealed high concentrations, with the highest values found in the areas close to the refinery.

INTRODUÇÃO

O chumbo é um dos metais mais antigos usado pelo homem. É conhecido desde os tempos anteriores à Era Cristã, pelos povos fenícios e chineses que o utilizavam para a cunhagem de moedas e fabricação de cosméticos, porem a exposição ambiental ao chumbo cresceu após o processo de industrialização e da mineração. As atividades antrópicas, como as indústrias e a mineração, liberam chumbo para o meio ambiente e podem representar perigo à saúde da população residente no entorno das mesmas. O chumbo absorvido no organismo é, em geral, perigoso à saúde, principalmente das crianças, porque estas são mais suscetíveis aos efeitos adversos, que podem afetar severamente o sistema nervoso central, com efeitos irreversíveis.

A região do Alto Vale do Ribeira, situada nos estados de São Paulo e Paraná, durante muitos anos foi nacionalmente conhecida como a maior produtora de chumbo no Brasil. Durante décadas, esta área comportou várias minas de chumbo e zinco em atividade, e uma usina de refino. Atualmente, todas as minas e a planta de refino estão paralisadas, porém, estudos ambientais mostraram que o rio Ribeira estava contaminado.

Este estudo teve como objetivos: (1) investigar se a contaminação ambiental por chumbo, no Alto Vale do Ribeira, está afetando as populações que ali residem, principalmente as crianças, e (2) estudar quais as prováveis fontes de contaminação ambiental na área.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de sangue

No estudo, foi avaliado um total de 335 crianças residentes em quatro municípios: Adrianópolis, Cerro Azul (PR) e Ribeira (SP). As crianças de Cerro Azul foram consideradas população de referência (grupo controle). Após a desinfecção do local de punção venosa, foram coletados, de cada criança, aproximadamente 5 mL de sangue. As amostras foram mantidas sob refrigeração até o momento de análise, no Instituto Adolfo Lutz (SP), por espectrometria de emissão atômica com forno de grafite e corretor de fundo com efeito Zeeman (modelo SIMAA 6000, Perkin Elmer).

Água superficial e de consumo doméstico

Foram coletadas 20 amostras de água do rio Ribeira e do ribeirão Betari e 13 amostras de água utilizada para consumo doméstico, de torneiras, de algumas residências nas áreas estudadas. As amostras coletadas foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 mm, armazenadas em tubos de polietileno esterilizados, tipo centrífuga, de 50 mL, e aciduladas com 1 mL de ácido nítrico 1:1, mantendo o pH » 2, com a finalidade de preservar a amostra até o momento da análise.

A determinação analítica foi feita por espectrometria de emissão atômica, com fonte de plasma (ICP/AES) TJA, modelo IRIS-AP HR.

Sedimentos de corrente

As amostras de sedimentos de corrente foram coletadas nos mesmos pontos de amostragem de água superficial, nas zonas de deposição do material mais fino, em geral, próximas às margens, com auxílio de uma pá de plástico. Foram acondicionadas em sacos plásticos e etiquetadas.O método analítico empregado foi a espectrometria de emissão atômica, com fonte de plasma (ICP/AES TJA, modelo IRIS-AP HR).

Solos superficiais, escória e rejeito

As amostras de solo foram coletadas na camada superficial, aproximadamente 0 a 15 cm de profundidade. O método analítico empregado foi a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma, o ICP/AES TJA, modelo IRIS-AP HR.

Para avaliação da toxicidade dos solos, da escória e do rejeito, foi aplicado o teste *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* – TCLP (USEPA, 1996). Foi utilizada a espectrometria de absorção atômica como método analítico.

As análises das amostras de água, de sedimentos de corrente e de solos foram realizadas no Laboratório de Análises Minerais-LAMIN, na CPRM, no Rio de Janeiro.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Teores de chumbo no sangue das crianças

As médias aritméticas dos teores de chumbo no sangue das populações de crianças foram as seguintes: 5,40 mg dL^{-1} na cidade de Ribeira (área urbana do município de Ribeira), 6,06 mg dL^{-1} na cidade de Adrianópolis (área urbana do município de Adrianópolis), 11,89 mg dL^{-1} em Vila Mota e Capelinha (áreas rurais do município de Adrianópolis), 4,17 mg dL^{-1} em Porto Novo (área rural do município de Adrianópolis), 5,36 mg dL^{-1} em Serra (área rural do município de Iporanga) e 2,37 mg dL^{-1} na cidade de Cerro Azul (área urbana do município de Cerro Azul).

A maior média aritmética foi observada na população de crianças que reside mais próximo da refinaria Plumbum e da mina de chumbo Panelas de Brejaúva, em Vial Mota e Capelinha, área rural de Adrianópolis, onde ocorreu o maior valor de chumbo no sangue, 37,8 mg dL^{-1}, quase quatro vezes o valor sugerido pelo CDC (1991) como limite para manutenção da saúde das crianças (10 mg dL^{-1}). A média aritmética dos teores de chumbo no sangue encontrada na população de crianças residentes em Cerro Azul (2,37 mg dL^{-1}) é duas a três vezes menor do que a das outras populações estudadas. Pode-se considerar, então, o valor 2,37 mg dL^{-1} como valor referência ou *background* para a região do Alto Vale do Ribeira.

Concentrações de chumbo na água superficial e das torneiras residenciais

As concentrações de chumbo nas amostras de água foram baixas (< 0,005 mg L^{-1}, indicando que a região não está mais influenciada pela atividade de mineração do passado.

As concentrações de chumbo nas águas das torneiras residenciais foram muito baixas (<0,005 a 0,008 mg L^{-1}), mostrando que a água consumida pela população não está contaminada por chumbo.

Concentrações de chumbo nos sedimentos de corrente

As concentrações de chumbo nas amostras de sedimentos de corrente coletadas no rio Ribeira foram: 30,8 mg g^{-1}, 34,7 mg g^{-1} e 175,5 mg g^{-1}. A amostra de sedimento de corrente no ribeirão Betari mostrou teor de chumbo de 527,2 mg g^{-1}. Esses resultados indicam que os teores de chumbo nos sedimentos de corrente no Alto Vale do Ribeira são bastante elevados, muito acima dos *background* regional e do limite para sedimento não contaminado, 40 mg g^{-1} de chumbo (Prates & Anderson, 1977). Considerando que os compostos inorgânicos de chumbo são muito pouco solúveis em águas superficiais com pH acima de 7, e que o pH na região é governado principalmente pela presença de rochas carbonáticas, encaixantes dos corpos mineralizados, o chumbo tende a se precipitar e permanecer adsorvido nos sedimentos de corrente.

Concentrações de chumbo nos solos superficiais, na escória e no rejeito

Nos solos, as concentrações de chumbo variaram de 21 a 916 mg g^{-1}. Na escória, foi encontrado 2,5 % e no rejeito, 0,7 % de chumbo.

Os resultados analíticos apresentados sugerem que a distribuição do chumbo nos solos reflete em parte a influência da geologia e, em parte, a emissão de partículas pela refinaria Plumbum. Os solos graníticos, mais arenosos e com pH mais ácido, acumulam menor quantidade de chumbo, porque este é mais facilmente lixiviado, enquanto os solos mais argilosos, provenientes de rochas xistosas e com pH mais alcalino, acumulam e retêm maiores quantidades de chumbo. As partículas emitidas pelas chaminés da planta de refino do chumbo (fonte antropogênica), tendem a cair próximo à fonte de emissão. Esses dois fatores levaram ao enriquecimento de chumbo na camada superficial dos solos próximos à Plumbum, em Vila Mota e Capelinha.

Como o tempo de residência do chumbo em solos é bastante elevado, pode-se concluir que o chumbo depositado no solo através da refinaria Plumbum, permanece no ambiente até hoje.

No Brasil, não existe legislação que regulamente os teores de metais tóxicos em solos residenciais, nem agricultáveis. Porém, Casarini *et al.* (2001) estabeleceram valores orientadores para solos contaminados para o estado de São Paulo e consideraram que solos com concentrações de chumbo acima de 100 mg g^{-1} podem indicar alteração na sua qualidade em relação ao risco potencial à saúde humana.

Seguindo os valores orientadores propostos por Casarini *et al.* (op.cit.), os solos mais próximos da Plumbum podem ser considerados contaminados por chumbo.

Os resultados do teste de toxicidade-TCLP (USEPA, 1996) evidenciam que a região do Alto Vale do Ribeira, especialmente em Vila Mota e Capelinha, no entorno da usina de refino Plumbum, em Adrianópolis, pode ser considerada altamente contaminada, em relação à saúde humana.

CONCLUSÕES

Os teores de chumbo nas amostras de sangue coletadas em crianças residentes nos municípios do Alto Vale do Ribeira indicam que as atividades decorrentes dos processos de refino dos minérios de chumbo pela Plumbum afetaram todas as populações infantis estudadas. Porém, as de Vila Mota e Capelinha foram as que apresentram maior número de crianças com valores acima de 10mg dL^{-1} (aproximadamente 60%) em relação às outras populações (aproximadamente 8%).

Esses fatos mostram que aquelas crianças que residem próximo à Plumbum, em Vila Mota e Capelinha, estiveram e continuam mais expostas ao chumbo do que aquelas das outras populações estudadas.

Como as concentrações de chumbo nas águas fluviais e das torneiras residenciais foram muito baixas, pode-se afirmar que a água não é o veículo de contaminação do chumbo na região. Também os teores de chumbo que foram encontrados nos sedimentos de corrente, não representam fator de risco, visto que, pelos valores do pH da água, dificilmente o metal permanecerá

solúvel no ecossistema aquático. Porém, as elevadas concentrações de chumbo nos solos superficiais e nas pilhas de rejeito e escória encontradas na região próxima à usina de refino Plumbum, em Vila Mota e Capelinha, devem ser vistas como fator de risco à saúde das crianças, necessitando de estudos mais detalhados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASARINI, D.C.P.; DIAS,C.L. & LEMOS,M.M.G. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 73p.

CENTERS of Disease Control and Prevention. 1991. *Preventing lead poisoning in young children*. CDC, Department of Health and Human Services. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/lead5.htm>. Acesso em: 03 julho 2001.

CUNHA,F.G. 2003. *Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas/Instituto de Geociências, 111p. Tese de doutorado.

PRATER, B. & ANDERSON,M.A.A. 1977. A 96-hour biossay of Otter Creek. *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 49: 2090-2106.

UNITED States Environmental Protection Agency-USEPA. 1996. *Hazardous waste characteristic scoping study*. Office of Solid Waste. Disponível em: <http://www.epa.gow/epaoswer/hazwaste/id/char/scopingp.pdf>. Acesso em: 25 julho 2001.

HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE BAIXO, PÓLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ, RIO GRANDE DO NORTE

Melo Júnior, G.[1]

[1]Departamento de Geologia (UFRN). Natal-RN. germano@geologia.ufrn.br

ABSTRACT

Treated effluents from the Guamaré oil and gas processing plant (RN, Brazil), operated by PETROBRAS, were disposed for 14 years in a lagoon located at the eastern side of the processing plant. This activity added measurable amounts of petroleum hydrocarbons in the bottom sediments of the lagoon and in its channel toward the estuary complex northward. Five stations in this lagoon and one station in its channel were sampled for bottom sediments and analyzed for polycyclic aromatic hydrocarbon and aliphatic hydrocarbons. Results from these analysis indicated that these hydrocarbons decrease in amount and type as they migrate in the sediments away from the discharge point of the effluents, evidencing the interplay of weathering and microbial processes acting in the residual oil discharged as part of the effluents.

INTRODUÇÃO

O Pólo Industrial de Guamaré (Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos, município de Guamaré-RN) entrou em funcionamento em 1982, operado pela PETROBRAS. Reúne todo o petróleo e gás natural produzido em terra e mar na Bacia Potiguar (RN e CE), sendo ali feito o seu processamento primário e a produção de alguns derivados, antes da distribuição para outros locais. De 1986 a 2000 (14 anos), as águas de formação associadas ao petróleo, após tratamento adequado, foram descartadas na Lagoa de Baixo, situada na parte leste do Pólo. Apesar de os efluentes terem sido descartados de acordo com a legislação vigente, o referido sistema lacustre acumulou quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo. Por isso, nos últimos seis anos e, mais intensivamente, após o ano de 2000, a citada lagoa vem passando por um programa de recuperação ambiental, conduzido pela PETROBRAS em parceria com universidades da região. Faz parte desse programa o monitoramento dos tipos e teores de hidrocarbonetos nas águas e sedimentos de fundo da lagoa e do seu canal de escoamento em direção à região estuarina do rio Aratuá e daí para o mar (cerca de 7 km ao norte). Neste trabalho, são sumarizados aspectos ligados à distribuição de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e aromáticos (HPAs) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo e de seu canal de escoamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 1 mostra a localização da Lagoa de Baixo e das seis estações de amostragem. As cinco estações na lagoa foram dispostas segundo alinhamento que permite registrar as variações sofridas pelos hidrocarbonetos desde o ponto do descarte dos efluentes até próximo ao local de saída das águas para o canal de escoamento. A profundidade da lâmina d'água nas estações da lagoa variou de 40 cm (estação A) até 2,70 metros (estação E). A sexta estação localiza-se em uma das lagoas secundárias formadas no canal de escoamento em direção ao estuário. Nessa estação, a profundidade da lâmina d'água foi de 80 cm. As amostras foram coletadas com amostrador do tipo van Veen de aço inoxidável, representando portanto sedimentos superficiais do fundo dos corpos de água. Imediatamente após cada coleta, o material era homogeneizado e colocado em refrigeração (~0°C) até o momento das análises. No laboratório, os HAs foram determinados por cromatografia GC-FID, ao passo que os HPAs foram determinados por cromatografia GC-MS. Os HAs analisados foram os n-alcanos (C11 a C35) e os isoprenóides pristano e fitano, além da mistura complexa não resolvida (MCNR) e da soma dos hidrocarbonetos resolvidos (HR). Os HPAs analisados (normais e alquilados) foram naftaleno (Naf, C0 a C4, dois anéis), acenaftileno (Acl; 3 anéis), acenafteno (Ace; 3

anéis), fluoreno (Flu, C0 a C2; 3 anéis), fenantreno (Fen, C0 a C3; 3 anéis), antraceno (Ant; 3 anéis), dibenzotiofeno (Dbt, C0 a C2; 3 anéis), fluoranteno (Fla; 4 anéis), pireno (Pir, C0 a C2; 4 anéis), benzo[a]antraceno (Baa; 4 anéis), criseno (Cri, C0 e C1; 4 anéis), benzo[b]fluoranteno (Bbf; 5 anéis), benzo[a]pireno (Bap; 5 anéis), perileno (Per; 5 anéis), dibenzo[a,h]antraceno (Daa; 5 anéis), indeno[1,2,3-cd]pireno (Icp; 6 anéis) e benzo[ghi]perileno (Bgp; 6 anéis). Exceto dibenzotiofeno e perileno, os demais 16 HPAs são considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) para avaliação de amostras ambientais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 2 mostra a distribuição dos HPAs e dos n-alcanos nas amostras das estações A, E e F. Para ambos os grupos de hidrocarbonetos, as estações B a D deram padrões intermediários entre A e E, compondo portanto uma seqüência gradativa de variação dos hidrocarbonetos à proporção que se dá o afastamento do ponto de descarte dos efluentes em direção ao ponto de saída das águas da lagoa. Nessa figura, o perfil dos HPAs e n-alcanos na estação A reflete portanto a maior concentração e o menor nível de degradação intempérica/microbiana desses dois grupos de hidrocarbonetos, ao passo que a estação E reflete a menor concentração e o maior grau de degradação na lagoa.

Para os HPAs, seu perfil na estação A mostra que sete dos 16 hidrocarbonetos prioritários (além da soma desses 16 HPAs) ocorrem em concentrações que podem eventualmente causar efeitos biológicos adversos. Na estação B (não mostrada), quatro HPAs prioritários (Fen, Pir, Baa e Bap) e a soma dos 16 HPAs prioritários ainda ocorrem em concentrações acima dos níveis máximos considerados biologicamente seguros, ao passo que na estação C (também não mostrada), apenas um deles (Cri) ocorre em concentração acima do seu limite máximo aceitável. Nas demais estações (D a F), as concentrações dos HPAs (individuais ou somados) não representam ameaça de eventuais riscos ambientais. Em todas as estações, observa-se tanto a presença de HPAs petrogênicos (2 e 3 anéis) quanto a de HPAs pirogênicos (4 a 6 anéis). O perileno, que pode ter origem tanto pirogênica quanto biogênica, não foi encontrado nas amostras em concentração acima do limite de detecção do método analítico (1 micrograma/kg). Na avaliação dos HPAs alquilados petrogênicos e seu respectivo não alquilado ("pai"), os perfis mostram formato inicial de sino assimétrico (caso da estação A), o qual evolui para formato apenas ascendente (caso das estações E e F), atestando a progressiva degradação do petróleo nas amostras gradativamente mais afastadas do ponto de descarga, isto é, de A para F.

Para os n-alcanos, a amostra da estação A mostra um perfil típico de um óleo (ou mistura de óleos) mais preservado (menos degradado), onde estão presentes todos os homólogos da série analisada (C11 a C36). A proporção que o óleo descartado nos efluentes vai sofrendo degradação, esse perfil vai sendo desestruturado, até perder as características típicas do material original. A razão pristano/fitano (não mostrada) diminui de A para F e a razão MCNR/HR (também não mostrada) aumenta de A para F, reforçando as evidências da degradação progressiva do óleo contido nos sedimentos de fundo.

CONCLUSÕES

A utilização da Lagoa de Baixo como local de descarte de efluentes oriundos do tratamento de petróleo durante cerca de 14 anos resultou na presença de quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo nos seus sedimentos de fundo. Esses hidrocarbonetos sofrem entretanto diluição e degradação intempérica/microbiana à proporção que migram no assoalho da própria lagoa e ao longo do seu canal de escoamento em direção à região estuarina. Isso mostra que, com a suspensão do descarte no ano de 2000 e com a adoção de medidas de recuperação ambiental atualmente em curso, esse sistema lagunar irá gradualmente retomar suas características naturais, a ponto de, em futuro próximo, vir a registrar concentrações insignificantes e toxicologicamente desprezíveis de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo.

AGRADECIMENTOS

Os recursos para a execução deste trabalho vieram da FINEP/CTPETRO. A PETROBRAS possibilitou o acesso à área e o apoio logístico para a amostragem.

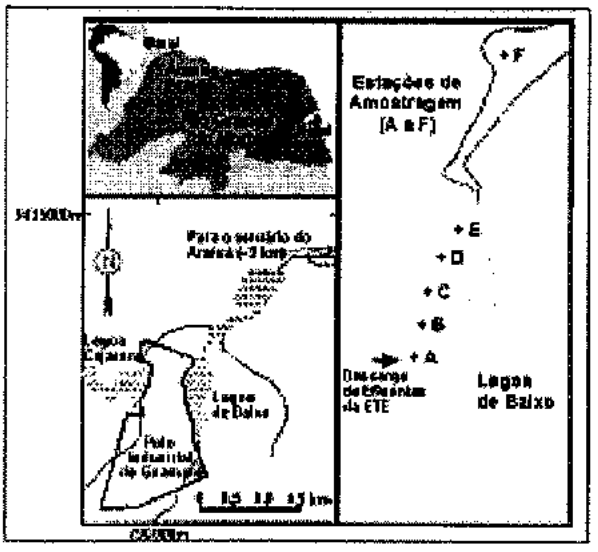


Figura1. Localização da área de estudo no Rio Grande do Norte e das amostragem na Lagoa de Baixo (A e E) e no seu canal de escoamento (F) para o do rio Aratuá e para o mar

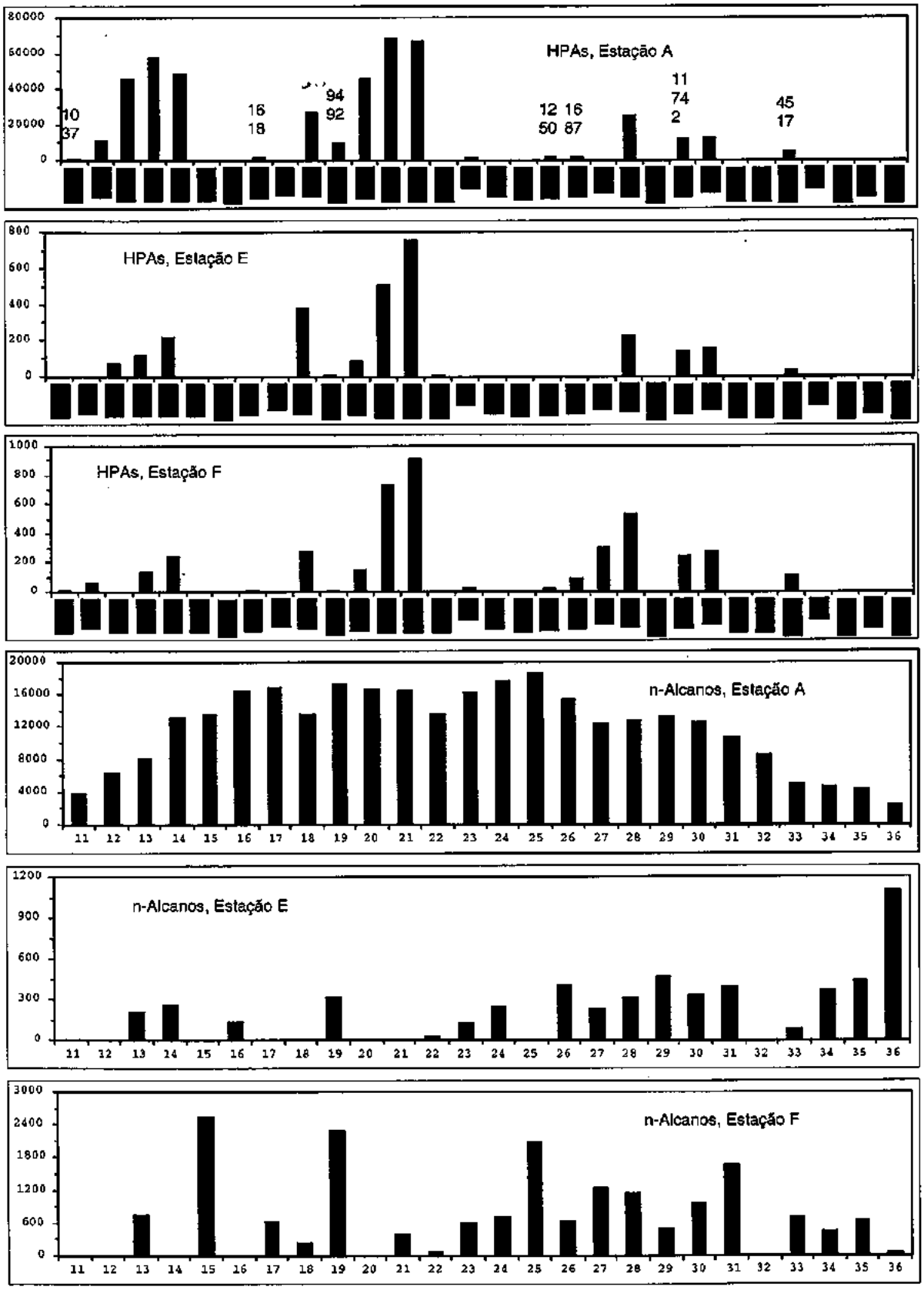


Figura 2. Distribuição dos HPAs normais e alquilados e dos n-alcanos (C11 a C36) nos sedimentos de fundo das estações A, E e F. No eixo da abcissa, os HPAs normais considerados prioritários aparecem precedidos de triângulo. Na estação A, os sete HPAs que excederam os limites de referência aparecem com suas concentrações escritas acima de sua respectiva barra. Em todos os gráficos, o eixo das ordenadas representa concentração em microgrma por quilograma.

PROJETO SELENMERAS-ACRE: GEOQUÍMICA DE ECOSSISTEMAS PRAIANOS E AVALIAÇÃO DA INTERRELAÇÃO SUBSTRATO (SOLO-PRAIA), CULTIVAR (DIETA VEGETAL) E SAÚDE HUMANA

Costa, M.L.[1,2]; Almeida, H.D.F.[1]; Rego, J.A.R.[1]; Brabo, E.S.[3]; Jesus, I.M.[3]; Viana, E.C.A.[1], Martins, M.M.M.[1]; Angélica, R.S.[1]; Santos, E.O.[3]& Sá, G.C.[3]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA). mlc@ufpa.br; [2]Pesquisador-Bolsista/CNPq; [3]Instituto Evandro Chagas. Belém-PA.

ABSTRACT

The project SelenMeras-Acre is investigating the beach sediments of the rivers of the state of Acre initially, instigated by its use in the subsistence agriculture. The researches aim to seek the origin of the fertility of these beaches, of the geological source of its materials, of its relationship with the waters of the rivers and still of the interaction soil (sediment)-cultivate-man, through the study multi-elementary geochemistry, emphasizing mainly the heavy elements (metals). The obtained results look like to be very instigate and they demonstrate that the region occupied by the state of Acre is very different from the rest of Amazon region, through the mineralogical and chemical composition of its sediments, its sub-Andean origin and its white waters mainly, euthrofic.

INTRODUÇÃO

A região amazônica é conhecida como um dos maiores e o mais importante ecossistema tropical úmido do mundo, caracterizado por sua floresta úmida com alta biodiversidade, grande biomassa e seu denso e volumoso padrão de drenagem. Esse grande ecossistema aparentemente homogêneo, no entanto é formado por outros. Um deles ocupa a região sudoeste da Amazônia, principalmente no estado do Acre. São terrenos planos, de baixa altitude, geologicamente jovens, cobertos com floresta úmida aberta e drenados por duas importantes bacias hidrográficas, Purus e Juruá. São rios de águas brancas ou barrentas que nascem nos terrenos sub-andinos do Peru, fronteiriços com o Acre. Os rios principais desta drenagem desenvolvem seus cursos iniciais, fundamentalmente no Acre. São rios de barranco, geralmente meandrantes dentro do Acre e ainda em parte no Estado do Amazonas. Além da floresta distinta e do padrão de drenagem, esta região é dominada por solos imaturos, em geral de boa a alta fertilidade, que mostram forte relação com os sedimentos de suas várzeas e, com seus suspensatos fluviais.

O Projeto SelenMerAs

Geoquímica do selênio, mercúrio, arsênio e outros metais (Cd, Pb, U) de impacto ambiental em sedimentos quaternários da Amazônia Brasileira (Processo 476.874/01, Edital Universal/ 2001-CNPq), que iniciou suas atividades em dezembro de 2001, consiste de estudos geoquímicos e mineralógicos de ecossistemas amazônicos em formação, sensíveis às mudanças ambientais locais e globais, e também a ação antrópica, mas que ao mesmo tempo são fontes de complementação da dieta alimentar humana dos amazônidas. Três ecossistemas amazônicos foram selecionados inicialmente: 1) as praias fluviais do Acre pela sua importância para a agricultura de subsistência e sua importância cultural (SelenMerAs-ACRE); 2) os manguezais do estuário de Marapanim na região do Salgado no Pará, grande fonte de extração de caranguejo (SelenMerAs-SALGADO); 3) e as terras pretas arqueológicas (TPA) da região de Caxiuanã, no Baixo Amazonas (PA), utilizadas para agricultura familiar de subsistência (SelenMerAs-CAXIUANÃ). No caso específico do estado do Acre, os objetivos principais do Projeto SelenMerAs nesta primeira fase são entender a formação e o funcionamento dos ecossistemas praianos, sua inserção dentro do Contexto Amazônico, a origem e a persistência de sua fertilidade e como ele contribui para o desenvolvimento da vida, principalmente humana, em condições ribeirinhas. O presente trabalho apresenta as atividades já realizadas e avalia os resultados parciais obtidos, no sentido de mostrar como a geoquímica e mineralogia podem contribuir para o estudo de ecossistemas, disponibilizando subsídios para ações de monitoramento e uso sustentável dos mesmos.

INSTITUIÇÕES ENVOLVIDAS

O Projeto SelenMerAs-ACRE está sendo desenvolvido por pesquisadores e alunos de graduação e pós-graduação do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (CG-UFPa), e pesquisadores e técnicos do Instituto Evandro Chagas-IEC, ambos com sede em Belém-PA. Está prevista a participação do biólogo e palinólogo Dr. Hermann Behling da Universidade de Bremen na próxima fase de campo. Á época da elaboração do projeto foram estendidos convites a Universidade Federal do Acre–UFAC e durante a fase de preparação de campo também ao Instituto de Meio Ambiente do Estado do Acre-IMAC e a Fundação de Tecnologia do Estado do Acre-FUNTAC. Apenas a FUNTAC se manifestou, e participou parcialmente dos trabalhos de campo. O projeto continua aberto a novas parcerias e o presente trabalho pretende também com a divulgação dos resultados parciais e sua discussão cativar novos participantes.

ÁREA GEOGRÁFICA ABRANGIDA E ATIVIDADES DE CAMPO

Em termos gerais tentou-se abranger todo o estado do Acre onde há influência urbana, o que não é relativamente grande. Cobriu-se assim o eixo do rio Acre, de Assis Brasil a Porto Acre, e o eixo da BR-364 de Rio Branco a Cruzeiro do Sul (Figura 1). A equipe de campo foi constituída por pesquisadores, técnicos e alunos do CG-UFPA e técnicos e pesquisadores do IEC. A equipe foi dividida em três grupos (SELAC-1, SELAC-2 e SELAC-3), formados por geólogos, químicos e técnicos do IEC. O grupo SELAC-1 cobriu o rio Acre, o SELAC-2 os rios Purus e afluentes e o SELAC-3 o rio Juruá e seus tributários (Figura 1). O deslocamento da equipe de Belém até Rio Branco foi por via aérea e dos grupos dentro do Acre por automóveis e barcos, e mesmo aviões, onde as estradas não eram transitáveis, como SELAC-3. As atividades de campo, realizadas entre 21.07 a 04.08.02, compreenderam trabalhos de cunho geológico, geoquímico e de fertilidade (equipe do CG-UFPa) e ordem epidemiológica e geoquímica do cabelo (IEC). Em um primeiro momento toda a equipe se deslocou para cidade de Porto Acre, para uma realização coletiva dos trabalhos de campo, no sentido de homogeneizar as atividades.

Levantamento Geológico e Amostragem

Consistiu de estudos geológicos das praias e respectivos barrancos ou barrancos próximos, situados a montante e a juzante de cada cidade (Figura 1), com elaboração de perfil geológico e captura de imagens e posicionamento com GPS. Em seguida foi feito reconhecimento dos cultivares mais expressivos, concentrando-se em feijão (*Vigna unguiculata*) e milho (*Zea maiz*), na época predominando o primeiro. Também se considerou a distribuição de gramíneas como mata-burro (*Cynodon datylon*) e a canarana (*Hymenachne amplexicaulis*). Procedeu-se então a amostragem (Tabela 1) de sedimentos praianos cultivados ou com gramíneas, e também dos cultivares. Quando possível, coletou-se folhas e grãos de feijão e milho, e a folhagem das gramíneas. Enquanto os sedimentos foram acondicionados em sacos de polietileno, os vegetais foram condicionados em sacos de papel. Complementarmente realizou-se medidas de parâmetros físico-químicos das águas fluviais ao longo da praia (T, pH, Eh, OD, TDS, resistividade, condutividade e salinidade) e coleta de duas alíquotas, cada uma com 500 mL de água em frasco de polietileno: uma acidificada e outra *in natura*, acondicionadas em caixas de isopor e remetidas para o IEC, em Belém.

Levantamento Epidemiológico e Amostragem de Cabelo Humano

Foi realizado na periferia das cidades, próximo a amostragem geológica, procurando atingir as famílias de modo de vida ribeirinho. Após entrevista minuciosa e aplicação de documento de consentimento foram coletadas 798 amostras de cabelo (uma mexa co uns 100 fios de cabelos de cada indivíduo a 1 m do couro cabeludo) da região occipital da cabeça de indivíduos de diferentes faixas etárias.

ANÁLISES REALIZADAS E RESULTADOS PARCIAIS OBTIDOS

As análises já realizadas estão indicadas na Tabela 2, envolvendo um amplo espectro de determinações mineralógicas e químicas por diferentes métodos para distintos materiais. Incluem também análises químicas multi-elementares em laboratórios comerciais.

Os resultados parciais obtidos (Figura 2) mostram que as praias investigadas são dominadas por grãos de silte, formados por quartzo, feldspatos e argila 2:1 (esmectita, illita) e 1:1 (caulinita) e muscovita. Os minerais pesados envolvem zircão, epidoto, cianita, andaluzita, silimanita, apatita e opacos como ilmenita, hematita. Os grãos em termos gerais são sub-arredondados a angulosos, de baixa esfericidade, e juntos com índice ZTR indicam sedimentos imaturos. Quimicamente são formados por SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, MgO, Na_2O e CaO, em compatibilidade com a mineralogia imatura. A abundância e as associações entre os elementos principais são indicadores de fonte com rochas intermediárias ((Cu-Zn-(As-Sb)-Rb-Y-Zr-Ag-Cs-Ba-(ETR)-Th-Tl)), reforçando a natureza sub-andina. A análise de fertilidade química mostra que os sedimentos praianos podem ser comparados a solos do tipo cambissolos geralmente eutróficos e destaca a zona central do Estado (Feijó e Tarauacá) como a mais fértil. As águas são barrentas e o material em suspensão (suspensato) tem composição mineralógica equivalente ao das praias. As águas são neutras a alcalinas, aumentando entre Feijó e Tarauacá (Figura 2), da mesma forma como OD, TDS e Salinidade (resistividade zero). A temperatura está em torno de 28ºC, superior a média diurna do ar de 25.5 °C. Os cultivares, a exemplo do feijão, apresentam enriquecimento na maioria dos metais em suas folhas (Au-As-Ba-Ca-Co-Cr-Cs-Fe-Hf-Na-Sb-Sc-Sr-Th-U-ETR), e estão empobrecidos em seus grãos, com exceção do Mo-K-Rb-Zn. Ou seja, as folhas capturam a assinatura geoquímica do substrato praiano. Os teores de Hg nos cabelos de humanos estão em geral abaixo de 6 $mg.g^{-1}$, mas enriquecem em Manoel Urbano e Sena Madureira (Figura 2) e estão muito abaixo deste valor em Feijó e Tarauacá. Este comportamento mostra ligeira relação com o teor deste metal nas praias. Os resultados parciais obtidos mostram que os vegetais cultivados, embora com ciclo de vida curto, mostram que se deixam influenciar pela assinatura geoquímica do substrato praiano. A disponibilidade dos teores em cabelo não permite uma identificação consistente entre a dieta alimentar e os sedimentos.

CONCLUSÕES

Os resultados multidisciplinares obtidos pelo projeto SelenMerAs-Acre mostram claramente que as praias e terrenos do Acre constituem um ecossistema muito distinto do grande sistema amazônico e que ainda há muitos estudos a serem realizados no sentido de entender os processos de formação e funcionamento e o seu papel como motor de continuísmo da espécie humana e de outras formas de vida.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto SelenMerAs e as bolsas de pesquisas e de estudo aos membros de sua equipe e ao FUNTAC-Acre pelo apoio de campo.

Tabela 1. Quantidade de material amostrado no SelenMerAs-ACRE

Material	SELAC-1	SELAC-2	SELAC-3
Sedimentos de praia	20	5	22
Sedimentos barranco	12	17	7
Águas	22	10	14
Folhas de feijão	9	5	6
Grãos de feijão	-	2	5
Folhas de milho	1	4	3
Grãos de milho	-	2	-
Outras gramíneas	1	-	13
Entrevistas epidemiológicas	299	175	324
Cabelos humanos	299	175	324

Tabela 2. Análises já realizadas pelo SelenMerAs-ACRE

Tipo de Análise	Quantidade	Tipo de Análise	Quantidade
Granulometria	30	Fertilidade química	216
Separação Mineral Pesado	29	Se, Hg, As em cultivares	50
DRX total	30	Elementos traços em cultivares	620
DRX pesados	21	Composição química sedimentos	528
DRX argila	84	Elementos traços em sedimentos	1320
Microscopia ótica	16	Hg em cabelo humano	798
Microscopia eletrônica	80	Publicações em eventos	3
Química de águas	15	Publicações submetidas eventos	6

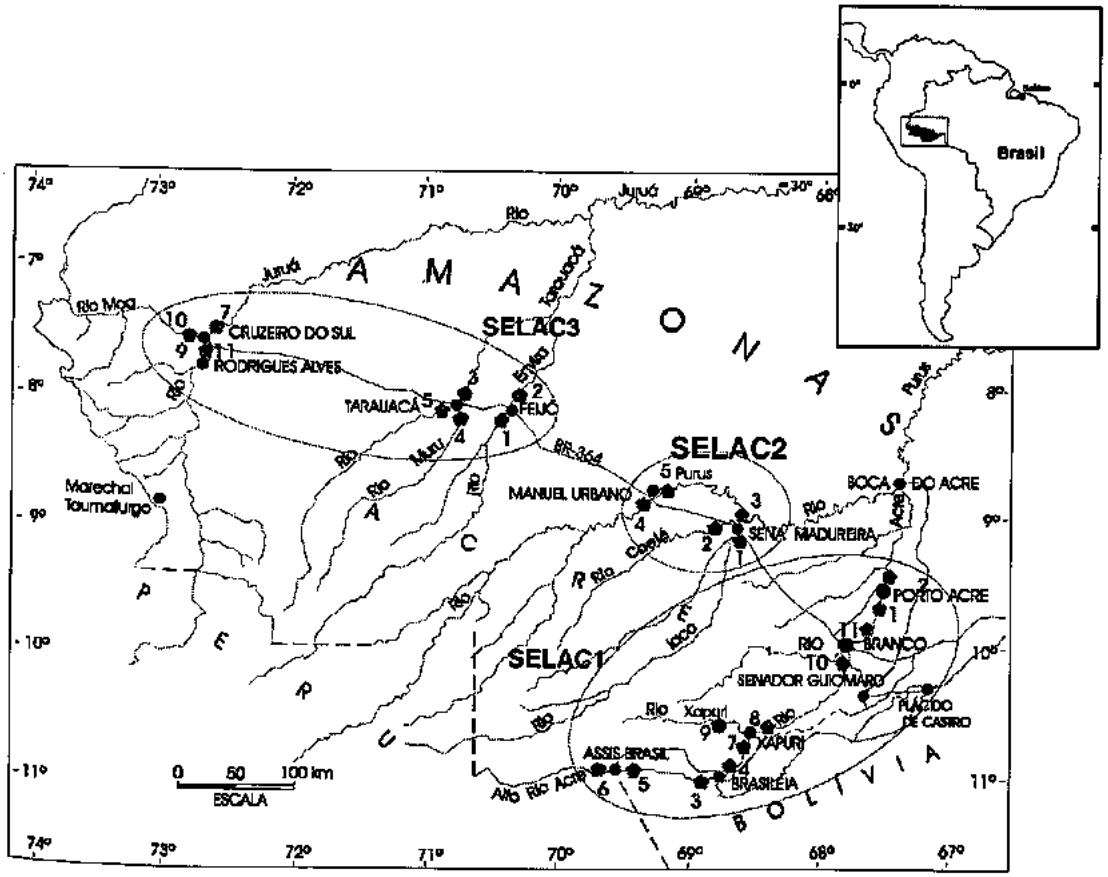


Figura 1. Mapa com indicação da área de geográfica de cada grupo e dos pontos de amostragem no estado do Acre.

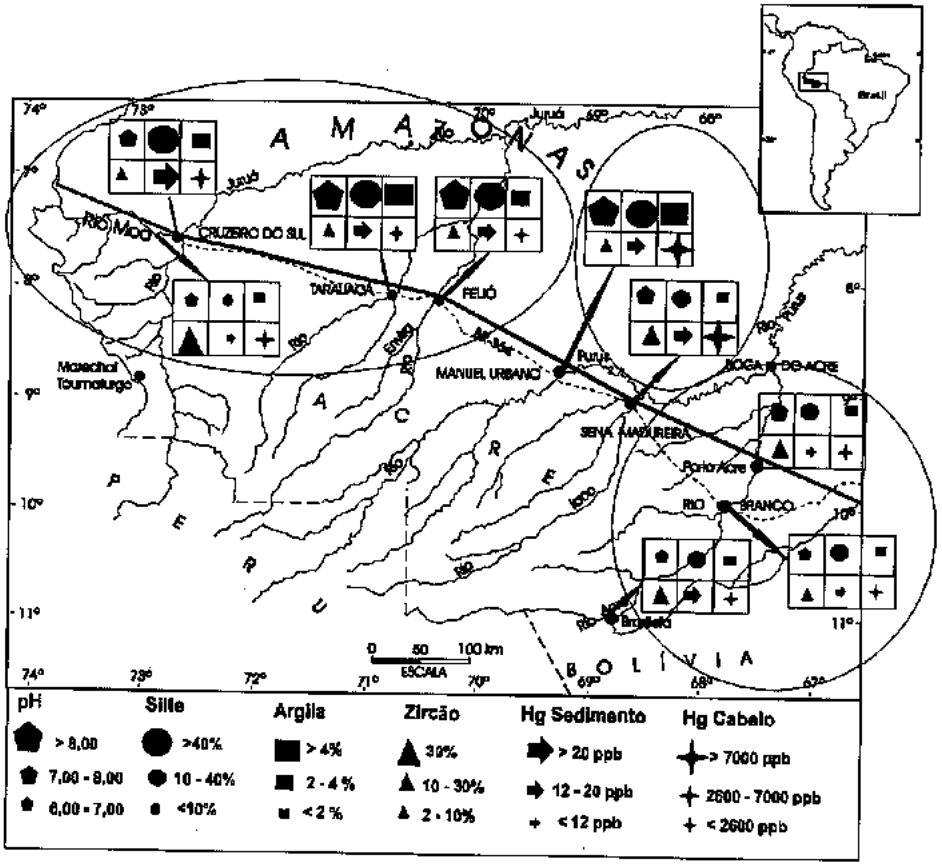


Figura 2. Mapa com distribuição dos valores pH, silte, zircão, argila, Hg-sedimentos e Hg-cabelo.

ANÁLISE DO MATERIAL EM SUSPENSÃO DA REPRESA DO DESCOBERTO/DF E SUA REUTILIZAÇÃO EM ÁREAS DEGRADADAS

Moreira, A.A.[1]; Silva, J. A.[2]; Cardim, A.C.S.[3]; Argôlo, J.L.[4]; Schiavetti, A.[5] & Martins, É.S.[6]

[1,2,3] Mestrandos em Geoquímica e Meio Ambiente (POSGEMA/UFBA), Salvador-BA. alanamoreira@email.com; [4] Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente (IGEO/UFBA), Salvador-BA; [5] Departamento de Ciências Agrárias e Ambientais (UESC), Ilhéus-BA; [6] Pedologia Embrapa/Cerrados. Planaltina-DF

ABSTRACT

The dam of the *Descoberto* River, in Brasília-DF is the main hydrographic resource of the Federal District, being responsible for 65% of the water provision of the region. This study has as an objective to compare the chemical, physical and mineralogical characteristics of the materials in suspension, in that dam, with the soil of the region to determine its further use. 15 samples of material in suspension in the dam were collected, accumulated in the filters of the Water Treatment Station of *Descoberto* (CAESB), from March 11 to April 16, 2002. Their chemical, physical and mineralogical properties were analyzed in the EMBRAPA/*Cerrados*-DF laboratories. The samples present low fertility due to the loss of elements by leaching, and for being originated from very weathering soil, thus the inviability for using it for agriculture, but it is appropriate in the recuperation of degradated areas.

INTRODUÇÃO

A Represa do Descoberto é responsável por 65% do abastecimento de água do Distrito Federal. Localiza-se na latitude 15°40' S e longitude 48°10' W, com 15km² de espelho de água, comprimento máximo de 25,5 km, profundidade máxima de 32 m, largura máxima de 8 km e volume de 560 hm³.

Os solos do cerrado, encontrados no entorno da represa, caracterizam-se pela baixa fertilidade natural, elevada acidez, baixa capacidade de troca de cátions, alta capacidade de fixação de fósforo (P), alta saturação de alumínio (Al) e deficiência quase generalizada de macro e micro nutrientes. A maioria dos solos sob cerrado apresenta baixo teor de fósforo, total e disponível, para as plantas.

Neste trabalho foram comparadas as características químicas, físicas e mineralógicas da carga sedimentar em suspensão existente na Represa – correlacionando-a com os solos do cerrado a fim de gerar informações confiáveis para o uso posterior desse material.

RELATO DO TRABALHO

Foram analisadas, nos laboratórios da Embrapa/Cerrados, 15 amostras oriundas da Estação de Tratamento de Água do Descoberto (CAESB), entre 11/03 a 16/04/2002. Estas amostras foram primeiramente submetidas à análise térmica (Mackenzie, 1982) e posteriormente conduzidas às determinações analíticas, segundo Silva *et al.* (1999), dos elementos químicos presentes nas amostras.

As amostras, secas, apresentaram cor marrom (10YR variando de 5/4, 5/3 a 4/4) e as úmidas, uniformidade no matiz de 7,5YR 3/3 (marrom-escuro). Nenhuma amostra apresentou valor do pH abaixo de 5,0 enquadrando todas na faixa de acidez média, exceto uma, classificada como baixa acidez. Em 26,6% das amostras analisadas obteve-se uma DpH negativa (-), 40% apresentaram uma DpH positiva (+) e 34,4% apresentaram DpH nulo.

A análise térmica apresentou resultados variando entre 26,3 a 36% de gibbsita e teores de caulinita entre 24,5 a 37,7. Indicando um sedimento oriundo de solos bastante intemperizados e de baixa fertilidade, característicos dos latossolos vermelhos e vermelho-amarelos.

Comparando com os resultados obtidos por Ribeiro *et al.* (1999) os valores encontrados dos micronutrientes Zn, Fe, Mn e Cu apresentaram-se elevados (Tabela 1). Sete amostras apresentaram concentrações muito elevadas de enxofre. Provavelmente foi utilizado muito sulfato de alumínio para fazer a floculação de particulados presentes na água, nas datas de coleta. Os percentuais de matéria orgânica e carbono, encontrados nas amostras, são considerados altos. A soma de bases indica um material pobre em nutrientes, tais como Ca, Mg e K.

A saturação por alumínio apresentou teores muito baixos, demonstrando que não há toxidade deste elemento no material (Tabela 2). Porém, em relação à acidez potencial, os valores obtidos foram altos, evidenciando a alta acidez de reserva do material, que, de acordo com Mello *et al.* (1983), propicia maiores condições a este material à retenção dos ânions. A baixa CTC efetiva demonstra a baixa capacidade que o material em suspensão possui de reter cátions trocáveis, indicando que o mesmo pode estar liberando estes cátions para a coluna d'água. Os elevados teores de Fe oxidado indicam como origem do material em suspensão os latossolos vermelhos e vermelho-amarelos, ambos presentes na área da represa. A concentração de alumínio total das amostras situa-se abaixo de 0,25 $cmol_c/dm^3$, considerado um valor muito baixo, indicando uma baixa acidez trocável. Já a quantidade de potássio trocável K^{+2}, menor que 0,10 $cmol_c/dm^3$, indica solos deficientes.

Considera-se baixo os valores de Ca^{+2} trocável em solos com menos de 1,5 $cmol_c/dm^3$. Os resultados para esse parâmetro indicam que 100% das amostras coletadas estão abaixo desse valor, demonstrando deficiência em Ca^{+2} no sedimento. Porém, nenhuma amostra apresenta extrema deficiência de cálcio.

Em 100% das amostras de sedimento da represa do Descoberto os resultados foram acima de 0,15 $cmol_c/dm^3$, para o magnésio trocável (Mg^{+2}); valores considerados médios para este nutriente. Das amostras analisadas, doze apresentaram concentrações de P trocável abaixo de 3 mg/dm^3; duas pouco acima de 3 mg/dm^3 e somente uma apresentou 4,2 mg/dm^3. Indicando um material com baixas concentrações deste elemento.

CONCLUSÕES

Os resultados das análises do material em suspensão (Tabela 3) caracteriza-o como de baixo teor nutricional, inviabilizando assim o uso deste como aditivo agrícola, podendo seu uso ser restrito à recuperação de áreas degradadas. Considera-se relevante o posterior estudo da mineralogia dos solos da bacia, visando detectar a principal fonte de sedimentação do lago, através de monitoramento, tanto dos solos erodidos, como dos demais sedimentos carreados para a represa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MACKENZIE, R.C. 1982. Thermoanalytical methods in clay studies. In: FRIPIAT, J. Advanced techniques for clay mineral analysis. *Developments in Sedimentology*, 34:5-29.

MELLO, F.A.F. *et al.* 1983. *Fertilidade do solo*. São Paulo, Nobel, 400p.

RIBEIRO, A.C. *et al.* 1999. *Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação*. Viçosa, Comissão de fertilidade do solo do Estado de Minas Gerais, 359p.

SILVA, F.C. *et al.* 1999. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília, Embrapa, 370p.

Tabela 1. Resultados químicos dos materiais em suspensão.

Elementos	Unidades	Valores
K	$cmol_c/dm^3$	0,15 – 0,19
Na	$cmol_c/dm^3$	0,04 – 0,12
Ca	$cmol_c/dm^3$	0,8 - 1,1
Mg	$cmol_c/dm^3$	0,1 - 0,7
Al	$cmol_c/dm^3$	0,1 - 0,2
H + Al	$cmol_c/dm^3$	4,9 - 7,3
S	Ppm	39,5 - 327,9
Mn	Ppm	93,2 - 180,0
P	Ppm	2,2 - 4,2
Fe	Ppm	370,0 - 627,0
Zn	Ppm	2,5 - 3,7
Cu	Ppm	1,4 - 2,4
M.O	%	6,5 - 12,1
C.O.[1]	%	3,8 - 7,02
C.E.	mS/cm	134,0 - 354,0
pH		5,8 - 6,3

[1]C.O., carbono orgânico determinado pelo método Walkley & Black, (C.O. = M.O. / 1,724)

Tabela 2. Resultados da fertilidade dos materiais em suspensão.

Amostras	Data da Coleta	S ($cmol_c.dm^{-3}$)[1]	V(%)[2]	M (%)[3]	CTC Efetiva ($cmol_c.dm^{-3}$)[4]	CTC Potencial ($cmol_c.dm^{-3}$)[5]
1	11/03/2002	2,04	26,42	5,99	2,17	7,72
2	18/03/2002	1,95	21,04	4,41	2,04	9,27
3	20/03/2002	1,53	18,19	8,93	1,68	8,41
4	22/03/2002	1,69	19,91	7,65	1,83	8,49
5	27/03/2002	1,53	19,05	9,47	1,69	8,03
6	01/04/2002	1,42	18,35	6,58	1,52	7,74
7	02/04/2002	1,32	17,55	7,69	1,43	7,52
8	03/04/2002	3,20	34,93	3,61	3,32	9,16
9	04/04/2002	3,38	35,28	2,31	3,46	9,58
10	05/04/2002	3,38	35,58	2,31	3,46	9,50
11	09/04/2002	3,41	38,79	2,29	3,49	8,79
12	11/04/2002	3,36	35,97	2,33	3,44	9,34
13	12/04/2002	3,40	38,90	2,30	3,48	8,74
14	15/04/2002	2,78	34,24	2,80	2,86	8,12
15	16/04/2002	2,55	34,14	3,04	2,63	7,47

[1]S, é a soma dos cátions Mg+Na+Ca+K em cada amostra;
[2]V %, é a saturação de bases, em cada uma das amostras, sendo 100 x (S/CTC);
[3]m %, é a saturação com alumínio, e sendo 100 x (Al /S+Al);
[4]CTC Efetiva, é a capacidade de troca de cátions, sendo a soma de cátions mais o alumínio $S+Al^{+3}$;
[5]CTC Potencial, é a capacidade de troca de cátions, sendo a soma de cátions mais a acidez S + (H+Al).

Tabela 3. Análise comparativa dos resultados químicos dos materiais em suspensão

Parâmetro ($cmol_c/dm^3$)	Intervalo do solo*	Característica encontradas	Média das concentrações dos sedimentos	Característica
Al^{+3} trocável	0 – 0,20	Solos deficientes	0,10	Apresentam baixo teor
K^{+2} trocável	0,10 – 0,18	Média concentração	0,17	Não apresentam deficiência
Ca^{+2} trocável	0,4 – 1,5	Solos deficientes	0,86	Apresentam baixo teor
Mg^{+2} trocável	0,15 – 0,65	Média concentração	0,25	Não apresentam deficiência

*Segundo Ribeiro *et al.* (1999).

RESULTADOS PRELIMINARES DE GEOQUÍMICA AMBIENTAL NA BACIA DO RIO DAS VELHAS NA REGIÃO DA APA SUL RMBH

Cunha, F.C.[1] & Machado, G.J.[1]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Rio de Janeiro-RJ. fcunha@rj.cprm.gov.br

ABSTRACT

The Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais is studying the chemical elements dispersion in the Rio das Velhas basin in the project Belo Horizonte Environmental Protection Área. For this research were stablished 38 sampling sites where was collected surfacial water and stream sediments. The chemical analysis didn't show hight concentrations in the majority of the samples. It was observed hight values of As, Cr, Pb, Fe and Mn in the same sample sites reflecting the underground geology and the impacts of mining activities.

INTRODUÇÃO

O estudo da Geoquímica Ambiental na região da APA SUL RMBH é parte do projeto de gestão territorial "Zoneamento Ecológico-Econômico da APA SUL RMBH" que está sendo realizado pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM) em convênio com a Secretaria de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMAD), do governo de Minas Gerais. A APA SUL RMBH abrange uma área de 1.651 km², englobando parte dos municípios de Barão de Cocais, Belo Horizonte, Brumadinho, Caeté, Catas Altas, Ibirité, Itabirito, Mário Campos, Nova Lima, Raposos, Santa Bárbara, Sarzedo e todo o município de Rio Acima. A área é servida pelas rodovias federais BR-040 e BR-356 e por rodovias estaduais e municipais, em sua maioria com tráfego permanente.

A bacia do Rio das Velhas, na região do projeto, está inserida na província mineral do Quadrilátero Ferrífero.

A Área de Preservação Ambiental SUL RMBH guarda vestígios da vegetação nativa com nascentes cristalinas em cenários de grande beleza que permeiam áreas com intensas atividades antrópicas, principalmente a mineração, que economicamente é muito importante no estado de Minas Gerais, devido às suas variadas e abundantes riquezas minerais, como o ferro, ouro e manganês.

O projeto APA SUL RMBH abrange parte da bacia do Alto São Francisco, compreendendo parcialmente as sub-bacias dos rios Paraopeba e das Velhas, e parte na bacia do rio Doce. A bacia do Rio das Velhas tem uma importância econômica e social significativa em função da sua localização, que inclui a maior parte da região metropolitana de BH. Esta bacia constitui um dos mais importantes mananciais para abastecimento de água da região metropolitana de Belo Horizonte e dos demais municípios que a integram, sendo que os principais usos da água são: abastecimento doméstico e industrial, matéria prima para indústria, diluição para despejos de esgotos domésticos e de animais e de efluentes industriais, geração de energia e recreação. As principais sub-bacias são as do ribeirão dos Macacos, rio do Peixe, córrego Manso, córrego Cortesia, córrego Mingú e ribeirão da Prata.

Os relatórios sobre a qualidade das águas superficiais no Estado de Minas Gerais divulgados pela FEAM, nos anos 2001 e 2002, mostraram que alguns rios estão contaminados por metais devido às atividades de mineração e das indústrias.

O estudo de geoquímica ambiental no projeto APA SUL RMBH tem com principais objetivos:

(1) avaliar as concentrações e a dispersão dos elementos químicos no ambiente, através da coleta de amostras de água superficial e sedimentos de corrente;

(2) identificar locais onde a qualidade d'água possa estar mais degradada, podendo até mesmo, estar afetando a saúde da população;

(3) dar subsídio técnico para a elaboração do ZEE da APA SUL RMBH, para aplicações diretas nos estudos necessários à solução de problemas, quer sejam relacionados com a qualidade dos mananciais, uso e ocupação dos solo, atividades agropecuárias ou com a saúde pública.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse estudo, nos meses de outubro e novembro de 2002 foram coletadas em 38 pontos, amostras de água e de sedimentos de corrente, nas principais sub-bacias que compõem a bacia do Rio das Velhas na região da APA SUL RMBH. Em cada estação de amostragem foram tomadas as medidas das coordenadas geográficas com o Global Positioning System (GPS) e medidos os valores de pH e temperatura da água com um aparelho portátil.

Amostras de água superficial

As amostras de água foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 mm, armazenadas em tubos de polietileno esterilizados, tipo centrífuga, de 50 ml, em duas alíquotas, para análise dos cátions e ânions. Para preservação dos cátions solúveis nas amostras, foi adicionado 1 ml de HNO_3 1:1, mantendo o pH < 2, enquanto as amostras para análise dos ânions permaneceram refrigerada até o momento da análise.

As técnicas analíticas que foram utilizadas para as amostras de água foram Espectrometria por Emissão Atômica com Fonte de Plasma – ICP/AES para os cátions e Cromatografia de Íons - IC para os ânions. As amostras foram analisadas no Laboratório de Análises Minerais (LAMIN/CPRM-RJ).

Para o estudo básico de avaliação da qualidade da água e comparação dos resultados analíticos, utilizou-se os parâmetros físico-químicos para água Classe II, da Resolução nº20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (1986) e da Deliberação Normativa nº10 da Comissão de Política Ambiental (COPAM) (1986), do estado de Minas Gerais.

Amostras de sedimentos de corrente

A amostragem realizada foi do tipo composta, onde cada amostra corresponde à coleta de três a cinco porções de sedimento ativo ao longo da calha das drenagens. As amostras foram peneiradas com o objetivo de separar a fração menor do que 2 mm (areia grossa) e acondicionadas em sacos plásticos.

No laboratório, as amostras dos sedimentos de corrente foram secas em estufa à 40ºC. Em seguida, foram homogeneizadas, passadas por peneiras para separação da fração granulométrica menor do que 63 mm (250 mesh). As amostras foram analisadas por Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma – ICP/AES, para a maioria dos cátions, sendo que para o Fe, Na e K foi por Espectrometria por Absorção Atômica – AA e para os cátions Sb e Bi, Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos – AA/GH, no laboratório da CPRM.

Para avaliação das alterações ambientais dos sedimentos de corrente em relação à presença dos elementos considerados tóxicos para o homem, utilizou-se os valores estabelecidos por Oliveira *et al.* (1979) como *background* de alguns elementos na área do estudo e os valores estabelecidos por Prater & Anderson (1977) e os valores de referência de Long *et al.* (1995, apud Daum *et al.*, 2001) para sedimentos não contaminados

RESULTADOS PRELIMINARES

Amostras de água superficial

O pH é um fator importante no controle da precipitação, mobilidade e biodisponibilidade dos íons metálicos. Os valores de pH medidos em todos os tributários do Rio das Velhas encontram-se dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA (1986) e pela COPAM (1986), variando de 5,8 no córrego Mingú

a 7,7 no córrego Capitão da Mata, indicando águas levemente acidas a levemente alcalinas.

As análises químicas nas amostras de água revelaram que:

1. Em geral, a qualidade das águas dos rios, ribeirões e córregos que constituem a bacia do Rio das Velhas na área do projeto APA SUL RMBH está de acordo com os limites estabelecidos pelas legislações ambientais federal e estadual.
2. Somente os córregos que drenam o lixão do município de Itabirito apresentaram elevadas concentrações de As, acima do valor definido pelo CONAMA e pela COPAM.
3. Alguns tributários do Rio das Velhas, principalmente os da margem esquerda, mostraram teores de Fe e Mn acima do limite estabelecido pelo CONAMA e pela COPAM.

Amostras de sedimentos de corrente

Os resultados das análises químicas das amostras de sedimentos de corrente mostraram que:

1. A maioria dos tributários do Rio das Velhas mostrou elevados teores de As, Pb, Cr, Cu, Zn e Fe, acima dos valores de "background" e dos valores definidos por Long *et al.* (1995, apud Daum *et al.*, 2001).
2. Os córregos Piolho, Mina d'Água, Gordura, dos Boiadeiros e do Lobo, o rio do Peixe, bem como os córregos que drenam o lixão de Itabirito apresentaram altas concentrações de Ni.
3. Somente os córregos Gordura e Água Suja mostraram teores de Pb acima do valor estabelecido por Prater & Anderson (1977) para sedimentos não contaminados.
4. Os córregos Água Suja, dos Enforcados, Mina d'Água e do Lobo e o ribeirão Água Suja, alem dos córregos que drenam o lixão de Itabirito e o Rio das Velhas, em Raposos, apresentaram as concentrações de As mais elevadas em toda a área estudada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os elevados teores dos elementos encontrados nas amostras de sedimentos de corrente estão provavelmente relacionados com as intensas atividades de mineração que existem na área, que lançam grande quantidade de material nas drenagens, contaminando os ecossistemas aquáticos. Essa contaminação, apesar de ser antrópica, é favorecida pela geologia da região.

Elementos como o Cu, Fe e Zn participam de compostos enzimáticos, fazendo parte do metabolismo do organismo humano, porem os elementos não-essenciais como o As e Pb, por não serem necessários as funções biológicas, podem apresentar efeitos tóxicos, mesmo em baixas concentrações. Elementos como o Cr e Mn, apesar de serem essenciais ao metabolismo do organismo do homem, quando em altas concentrações e/ou por longo tempo de exposição, podem também apresentar efeitos adversos à saúde humana.

A partir desses resultados, torna-se necessário dar continuidade ao projeto APA SUL RMBH, devido à presença de elementos considerados tóxicos para a saúde humana, tais como o As, Cr, Mn e o Pb nos ecossistemas aquáticos, principalmente quando se sabe que a água distribuída para a população em vários municípios da área estudada não é tratada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COMISSÃO de Política Ambiental do Estado de Minas Gerais. COPAM. 1986. *Deliberação Normativa nº 10/1986*. Belo Horizonte, 16 de dezembro de 1986.

CONSELHO Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. 1986. *Resolução nº20 de 18 de junho de 1986. Brasília*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/frlegis.html>. Acesso em: 04 maio 2001.

DAUM,T.; LOWE,S; TOIA, R.; BARTOW,G.; FAIREY, R.; ANDERSON, J. & JONES, J. 2001. *Sediment contamination in San Leandro Bay, CA*. Disponível em <http://www.sfei.org/rmp/reports/sanleandro/SLBay_FINAL.pdf>.Acesso em 02 julho 2003.

FUNDAÇÃO Estadual do Meio Ambiente. FEAM. 2001. *Qualidade das Águas Superficiais do Estado de Minas Gerais em 2000. Projeto Águas de Minas Gerais. Monitoramento das Águas superficiais do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte, FEAM/IGAM, 346p.

FUNDAÇÃO Estadual do Meio Ambiente. FEAM. 2002. *Qualidade das Águas Superficiais do Estado de Minas Gerais em 2001. Projeto Águas de Minas Gerais. Monitoramento das Águas superficiais do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte. FEAM/IGAM. Disponível em <http://www.feam.br/monitora.htm>. Acesso em 19 novembro 2002.

LONG, E.R.; MacDONALD, D.D; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Env. Mgmt.*,19: 18-97.

OLIVEIRA, J.J.; RIBEIRO, J.H. & SOUSA, H.A. 1979. *Projeto Geoquímica do Quadrilátero Ferrífero. Levantamento orientativo e regional*. Relatório final. Texto e ilustrações. v.1. Belo Horizonte, CPRM/DNPM, 133p.

ESTUDO DE IMPACTO SOCIOAMBIENTAL CAUSADO PELA EXTRAÇÃO DE AREIA E SEIXO ATRAVÉS DE BALSAS DE SUCÇÃO NO CAI-N'ÁGUA (RIO SURUBIJÚ), EM RONDON DO PARÁ-PA

Cometti, J.L.S.[1]

[1]Departamento de Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Naturais e Tecnologia (UEPA). Belém-PA. jlscometti@yahoo.com

ABSTRACT

A study to evaluate the social and environmental impacts of mineral exploration upstream of Cai-n'água health-resort located in the Surubijú river (the principal hydro resource at Municipal district of Rondon of Pará, Brazil), was realized through Campus Avançado Program of Pará State University and Municipal City hall of Rondon. Another aim of this study was to sensitize the community to minimize pollution and water wastefulness. To achieve this field research and interviews with local people and technician of the city hall was implemented. It was verified the mineral exploration provokes ciliar deforestation, fish migration, increase of sediments in suspension, erosion and border bank at Surubijú river. The present study suggests for the sustainable use of hydro resources in Rondon of Pará urgent removal of mineral dredge, reforestation of ciliar forest, border cleanness and studies intending to meet areas for sustainable mineral exploration and accomplishment of environmental education for the community.

INTRODUÇÃO

Este estudo foi realizado através do Programa "Campus Avançado" da Universidade do Estado do Pará em Rondon do Pará, localizado no sudeste do estado a 532km de Belém, e objetivou-se apontar os impactos sócio-ambientais causados pela exploração mineral a montante do balneário do Cai-n'água, no rio Surubijú, através de pesquisas de campo e entrevistas com moradores e técnicos da prefeitura, divulgar os resultados e sensibilizar a comunidade para o combate a poluição e o desperdício de água. Verificou-se que a sede do município possui como recurso hídrico superficial, principal, o rio Surubijú, que é utilizado para balneários, tornou-se impróprio para o lazer, devido à extração mineral feita através de balsas de sucção o que provoca o assoreamento do igarapé. O presente estudo ainda sugere medidas de caráter ambientais e sócio-educativas para o uso sustentável dos recursos hídricos em Rondon do Pará (PA).

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA, OBJETIVOS, MÉTODOS E RESULTADOS

O município de Rondon do Pará está localizado na mesorregião sudeste paraense, tendo como coordenadas geográficas 4°00' de Latitude Sul e 47°48' e 48°59' de Longitude Oeste de Greenwich. Possui como principal via de acesso a BR-222, cortando o sul do município, com sua sede distando 532 km da cidade de Belém, capital do Estado. Ao longo dos rios mais importantes, como o Surubijú, aparece solo quaternário em faixas estreitas e às vezes descontínuos, representado por depósitos aluvionares recentes, constituídos por areias, siltes e argilas. A cobertura florestal predominante ao longo dos rios é classificada como Floresta Equatorial Higrófilo de Várzea, sendo encontrados em grande quantidade fazendo parte do sub-bosque, palmeiras, tais como: bacaba (*Oenocarpus bacaba*), açaí (*Euterpe oleracea*) e buriti (*Mauritia flexuosa*) (EMBRAPA, 1999).

Na sede do município de Rondon do Pará, cortando o quilômetro 86 da BR-222, o rio Surubijú numa extensão de aproximadamente 400 metros é conhecido como Cai-n'água e utilizado principalmente como balneário, sendo o principal local de lazer da população até o final da década de 90. A partir do ano de 1998, verificou-se a instalação a montante do balneário, de empresas mineradoras que extraem principalmente, areia fina e seixo, que são utilizados na construção civil local. Essa atividade realizada através de balsas de sucção, tem provocado modificações no âmbito socioambiental em torno da área, mais visíveis na parte a jusante do Cai-n'água.

Realizou-se no ano de 2002, através do Programa "Campus Avançado" da Universidade do Estado do Pará em parceria com a Prefeitura Municipal de Rondon do Pará, um estudo para apontar as principais alterações ocorridas no ecossistema do balneário do Cai-n'água no rio Surubijú e na sociedade rondonense que utilizava essa área de lazer. O estudo foi realizado com base em material bibliográfico e cartográfico obtidos nas bibliotecas da EMBRAPA, SECTAM e UEPA, entrevistas com moradores e técnicos da Secretaria Municipal de Agricultura e Meio Ambiente e do Sistema de Abastecimento de Água e Esgoto de Rondon do Pará, e pesquisa de campo para determinar-se à metodologia de extração da areia fina e do seixo no leito do rio Surubijú e os principais impactos causados neste ecossitema.

A extração de areia fina e seixo está sendo realizada por 2 empresas mineradoras de pequeno porte, localizadas a 200 metros a montante do balneário do Cai-n'água no rio Surubijú, que utilizam a técnica de dragagem, compostas por uma balsa, equipada com motor de sucção, minerodutos de metal e plástico flexível de diâmetro de 20 centímetros, e uma grade de metal que faz a separação do seixo e da areia fina, da água. O minério é retirado do fundo do leito do rio e, também, é prosseguida a extração indiscriminadamente para as margens, sendo feito o desmatamento ciliar, composta por açaizeiros e espécies arbóreas de baixo porte.

Verificou-se que a draga revolve e destrói o leito do rio, tornando-se excessivo em alguns pontos, formando buracos

que chegam a medir 7 metros de profundidade. O avanço da extração para as margens do rio, com o desmatamento ciliar, afeta a fauna, causa erosão e alarga pontualmente o leito do rio, o que provoca a diminuição da velocidade de escoamento da água, tornando-o um ambiente lêntico, e a proliferação de macrófitas na superfície. No momento da extração, a matéria orgânica sedimentada é trazida à superfície misturada com a água. De acordo com Pacheco (1986), isso causa o aumento da turbidez da água do rio à jusante e impede que a luz solar penetre na água, deixando o fundo do rio totalmente escuro e impróprio para a vida do fitoplâncton e dos peixes, além de consumir quantidades imensas de oxigênio, quando em suspensão.

Observou-se a 400 metros a jusante da mineradora, o afloramento de ilhas, que em 1,5 ano, chegaram a atingir 3 metros de diâmetro, sendo indicadores do processo de assoreamento, conforme descrição de Pacheco (1986). O processo de assoreamento está associado, também, com a dragagem nas margens do rio, que o deixa frágil e susceptível a erosão e forma anomalias no seu leito (Costa *et al.*, 2001).

Foram realizadas em 10 localidades, palestras participativas, expondo os resultados do estudo e sensibilizando a comunidade para o combate a poluição e o desperdício de água. Foram ouvidas 430 pessoas e 20% delas são a favor da mineradora, justificando a geração de empregos e uso do minério na construção civil e acha normal a degradação ambiental; 50% acham necessária a mineração, tem consciência dos impactos negativos no ambiente e lamenta a perda da área de lazer; e 30% acreditam que existem outras possibilidades de extração de minério, e que o rio Surubijú deve ser preservado e utilizado como empreendimento de eco-turismo.

CONCLUSÃO

Verificou-se que a extração mineral feita através de balsas de sucção no rio Surubijú em Rondon do Pará, provoca um impacto sócio-ambiental negativo neste ecossistema, com o aumento da turbidez da água, fuga dos peixes, desmatamento ciliar, acentua a erosão e assoreamento do igarapé e o torna impróprio para o lazer, confrontando a Lei nº 9.433/97 que estabelece que a água é um bem de domínio público, finito e vulnerável, e deve ser respeitada a sua utilização múltipla.

Para o uso sustentável dos recursos hídricos em Rondon do Pará-PA, foram propostas, discutidas e atendidas pela população e autoridades local, as seguintes medidas: remoção das dragas para locais onde a comunidade não utiliza para o lazer, reflorestamento das matas ciliares, limpeza do igarapé Surubijú; estudo de áreas minerais que possam ser exploradas economicamente de forma sustentável; e realização de campanhas educativas que promovam o debate popular à cerca do uso sustentável da água.

BIBLIOGRAFIA

EMBRAPA. 1999. Zoneamento Agroecológico do Município de Rondon do Pará- Estado do Pará. Belém, Centro de Pesquisa de Solos.

INSTITUTO Brasileiro de Mineração. 1985. Comissão Técnica de Meio Ambiente: Mineração e meio ambiente: impactos previsíveis e formas de controle. Belo Horizonte, IBRAM, 64P.

PACHECO, L. 1986. A ação do homem nos ecossistemas. Rio de Janeiro, Fundação Getúlio Vargas, 50p.

Verdum, R. & Medeiros, R.M.V. (orgs.). 2002. *RIMA-Relatório de Impacto Ambiental. Legislação, Elaboração e Resultados*. Porto Alegre, UFRGS.

TOMASSI, L. R. 1994. *Estudo de Impacto Ambiental*. São Paulo, CETESB, 354p.

COSTA, L.; MELO, A. & MENDES, A. 2001. Contribuições à Geologia da Amazônia. Extração de Areia e Cascalho no Leito do Rio Tocantins – Marabá (PA). v.2. Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo do Norte, 463p.

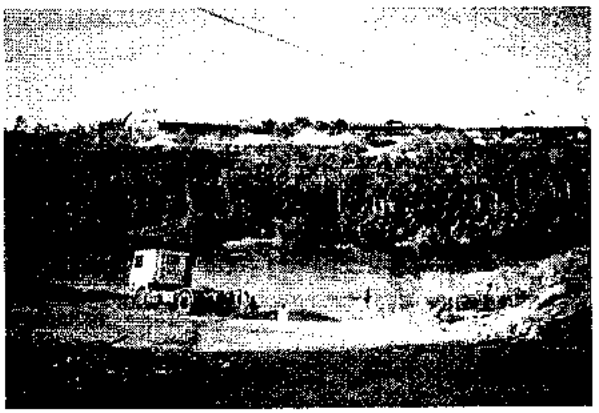


Figura 1a. Balneário Cai-n'água, rio Surubijú, Rondon do Pará-PA, 1999.



Figura 1b. Balneário Cai-n'água, rio Surubijú, Rondon do Pará-PA, 2002.

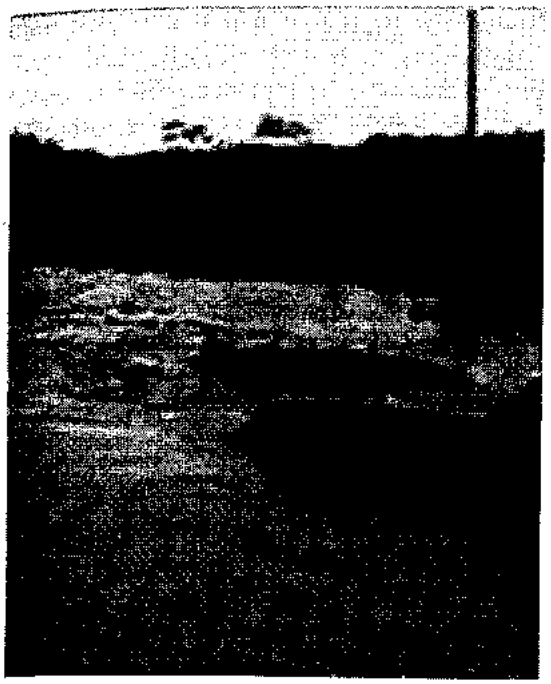


Figura 2a. Assoreamento do rio Surubijú, Rondon do Pará, janeiro de 2002.



Figura 2b. Assoreamento do rio Surubijú, Rondon do Pará, julho de 2002.

ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO NA AMAZÔNIA EM DUAS ÉPOCAS DIFERENTES

Moura, M.A.L.[1]; Mariano, G.L.M.[1]; Silva Junior, R.S.[1] & Meixner, F.X.[2]

[1]Departamento de Meteorologia (CCEN/UFAL). Maceió-AL. Glaubermariano@yahoo.com.br;
[2]Biogeochemistry Department, Max-Planck-Institute for Chemistry, Mainz. Germany. meixner@mpch-mainz.mpg.de

ABSTRACT

A concentration of atmospheric ozone was measured at pasture site (Fazenda Nossa Senhora Aparecida) 10° 45' S, 62° 22' W, during the Large Scale Biosphere-Atmosphere - European Studies on Trace Gases and Atmospheric Chemistry (LBA-EUSTACH-99) field campaign. Observations were made almost continuously (average of 6 minutes) at the 0.5 and 4.5m. The time period of this expedition was 01.05-17.05.1999, during the local wet-to-dry-transition period. Ozone mixing ratios show diurnal maximum variations at noontime and minima at night. During this measurements period the average diary concentration of dry period were of the order 22.4 ppb at 0,5m and 27.8 ppb at 4.5m, while during the wet period the concentration were of 9 ppb at 0.5m and 11 ppb at 4.5m.

INTRODUÇÃO

As queimadas, que vem a ser a prática mais utilizada não só para o desmatamento da floresta, como também para renovação das pastagens em áreas antropizadas na Amazônia, em especial em Rondônia, pode se constituir numa fonte para vários componentes primários da química da atmosfera, pois a mesma libera fuligem e vários gases, particularmente dióxido de carbono (CO_2), hidrocarbonos, óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), que vão produzir, através de reações químicas, outros componentes secundários com poder de ação às vezes superior àqueles sobre o balanço de radiação, o efeito estufa e a modificação do clima.

Em particular, o N_2O é naturalmente produzido no solo através da atividade microbiológica (bactérias nitrificantes e desnitrificantes), como também é um dos gases responsáveis pelo consumo (destruição) de ozônio (O_3) na atmosfera. Além disso, o solo desprotegido após as florestas serem removidas tem participação significativa na dinâmica de processos químicos e físicos da atmosfera, uma vez que atuam como fonte e sorvedouro de vários gases-traço, como N_2O, NO, CO_2, e CH_4 (Bakwin *et al.*, 1990).

Os trópicos tem um papel crucial na produção de O_3, uma vez que o elevado fluxo de radiação ultravioleta (UV) e alta umidade ambiental aumentam a formação de radical hidroxila (OH),

como também a maioria da oxidação global dos gases-traço de longa vida, radiativamente e quimicamente importantes, ocorrem atualmente nos trópicos (Crutzen, 1995). Especificamente o ozônio(O_3) é de fundamental importância para vida na superfície porque entre outras propriedades, ele atua como escudo protetor não deixando a radiação ultravioleta do sol alcançar a base da atmosfera. Mesmo assim, segundo Kirchhoff & Silva (1988) é bom lembrar que o ozônio é um gás tóxico quando sua concentração está acima de certo limite (aproximadamente 0,12 ppm), deve-se cuidar para que nuvens de poluição (com possíveis teores elevados de ozônio) não atinjam, por exemplo, campos de lavouras como milho, feijão, fumo etc.

O presente trabalho teve como principal objetivo investigar as variações da concentração do ozônio na baixa troposfera, em duas alturas em uma pastagem na Amazônia, entre duas estações, quando da realização do LBA-EUSTACH-99 e tentar correlacionar os fluxos com algumas variáveis meteorológicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados os dados obtidos durante o projeto LBA-EUSTACH-99 (Large Scale Biosphere-Atmosphere - European Studies on Trace Gases and Atmospheric Chemistry) instalado no mesmo sítio experimental do antigo projeto ABRACOS na área de pastagem, que é uma fazenda de pecuária (Fazenda Nossa Senhora Aparecida) localizada a 10° 45'S, 62° 22'W, a 293 m acima do nível médio do mar, cuja vegetação natural (floresta) foi totalmente substituída por gramínea (*Brachiaria brizantha*) durante os períodos correspondentes a estação chuvosa (30.04 - 17.05.1999) e estação seca (2 a 27.10.1999). As concentrações foram medidas com o analisador de Ozônio por fotometria U.V., Modelo 49C, da Thermo Environmental Instruments, Inc., em duas alturas: 0,5 e 4,5m. A concentração foi medida a cada 30 segundos, sendo que foram utilizadas médias de 6 minutos. Também foi instalada uma estação automática micrometeorológica, onde foram realizadas medições a cada 10 segundos, mas com média a cada 30 minutos de várias variáveis meteorológicas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas condições climáticas encontradas durante a realização do experimento, observa-se que a velocidade do vento acompanha o fluxo de radiação global à superfície. Desse modo, a velocidade do vento não só é maior durante o período diurno, como também na altura superior (4,5m). Enquanto a temperatura média do ar mostrou uma flutuação da amplitude de aproximadamente 4,7°C e uma diferença muito pequena entre as alturas consideradas. Já a umidade média do solo acompanha claramente a precipitação.

Na maioria dos casos, um gradiente negativo de ozônio (taxa de mistura decrescente para a superfície) foi observado para todo período de observação. As tabelas 1 e 2 mostram o desenvolvimento da concentração do ozônio para todo o período observado nas duas estações para médias de 6 minutos em duas alturas (0,5 e 4,5m). As referidas tabelas, independente da estação, indicam claramente uma maior concentração de ozônio na altura superior (4,5m). A característica mais evidente é a repetição do ciclo: altos valores durante o dia e baixos valores durante a noite. Os máximos ocorrem próximo ao meio-dia.

Há uma variação sazonal pronunciada nas concentrações de O_3 e de outros oxidantes sobre a bacia Amazônica com valores mais elevados de O_3, CO, e NO_x durante a estação seca. Esta diferença foi atribuída principalmente às emissões resultantes das queimadas de biomassa e de NO_x dos solos durante a estação seca (Smyth *et al.*, 1996). Segundo Kaplan *et al.* (1988), a concentração atmosférica de NO é o fator crítico na regulagem do nível de concentração do ozônio troposférico, pois a produção fotoquímica de ozônio depende principalmente da quantidade de NO presente na atmosfera (Logan, 1985). O período seco reflete claramente uma combinação do aumento da intensidade das queimadas, que libera alta quantidade de NO_x (Crutzen *et al.*, 1985) que, por sua vez, influencia a concentração noturna do ozônio, e a produção fotoquímica de ozônio durante o período diurno, já que durante o período chuvoso a cobertura de nuvens é bem maior do que na estação seca. Assim, a incidência de radiação UV é maior na estação seca, portanto, a ação dissociativa do NO_2 pode ser maior, tanto que a média da concentração do ozônio na estação seca na altura de 0,5m variou entre 13 e 29 ppb, enquanto na altura 4,5m ocorreu uma variação de 12 a 41 ppb. Já na estação chuvosa, as concentrações variaram entre 5 ppb no período noturno e 11,76 ppb no período diurno para o nível de 0,5m, enquanto no nível de 4,5m foi de 7,93 ppb no período noturno e 12,8 ppb no período diurno, mostrando-se, portanto, mais conservador no nível superior.

CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra que a pastagem na estação seca concentra maior quantidade de ozônio nos níveis mais altos do que próximo a superfície. A concentração máxima foi observada por volta do meio-dia independente das estações. A média diária registrada no período chuvoso foi de 9ppb à 0,5m e 11ppb a 4,5m, o que vem confirmar um gradiente da concentração negativo em direção a superfície, como também de estes resultados parecem refletir os efeitos de uma menor ação fotoquímica e maior perda de ozônio. Já no período seco a concentração diurna média foi de 30,8ppb (0,5m) e 34,5ppb (4,5m), enquanto a concentração noturna média foi de 13,8 e 22 ppb para as alturas de 0,5 e 4,5m respectivamente. Devido aos efeitos fotoquímicos e da fumaça provocada pela queima de biomassa, comum nesta época do ano, resultaram em concentrações médias diárias de 22,4ppb(0,5m) e 27,8ppb (4,5m).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKWIN, P.S.; WOFSY, S.C.; FAN, S.M. *et al.* 1990. Emission of nitric oxide (NO) from tropical forest soils and exchange of NO between the forest canopy and atmospheric boundary layers. *J. Geophys. Res.*, 95 (D10):16755-16764,

CRUTZEN, PJ. 1995. Overview of tropospheric chemistry: developments during the past quarter century and a look ahead. *Faraday Discuss,* 100:1-21.

CRUTZEN, P.J.; DELANY, A .C. & GREENBERG, J. *et al.* 1985. Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season. *J. Atm. Chem.*, 2, 233-256

KAPLAN, W.A .; WOFSY, S.C. & KELLER, M. *et al.* 1988. Emission of NO and deposition of O_3 in a tropical forest system. *J. Geophys. Res.*, 93 (D2):1389-1395.

KIRCHHOFF, V.W.H. & SILVA, I.O. 1988. Medidas de ozônio na floresta amazônica na estação chuvosa. *Rev. Bras. Meteorol.*, 3:193-197.

LOGAN, J.A. 1985. Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, 90:10463-10482.

SMYTH, S.B.; SANDHOLM, S.T. & BRADSHAW, J.D. *et al.* 1996. Factors influencing the upper free tropospheric distribution of reactive nitrogen over the South Atlantic during the TRACE-A experiment. *J. Geophys. Res.*, 101, 24165-24186.

Tabela 1. Médias da concentração do Ozônio na altura de 0,5m na estação seca e chuvosa no período diurno e noturno.

Estação do Ano	Estação Seca		Estação Chuvosa	
Período	Diurna	Noturna	Diurna	Noturna
Média	30,8	13,8	11,7	5,2
Média Diária	22,4		9,0	

Tabela 2. Médias da concentração do Ozônio na altura de 4,5m na estação seca e chuvosa no período diurno e noturno.

Estação do Ano	Estação Seca		Estação Chuvosa	
Período	Diurna	Noturna	Diurna	Noturna
Média	34,5	22,0	12,8	7,9
Média Diária	27,8		11,0	

AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO POR CROMO DE UMA ÁREA ATINGIDA POR EFLUENTES DE CURTUME

Silveira, B.I.[1] & Batista, J.S.[2]

[1]Dep. Engenharia Química e Alimentos (UFPA). inácio@ufpa.br; [2] Alumínio Brasileiro S.A. Barcarena-PA. jsbatista@albras.net

ABSTRACT

The purpose of this work was to evaluate the contamination level of an area reached by leaks of wastewater with chromium from a tannery of the metropolitan area of Belém. Samples of fourteen points were taken from the surface and from a depth of 50 cm of an area of 2.5 for 43 meters. The samples were prepared in laboratory according to the method of sequential extraction and analyzed by atomic absorption spectrometer. The results showed that the smallest content of chromium, 127.3 ppm, is in the residual phase from a bottom sediment, the largest content, 50,690 ppm, is in the bioavailable phases from a surface sediment and that the values of the relationship between the total concentrations (t) and the residual phase (r) varied from 3.41 to 78.2. From these results it can be concluded that the studied sediments are highly contaminated with chromium and that most of this metal is in the bioavailable geochemical phases, indicating that the studied area has high environmental risk.

INTRODUÇÃO

A indústria de couro desempenha um importante papel social, fornecendo uma utilização econômica para a disposição de couros e peles gerados pelo abate de animais. É um ramo industrial intensivo em mão de obra e que exige pouco em termos tecnológicos, por isto é larga e facilmente disseminado em muitas comunidades em todo país.

O processo de curtimento converte o colágeno, principal componente do couro, em uma substância imputrescível e confere o tato e as principais características químicas e físicas ao couro (Jost, 1989).

Há diferentes processos de curtimento de couro, mas as indústrias em geral utilizam processos à base de sulfato de cromo, como o couro não retém totalmente o metal, há uma geração de efluentes tóxicos. Estes efluentes, quando liberados para o meio ambiente, além de infringirem leis ambientais, causam grandes impactos e altos custos, sendo indispensável a reciclagem ou o tratamento dos mesmos (Jost, 1989; Merian, 1991). Infelizmente, nem sempre isto é o que acontece, pois nem todos os Estados possuem aparato com condições técnicas para aconselhamento e supervisão de empresas que usam cromo em seus processos (GIANNETTI et al., 2002).

Este trabalho foi realizado visando uma avaliação do nível de contaminação de uma área atingida por vazamentos de efluentes líquidos com cromo de tubulações com avarias de um curtume da região metropolitana de Belém.

RELATO DO TRABALHO

A partir de uma avaliação a olho nu, realizou-se uma delimitação da área atingida pelo vazamento de 2,5 m de largura por 43,0 m de comprimento. Nesta área, foram realizadas amostragens aleatórias em catorze pontos. Em cada ponto, coletou-se em torno de meio quilo de sedimento tanto na superfície, como em uma profundidade de 50 centímetros, perfazendo um total de vinte e oito amostras. As massas de sedimento amostradas foram acondicionadas em sacos plásticos impermeáveis e devidamente

identificadas, A para as amostras de sedimento de superfície e B para as amostras de sedimento de fundo.

No laboratório de engenharia química da UFPA, cada amostra foi homogeneizada, quarteada, seca em estufa a 90°C, pulverizada e então selecionada em peneira mesh #80 (177 µm) (Siqueira, 1997). As amostras secas foram acondicionadas em sacos plásticos impermeáveis e enviadas para o laboratório de hidrocarbonetos da Universidade Estadual do Pará (UEPA) para análises com espectrometria de absorção atômica por plasma. As análises foram realizadas após um tratamento das amostras segundo a metodologia de extração seqüencial modificada, a qual consiste em se extrair seletivamente, com reagentes apropriados, o elemento a ser analisado das diferentes fases geoquímicas do sedimento, quais sejam: biodisponível, orgânica e residual (Tessier et al., 1979, 1982).

A partir dos resultados das concentrações de cromo nestas fases geoquímicas e da concentração total (t), calculou-se a relação t/r, onde r é a concentração de cromo na fase residual, cujos valores estão apresentados nas figuras 1 e 2 para os sedimentos da superfície e de fundo, respectivamente. Na avaliação das condições de mobilidade e de enriquecimento dos sedimentos por metais pesados, utilizou-se a relação t/r, considerando-se que quando t/r for maior do que 2, os processos químicos predominam sobre os processos físicos na acumulação de metais nos sedimentos. Esta situação causa elevadas concentrações de metais nas fases biodisponíveis, o que representa um alto risco ambiental, pois pequenas mudanças nas condições físico-químicas do sistema podem causar a liberação de metais tóxicos (Panda *et al.*, 1995; Morales, 1997).

Avaliando-se os resultados obtidos, verificou-se que as concentrações de cromo nas fases biodisponíveis variaram de um mínimo de 1727,3 ppm para o sedimento de fundo a um máximo de 50690 ppm para um sedimento de superfície. Na fase orgânica, observou-se um valor mínimo de 806,2 ppm e um valor máximo igual a 20000 ppm, ambos encontrados em sedimentos de fundo. Os valores mínimo e máximo observados para a fase residual foram 127,3 ppm e 9329,1 ppm, respectivamente, ambos encontrados em sedimentos de superfície. Apesar da existência de cromo de origem antropogênica ou geológica, estes valores não deixam dúvidas que os sedimentos analisados estão altamente contaminados, pois mesmo o menor valor está bem acima do limite estabelecido pela legislação vigente (CONAMA, 1986).

Analisando-se os resultados da relação t/r apresentados nas figuras 01 e 02 verifica-se que todos os valores estão acima do valor de referência (t/r = 2), o que indica que os sedimentos estudados estão contaminados e apresentam alto risco ambiental.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados das concentrações de cromo de cada fase geoquímica, da concentração total e dos valores da razão entre as concentrações total (t) e da fase residual (r), t/r, pode-se concluir que: a) Os sedimentos estudados estão altamente contaminados, tendo em vista que o menor valor do teor total de cromo encontrado, 2980,7 ppm, está bem acima do valor permitido pela legislação vigente. b) A maior parte do cromo encontra-se nas fases biodisponíveis, 51,60 %, seguido pelo teor da fase orgânica, 41,22 % e depois pela fase residual, 7,18%. c) Devido ao alto potencial de biodisponibilidade de cromo há altos riscos ambientais na área estudada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução nº 20, 18/06/1986* (D.O.U. 30/07/1986).

GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H. & VENDRAMETO, O. 2002. *Nosso Cromo de cada dia: benefícios e riscos*. Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista. Disponível: http://www.hottopos.com.br/regep8/biaggio.htm. (capturado em 31 mar. 2002).

JOST, P.T. 1989. *Tratamento de Efluentes de Curtumes*. Rio de Janeiro, Confederação Nacional da Indústria, 185 p.

MERIAN, E. 1991. *Metals and their Compounds in the Environmental: Occurrence, Analysis, and Biological Relevance*. New York, VCH Weinheim, 326p.

MORALES, G.P. 1997. *Distribuição de metais pesados e hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos de fundo dos rios Magdalena e Bogotá (Colômbia)*. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, 115p. Dissertação de Mestrado.

PANDA, D.; SUBRAMANIAN, R. & PANIGRAHY, R.C. 1995. Geochemical fractionation of the heavy metals in Chilka Lake (east coast of India) – a tropical coastal Lagoon. *Environm. Geology*, 26:199-210.

SIQUEIRA, N.V.M. 1997. *Procedimentos selecionados em materiais geológicos (rochas, solos, sedimentos de correntes, etc.) em regime ou rotina.*

TESSIER, A.; CAMPBOL, P.G.G.; BISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51(7): 844-851.

TESSIER, A., CAMPBOL, P.G.G., BISSON, M. 1982. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: Implications for geochemical exploration. *J. Geochem. Exploration*. 16:71-104.

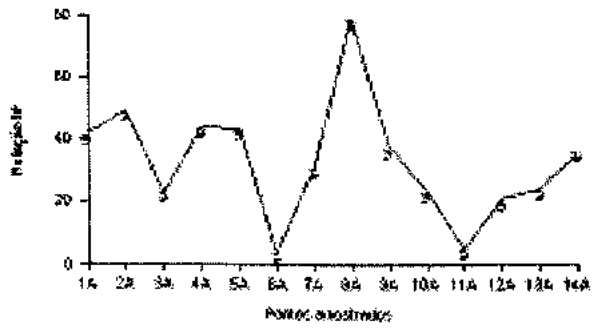


Figura 1. Valores da relação t/r para os sedimentos de superfície dos diferentes pontos amostrados.



Figura 2. Valores da relação t/r para os sedimentos de fundo dos diferentes pontos amostrados.

DISTRIBUIÇÃO E PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE CÁDMIO, MERCÚRIO E COBRE NA COSTA DA REGIÃO METROPOLITANA DE FORTALEZA, CE

Maia, S.R.R.[1] & Marins, R.V.[1]

[1]Instituto de Ciências do Mar (Labomar/UFCE). Fortaleza-CE. rmarins@labomar.ufc.br

ABSTRACT

Hg, Cd and Cu distribution and geochemical partitioning in coastal sediments of the Metropolitan Region of Fortaleza, Ceará, Brazil, showed the importance of diffuse and point sources from anthropogenic activitivites in the coast, and drainage basin in the area. Hg geochemical behavior was different from Cd and Cu and strongly dependent of emissions from the submarine outfall of urban wastes. The contamination of this region is very low compared to the southeastern and south Brazilian coastal areas.

INTRODUÇÃO

Sedimentos são parte do ciclo hidrológico através do qual os materiais são transportados dos continentes para os oceanos. Possuem uma alta capacidade de estocar contaminantes e por isso podem indicar a influência de diferentes atividades antrópicas sobre o ciclo hidrológico e caracterizar o transporte desses contaminantes do continente para o oceano.

A Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará (RMF) tem tido um grande aumento populacional nas últimas décadas e visando minimizar a influência das emissões de efluentes urbanos foi construído no final da década de 70 o emissário submarino de Fortaleza que tem vazão máxima 4,2m³/s e média de 1,4m³/s de esgotos domésticos que sofreram tratamento primário (Consórcio Concremat, 1993).

Além da influência pontual do emissário submarino a costa da RMF sofre influência das atividades do Porto do Mucuripe e de drenagens de águas pluviais canalizadas para a costa que estão contaminadas por esgotamentos domésticos não controlados (Vieira,2002). Nessa região também se pode observar a influência do aporte do Rio Ceará-Maranguapinho, um dos mais contaminados por efluentes urbanos e industrias na RMF (Marins *et al.* 2002, Vaisman, 2003).

Recentemente foi comprovado por Mirlean e colaboradores (2003) que o esgotamento doméstico e urbano contem significativas concentrações de mercúrio. Esse elemento também demonstrou ser um eficiente *proxy* da qualidade ambiental de região costeira brasileira que se estende da foz do delta do Parnaíba (fronteira entre os estados do Ceará e Piauí) à região estuarina da Lagoa dos Patos (Marins *et al.*, submetido).

Esse trabalho apresenta resultados sobre a contaminação dos sedimentos superficiais da costa da RMF através da avaliação da distribuição geoquímica de cádmio, mercúrio e cobre em amostras coletadas em 2002, durante o período das chuvas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas em 27 estações ao longo da costa de Fortaleza entre o Porto do Mucuripe e a desembocadura do Rio Ceará, utilizando-se um coletor tipo Van Veen lançado a partir da embarcação. Foram preservadas em sacos plásticos, etiquetadas e transferidos para o laboratório onde foram secas em estufa, a 60°C, e em seguida peneiradas em malha de 0,6mm a fim de uniformizar a granulometria e retirar fragmentos de conchas e grãos maiores. A estocagem final foi feita em frascos plásticos herméticos, ao abrigo do calor e luz.

Em laboratório, o teor de matéria orgânica total foi obtido através do método gravimétrico, a partir da combustão de 4g do sedimento previamente seco em forno mufla a 450°C por 24 horas (Carvalho *et al.*, 1999; Mollsani *et al.*,1999).

As concentrações totais dos metais (Hg,Cu,Cd e Fe) foram obtidas a partir da digestão de 4g de amostra seca, digeridas em erlenmeyers com dedo frio de 125mL contendo 20 mL de aqua régia em banho maria na faixa de 70-80°C por 2 horas. Essa digestão permite que todo o metal que esteja na fração trocável, oxidável e carbonática sejam retirado excetuando-se somente a fração residual (metal associado a silicatos de origem litogênica que não caracteriza contaminação por atividade antrópica).

No caso da determinação do mercúrio, foram adicionados 2,0 mL de cloreto estanoso à alíquota de extrato ácido, para redução de todo Hg iônico presente no extrato a $Hg^0_{(v)}$. O vapor gerado foi carreado por um fluxo de ar a uma célula de leitura de um espectrofotômetro de absorção atômica, Bacharah Model 2500 dedicado a determinação de Hg (Marins *et al.*,1998).

Os demais metais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se o equipamento modelo AA-6200 da Schimadzu.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os teores de Hg em sedimentos na maioria dos pontos de coleta na RMF (CE) variaram de 0,5 a 27,1 $ng.g^{-1}$.Teores mais acima 14,5 $ng.g^{-1}$ caracterizam a influência do Porto do Mucuripe (Estação 27), a afluência do Rio Ceará (Estação 11), previamente avaliado (Marins *et al.* 2002, Vaisman, 2003), e a presença de fonte pontual de mercúrio através do efluente do emissário

submarino de Fortaleza (Estação 2). A correlação estatisticamente significativa do Hg com matéria orgânica (r =0,8205 para n=26) é obtida quando é excluída a estação 02(boca do emissário) da avaliação, demonstrando que esse ponto tem teores de Hg independentes dos processos geoquímicos que dominam a costa da RMF e fortemente dependente das emissões dessa fonte pontual. Por outro lado, a correlação estatística do Hg com os teores de ferro total em sedimentos ocorre (r =0, 4103, para n =26) quando a estação 11(influência do rio) é excluída, demonstrando que o aporte de ferro total é mais intenso nessa região devido à influência do rio que apresenta margens desmatadas com intensa urbanização.

Os teores de Cu variaram em sua maioria de 0,13 a 7,74 $mg.g^{-1}$, sendo que os maiores valores foram encontrados nos pontos que caracterizam a influência do Porto do Mucuripe (estações 25 e 27), a presença do emissário submarino de Fortaleza (estação 02) e locais que se encontram no sentido da deriva litorânea à jusante do Porto (estações 16, 17 e 21), e do emissário (estação 07). Além disso, a influência do aporte de sedimentos contaminados do Rio Ceará (estação 15) para a região costeira fica evidenciada. Os teores de cobre apresentaram correlação estatisticamente significativa com a matéria orgânica (r =0,9564, para n =27) e com o teor de ferro total nos sedimentos (r =0,5588, para n =27).

Os teores de Cd variaram de 0,11 a 0,55 $mg.g^{-1}$, sendo que os maiores teores foram observados nas estações 25 e 27(Porto), 16(a montante do emissário) e 07(a jusante do emissário). Os teores do metal apresentaram correlação estatística significativa com os teores de matéria orgânica (r =0,6516, para n =27) e ferro total (r =0,6213, para n =27).

CONCLUSÕES

Observou-se a importante contribuição das fontes pontuais e difusas (drenagens fluviais e pluviais) na emissão dos metais pesados durante este estudo ao longo da costa da Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará. Entretanto estudos comparativos dos teores de Hg na costa brasileira demonstram que a região apresenta baixos índices de contaminação (Marins *et al.*, submetido) comparada àquelas da região sudeste do país. Por outro lado, fica comprovado que na região costeira o mercúrio pode apresentar comportamento geoquímico diferenciado do cádmio e do cobre, sendo que os últimos são fortemente imobilizados por carreadores geoquímicos como matéria orgânica e ferro total contido nos sedimentos.

Torna-se evidente a necessidade de verificação da sazonalidade do comportamento geoquímico desses metais tendo em vista que durante a estação de secas a hidroquímica costeira é fortemente alterada, apresentando, por exemplo, águas com pH na ordem de 8,2 a 8,3, com média de 8,2, enquanto que durante essa campanha os valores variaram de 6,1 a 8,4, com média de 7,1, o que pode por sua vez alterar o comportamento dos principais carreadores geoquímicos avaliados nesse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A tripulação do navio oceanográfico Prof. Martins Filho da Universidade Federal do Ceará e a FUNCAP, CE pela bolsa de mestrado de Maia, S.R.R.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; MOLISANI, M.N.; SALOMÃO, M.S.M.B. & LACERDA, L.D. 1999. Seasonal variation of particule heavy metals in the lower Paraíba do Sul River, RJ, Brazil. *Environm. Geol.* 37:292-302.

CONSÓRCIO CONCREMAT/CSL/CAB. 1993. *Relatório de Impacto Ambiental. Sistema de disposição oceânica de esgotos sanitários.* Governo do Estado do Ceará, Secretaria de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. http://www.cagece.com.br/Sistema_Esgoto_Fortaleza.asp

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; DE PAULA FILHO, F.J.; MAIA, S.R.R. & MARQUES, W.S. (s.d.). Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, submetido.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H.H.M. & MARQUES, W.S. 2002. Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos rios Ceará e pacoti, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Geochim. Brasiliensis*, 16 (27).

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; PARAQUETTI, H.H.M.; PAIVA, E.C. & VILLAS BOAS, R.C. 1998. Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, Southeastern Brazil. *Bull. Environm. Contamin. Toxicol.* 61(1):57-64.

MIRLEAN, N.; ANDRUS, V.E. & BAISCH, P. 2003. Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon estuary, southern Brazil. *Marine Poll. Bull.*, 46:331-334.

MOLISANI, M.N.; SALOMÃO, M.S.M.B.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. & CARVALHO, C.E.V. 1999. Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul River and estuary, Southeastern Brazil. *Bull. Environm. Contamin. Toxicol.* 63:682-690.

VAISMAN, A.G. 2003. Caracterização da ostra de mangue, *Crassostrea rhizophorae* (Guiling, 1828) como biomonitor de poluição por mercúrio em estuários cearenses. Fortaleza, UFCE/Instituto de Ciências do Mar, 48p. Tese de mestardo.

VIEIRA, R.H.S.F; CATTER, K.M.; SAKER-SAMPAIO, S; RODRIGUES, D.P.; THEÓPHILO, G.N.D. & FONTELES-FILHO, A.A. 2002. The Stromwater drain sistem as a pollutio vector of the seashore in Fortaleza (Ceará state, Brazil). *Braz. J. Microbiology*, 33: 294-298.

MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS E NA ICTIOFAUNA DO TRECHO ITAOCARA –FUNIL- SÃO FIDÉLIS, DO RIO PARAÍBA DO SUL (RJ)

Silva, M.M[1]; Rodrigues-Filho, S.[2]; Yallouz, A.V.[2] & Caçonia, A.[3]

[1]Depto. de Mineralogia e Petrologia Ígnea (FGEL/UERJ). Rio de Janeiro-RJ. marilums@uerj.br;
[2]Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ); [3]Instituto Nacional de Tecnologia (INT/RJ)

ABSTRACT

Mercury concentrations were determined in sediments and fish samples in the Paraíba do Sul river (between towns of Itaocara-Funil-São Fidelis) where the extraction of gold has used the mercury amalgamation process during the 80's and the beginning of the 90's. The results showed that total mercury ranged from 209 ng.g^{-1} to 876 ng.g^{-1}(nanogram per gram), with an exception in a discharge area (3710 ng.g^{-1}). Only one of the samples in the Paraíba do Sul river et eight of the samples the Pomba river showed results within the background range (170 ng.g^{-1} to 365 ng.g^{-1}). With regard to the availability of mercury to the aquatic environment and to the biota, 20% of the total mercury is easily available in the exchangeable phase, 60% to 40% is potencially available in the oxidizable phase and 40% is inert in the residual phase. The total mercury in carnivorous fish species showed levels under the recomended safety limits reported by WHO (500 ng.g^{-1}).

INTRODUÇÃO

O mercúrio é considerado um dos mais tóxicos dentre os metais pesados utilizados pelas atividades econômicas necessárias à vida moderna. Isto se deve às suas formas químicas e ao seu comportamento complexo, que facilitam a dispersão nos sistemas aquático, atmosférico e terrestre.

Esta pesquisa realizada no trecho de 60 km de extensão do curso do Rio Paraíba do Sul e de 7 km de seu afluente Rio Pomba, teve como objetivos determinar os níveis atuais do mercúrio nos sedimentos e nos peixes, bem como a sua disponibilidade para o ambiente. Neste trecho Itaocara-Funil-São Fidélis ocorreram garimpos de ouro aluvionar que utilizavam amalgamação com mercúrio sem a devida preocupação com a contaminação ambiental. Esta atividade informal ocorreu durante as décadas de 80 e 90.

Foram coletadas amostrados dos sedimentos fluviais (de corrente, de fundo e das planícies aluviais) e das espécies de peixes consumidos pela população local. Além da utilização do método de extração total do mercúrio, também foi feita a extração seqüencial, que permitiu conhecer os principais suportes geoquímicos desse metal nos sedimentos, determinando assim, a sua disponibilidade para o ambiente e por conseguinte o risco de contaminação da biota e do homem através da cadeia alimentar.

ASPECTOS DA ÁREA ESTUDADA

O rio Paraíba do Sul nasce no estado de São Paulo e percorre uma extensão de aproximadamente 1.145 Km, passando pelo estado do Rio de Janeiro até desaguar no oceano Atlântico. Sua bacia com uma área de 55.400 Km^2 abrange parte dos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais onde encontram-se importantes áreas industriais e grandes concentrações urbanas. Suas águas são utilizadas para abastecimento, geração de energia e para recepção de resíduos e efluentes urbanos e industriais.

A área de estudo encontra-se na região noroeste Fluminense, compreende trechos com cerca de 60 km do curso do rio Paraíba do Sul e com 7km do rio Pomba, atravessando os municípios de Itaocara, Aperibé, Cambuci e São Fidélis, onde ocorreram garimpos de ouro aluvionar.

A geologia da região caracteriza-se por rochas do Complexo do Paraíba do Sul (paragnaisses quartzo-feldspáticos, com granada e sillimanita, lentes de rochas carbonáticas, calcissilicáticas, camada de quartzitos e gonditos, também granitóides e localmente, migmatitos) e pelo Complexo Juiz de Fora (composto por granulitos e charnockitos) que apresentam estruturas de dobras, empurrões dúcteis e zona de cisalhamento dúcteis. As principais atividades econômicas da região estão voltadas para pecuária leiteira, fruticultura, cultura da cana-de-açúcar e produção de aguardente (Morais & Silva,1998).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas o total de 27 amostras de sedimentos (de fundo, de corrente e das planícies de inundação). Amostragem de sedimentos de pequenos afluentes do rio Paraíba do Sul não atingidos pelas atividades garimpeiras foram utilizadas como "background" da região. Os pontos de amostragem foram localizados com GPS e *in situ*, mediram-se a temperatura, pH, Eh e a condutividade elétrica das águas com equipamentos específicos. A coleta de amostras de peixes foi feita nos mercados locais e através dos pescadores. Foram amostradas 11 espécies de pescado, que depois de limpas, foram pesadas e congeladas ficando no aguardo de análise (Yallouz *et al.*, 2000).

A preparação das amostras e análises químicas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica, da Faculdade de Geologia da UERJ e Laboratórios do CETEM. Para extração total do mercúrio nos sedimentos utilizou-se digestão com HCl e HNO_3 (3:1). A extração seqüencial foi baseada nos métodos de Revis *et al.* (1989) e Tessier *et al.* (1979) com algumas alterações. Para

extração do mercúrio total do tecido muscular dos peixes foi utilizada mistura ácida sulfonítrica. Cada amostra com volume aferido, foi analisada no Espectrômetro A.A. SPECTRAA 10 PLUS BQ com acessório de geração de vapor a frio VGA 76, da marca VARIAN (Malm *et al.*, 1989). Utilizaram-se padrões comerciais e internos de mercúrio. As amostras foram analisadas em duplicatas e com branco de reagentes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados, em nanograma por grama, foram comparados com os dados de outros autores relativos às pesquisas em áreas contaminadas e não contaminadas da Bacia do Rio Paraíba do Sul (Feema, 1989; Souza, 1994; Pfeiffer *et al.*, 1990; Lacerda, 1991,1992).

Os parâmetros físicos-químicos pH (variaram de 5,49 a 7,34), Eh (de 145 a 324 mV), temperatura (de 24° a 28°C) e condutividade elétrica (de 4 a 83 $mS.cm^{-1}$) mostraram que as águas estavam dentro das faixas esperadas, para as características climáticas e econômicas da região. Essas condições evidenciaram a ocorrência da forma considerada pouco reativa, já que o mercúrio metálico tem baixa solubilidade em água, sendo muito lentamente oxidado e apenas as formas oxidadas é que se colocam disponíveis para a metilação. Porém, já têm sido relatados mecanismos de oxidação do Hg^0 a Hg^{+2} pelo oxigênio em presença de íons com os quais faz complexos estáveis, como o Cl^- (Lacerda, 1997). Quando ocorre a interação dos microorganismos com o mercúrio metálico, sabe-se que eles seriam capazes de oxidar este mercúrio e assim disponibilizá-lo para a metilação. Além das variações do sistema Eh e pH, também as atividades microbianas podem intermediar as transformações deste metal.

Os teores totais de mercúrio nos sedimentos variaram de 209 $ng.g^{-1}$ a 3700 $ng.g^{-1}$, sendo que o valor mais alto foi registrado na estação de amostragem PS16 localizada numa área de rejeito do garimpo em São Fidélis. Ao se comparar a faixa de variação de mercúrio total observada no Rio Paraíba do Sul (PS) e no seu afluente Pomba (RP), com os teores encontrados nas áreas-controle ou "background" que variaram de 170 a 365 $ng.g^{-1}$, verificou-se que somente as estações PS 8, RP1 a RP8 apresentaram concentrações de mercúrio nos sedimentos dentro desta faixa. As demais amostras estavam acima destes valores.

Quanto ao nível de disponibilidade do mercúrio para o meio aquático e a biota observou-se que 20 % do mercúrio total, encontravam-se facilmente disponíveis (fase trocável), enquanto a sua maior parte (de 40 a 60 %) estava potencialmente disponível (na fase oxidável) e 40 % inerte (fase residual).

Os níveis de mercúrio encontrados em quatro espécies de peixes predadores analisadas variaram entre 89 a 456 $ng.g^{-1}$, sendo que, apenas o Dourado (*Salminus maxilosus*) apresentou teores (398 a 456 $ng.g^{-1}$) bem próximos ao limite máximo (500 $ng.g^{-1}$) recomendado pela OMS (WHO 1990). (Yallouz *et al.*, 2000).

CONCLUSÃO

Os teores do mercúrio total encontrados nos sedimentos, situaram-se acima dos valores considerados como "*background*", com exceção das amostras PS8, RP 1 a RP8. Isto pode significar que, apesar de terminada a atividade garimpeira no Estado do Rio de Janeiro, o mercúrio tenha permanecido nos sedimentos fluviais, porém com níveis mais baixos se comparados às áreas fortemente impactadas por mercúrio. No trecho pesquisado, o mercúrio revelou-se, na sua maior parte, retido em sítios geoquímicos nos quais ele se apresenta mais estável (fases oxidável e residual), significando que, se permanecerem as condições físico-químicas do meio aquático, este metal tende a ficar retido nos sedimentos, embora constituindo fonte potencial de poluição.

Quanto à bioacumulação, observou-se que ela está ocorrendo principalmente na icitiofauna carnívora como o Dourado (*Salminus maxilosus*), que atingindo maiores pesos, apresentaram teores próximos aos limites máximos recomendados pela OMS (1990). Nestas condições sugeriu-se um consumo eventual destes peixes pela população.

Os garimpos parecem ter sido os responsáveis pela contaminação dos sedimentos. Contudo, devem ser consideradas as contribuições de outras atividades econômicas, como a da agricultura canavieira que utilizava pesticidas organomercuriais. A contribuição da litologia regional com o mercúrio natural também deve ser considerada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FUNDAÇÃO Estadual de Engenharia de Meio Ambiente-FEEMA. 1989. *Diagnóstico da atividade de extração de ouro no Estado do R.J.* Relatório, 50 p.

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; SOUZA, C.M.M.; RODRIGUES, S.; PFEIFFER, W. C. & BASTOS, W.R. 1991. Mercury dispersal in water, sediments and aquatic biota of a gold mining tailings drainage in Poconé, Brazil. *Water, Air, Soil Poll.* (55): 283-294

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; SOUZA, C.M.M.; RODRIGUES, S.; PFEIFFER, W. C. & BASTOS, W.R. 1997. "Minamata livre de mercúrio." *Ciência Hoje*, São Paulo, 23 (133): 24-31.

MALM, O.; PFEIFFER, W.R.; BASTOS, W.C.; & SOUZA, C.M.M. 1989. Utilização do acessório de geração de vapor a frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica". *Ciência e Cultura*. São Paulo, 41(1): 88-92

MORAES, M.L. & SILVA, M.M. 1998. Partição do mercúrio nos sedimentos do Rio Paraíba do Sul: Trecho entre Itaocara-São Fidelis, Rio de Janeiro, Brasil. In: LUZARDO, F.M; GONZÁLEZ, L.S.; VÁZQUE, O. A.; ALVAREZ, J.R.E. & ROMERO, J.L.S (eds.). *Hombre y Médio Ambiente*. Série Contribuición a La Educacion y La Protección Ambiental, Havana, 3. (1): 77-81.

PFEIFFER, C.W.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; LACERDA, L.D. & SILVEIRA, E.G. 1990. A ameaça do mercúrio nos garimpos. *Ciência Hoje*. São Paulo, 11(61):10-12.

REVIS, N.W.; OSBORNE, T.R & SEDGLEY, I. 1989. "Quantitative method for determining the concentration of mercury (II) sulfhide in soils and sediments". *Analyt. Chem.*, 114: 823-825.

SOUZA, C.M.M. 1994. "Avaliação ambiental dos riscos do mercúrio em áreas de garimpo no Brasil". Rio de Janeiro, UFRJ, 127p. Tese de doutorado.

TESSIER, S.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. 1979. Seqüencial extration procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.*, 51 (7): 844-851

WORLD Health Organization. 1990. *Environmental Health Criteria 101: Methylmercury*. Genebra, WHO/IPCS, 144p.

YALLOUZ, A.V; CALIXTO, T. & SILVA, M.M. 2000. Avaliação dos teores de mercúrio em pescado do trecho Itaocara - São Fidélis, do baixo curso do Rio Paraíba do Sul. *Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 23*. Anais. Rio de Janeiro. (3):AB 077.

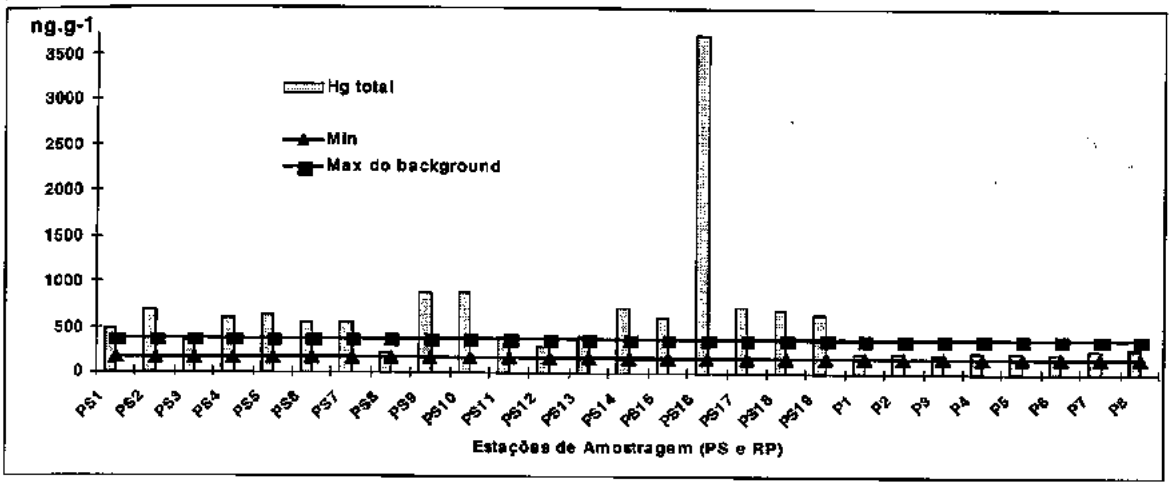


Figura 1. Concentrações do mercúrio total nos sedimentos dos rios Paraíba do Sul (PS) e Pomba (RP) ao longo do trecho Itaocara-Funil-São Fidélis.

BASES PARA DESENVOLVIMENTO DO MONITORAMENTO AMBIENTAL DO COMPLEXO PORTUÁRIO DE SUAPE, ESTADO DE PERNAMBUCO, NORDESTE DO BRASIL

Santos, A.C.[1]; Silva, M.R.R.[1] & Accioly, A.C.A[2]

[1]Depto. Engenharia de Minas, Centro de Tecnologia e Geociências (UFPE). Recife-PE. almany@ufpe.br; marcelor@ufpe.br;
[2]Serviço Geológico do Brasil (CPRM/SUREG-RE). accioly@re.cprm.gov.br

ABSTRACT

The Suape Port complex is located south of Recife city, Pernambuco State, northeastern of Brazil. This area has recently received special attention concerning its environmental aspects, due the different kind of environmental alteration that can affect this area.

This work deals with the results of analyses of sediments carried out in the Suape area, to establish the local background for pollutant metals and organic compounds. The values of TPH, BTEX and pollutant metals obtained in the sediments of the investigated area are low, suggesting that this area was neither contaminated by organic compounds nor pollutant metals. The anomalous values of Ba (740mg/Kg in average) recorded in some of the studied sediments, are interpreted as been not anthropogenic, because it is compatible with those recorded in the marine sediments described in the world literature. However, a systematic monitoring network for soil and groundwater should be kept in the area, with a 06 months frequency.

INTRODUÇÃO

O complexo portuário de Suape encontra-se a 40 quilômetros ao sul de Recife-PE, no Nordeste do Brasil e tem assumido atenção especial com os aspectos ambientais. Fez, em 1993 uma Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) (CPRH, 1997) e, mais recentemente, concluiu seu primeiro Estudo de Impacto Ambiental (EIA) com respectivos Relatórios de Impacto Ambiental (RIMA) e Projetos Básicos Ambientais (PBAs), como instrumentos legais para o licenciamento ambiental futuro. Este artigo apresenta os resultados analíticos de amostragem numa área aterrada do Porto de Suape, onde foram realizados 06 furos de sondagem pelo método SPT (Standard Penetrating Test) com amostragem a cada metro perfurado. Cada furo atingiu a profundidade de 20,45 metros. A principal finalidade deste estudo é averiguar a qualidade ambiental dos sedimentos da área pesquisada e estabelecer o "background" local em relação a metais e compostos orgânicos potencialmente poluentes com vistas a constituir uma rede de monitoramento ambiental na área.

METODOLOGIA

As amostras coletadas em campo foram devidamente embaladas em sacos plásticos de cor preta para evitar contato com a luz e armazenadas sob refrigeração até seu processamento e envio para os laboratórios. A seleção do material enviado aos laboratórios obedeceu aos seguintes critérios:

a) as amostras (sedimentos) de cada furo foram classificadas em função das variações litológicas (granulometria, cor, teor de argilas, presença de matéria orgânica, etc.);

b) para análises de metais poluentes foram usadas as duas primeiras amostras coletadas de cada furo;

c) foram observadas variações litológicas e características organolépticas (odor, aspecto geral);

d) foram selecionadas camadas com matéria orgânica e/ou argilas, especialmente para análises de compostos orgânicos e também metais poluentes;

e) foram enviadas também amostras em duplicata (repeat samples).

Os materiais selecionados para análises foram homogeneizados e quarteados. A fração a ser analisada para compostos orgânicos (TPH totais, BTEX) foi acomodada em frascos de vidro esterilizados, etiquetados e mantidos sob refrigeração (caixa termicamente isolada com gelo) até sua chegada ao laboratório CEIMIC Análises Ambientais S/C Ltda., São Paulo-SP; obedecendo aos seguintes métodos analíticos:

a) TPH (Total Petroleum Hydrocarbons): Infravermelho, seguindo metodologia da EPA (Environmental Protection Agency) Nº 418.1;

b) BTEX (Benzene, Toluene, Ehtylbenzene, Xilenes (total)): Cromatografia gasosa por espectrometria de massa, seguindo metodologia da EPA Nº8260;

As análises para metais poluentes foram realizadas no laboratório Lakefield Geosol Ltda, Belo Horizonte-MG, seguindo os seguintes métodos analíticos (tabela 1):

a) Prata (Ag), Bário (Ba), Bismuto (Bi), Berílio (Be), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Lítio (Li), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Estanho (Sn), Vanádio (V), Tungstênio (W), Zinco (Zn); usando digestão triácida com posterior determinação por ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy);

b) Arsênio (As), Selênio (Se) por FAA (Flame Atomic Absorption) com Geração de Hidretos;

c) Mercúrio (Hg) por FAA com Geração de Vapor Frio.

Os resultados analíticos estarão tabelados e à disposição na apresentação do presente artigo.

ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A análise e interpretação dos resultados analíticos foram baseadas nas descrições das amostras analisadas, resultados analíticos para compostos orgânicos (TPH e BTEX) e resultados analíticos para metais potencialmente poluentes. A coerência de resultados obtidos entre amostras duplicatas (repeat samples) veio a confirmar a boa confiabilidade analítica dos laboratórios contratados.

Tendo como base as informações de que o terreno investigado em Suape sofreu um aterro no passado, bem como através da análise dos perfis de STP, o material analisado foi classificado como "aterro" (material alóctone) ou "natural" (material autóctone). Essas informações foram incorporadas para uma melhor interpretação dos dados analisados.

DADOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Comparando-se os resultados analíticos de TPH e BTEX com os limites do padrão holandês para contaminação de solos, pode-se tecer as seguintes considerações:

a) Em relação ao TPH de 12 amostras analisadas, 05 delas forneceram resultados abaixo do limite de detecção do método analítico (amostras S08, S11, S21, S25 e S47);

b) As 07 amostras restantes estão com seus resultados variando entre os limites "S(25 mg/kg)" e "T(1263mg/kg)", com valores mais próximos do limite holandês "S", variando de 92 a 133 mg/kg;

c) Com base nesses resultados conclui-se que os valores de TPH (Hidrocarbonetos totais) representam apenas o "background" para a área pesquisada, concluindo-se pois, que a área não está contaminada por derivado de hidrocarbonetos.

d) Com relação aos compostos orgânicos do tipo BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos totais) todos os resultados obtidos estão abaixo do limite de detecção do método analítico, concluindo-se pois, que a área está isenta de contaminação por esses compostos.

DADOS DE METAIS POTENCIALMENTE POLUENTES

Os seguintes elementos químicos mostraram resultados abaixo do limite de detecção dos métodos analíticos: Selênio (Se), Prata (Ag), Berílio (Be), Bismuto (Bi), Cádmio (Cd), Estanho (Sn), Tungstênio (W).

Analisando-se Selênio e Prata, cujos limites de detecção foram de 1 e 3mg/kg, respectivamente, não existem valores de referência no padrão holandês. No entanto observou-se valores de referência de dois elementos para intervenção, em países como Alemanha, França e Canada, bem acima do limite de detecção do método.

Com relação ao Berílio, Bismuto, Estanho, Lítio e Tungstênio nas legislações pesquisadas não existem ainda valores de referência oficiais para intervenções. Quanto ao Cádmio, os valores de intervenções mostrados estão todos acima do limite de detecção do método (<3,0 gr/kg), concluindo-se pois, que a área não apresenta contaminação para este elemento químico.

Os elementos Arsênio, Cobalto, Cobre, Níquel e Zinco tiveram seus resultados analíticos abaixo do limite "S (background para solos)" do padrão holandês; consequentemente os valores mais elevados obtidos podem ser considerados como valores de "background" para a área pesquisada.

A grande maioria das amostras analisadas para Vanádio ficou abaixo do limite de detecção do método analítico (8 mg/kg); as amostras, cujos resultados ficaram acima deste limite, todas se situam bem abaixo do limite de intervenção proposto pelo padrão francês (200 mg/kg);

Os resultados analíticos para Mercúrio, conhecidamente um metal poluente, ficaram, na sua grande maioria, abaixo do limite de detecção do método analítico (50 mg/kg); os resultados acima deste limite encontram-se abaixo do valor de "background" para solos, proposto pelo padrão holandês (0,5 mg/kg);

O metal cujo um único resultado analítico situou-se acima do valor que requer maiores investigações (limite "T"), segundo o padrão holandês, foi o Bário na amostra S49 do furo SP-S1 em solo natural. Algumas outras amostras, em solo natural, também apresentaram valores entre os limites "S" e "T" do citado padrão (amostras S04, S05, S08, S26, S34, S46, S47, S48, S51, S52).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Quanto aos compostos orgânicos (TPH – Hidrocarbonetos Petróleo Totais e BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos totais) pode-se afirmar que os valores encontrados representam o valor médio de "background", concluindo-se pois, que a área investigada não apresenta contaminação por esses compostos orgânicos

Em relação aos metais potencialmente poluentes, não foi observado nenhum nível de concentração considerado anômalo que necessite de maiores investigações, excetuando-se o elemento químico Bário, tendo como referencial o padrão holandês desenvolvido pelo RIVM (Research for Man and Environment), atualmente um dos mais utilizados no mundo. Ainda com relação a elemento Bário, o valor anômalo encontrado (764 mg/kg na amostra S49 do furo SP-S1), é compatível com os valores encontrados em sedimentos marinhos (variando de 671 a 769 mg/kg) na literatura mundial (Taylor & Mclennan, 1985). A amostra analisada foi proveniente de solo natural (na profundidade entre 14,90 a 16,10 metros) constituído por argila siltosa arenosa com lentes de areia fina de consistência rija, de sedimentação marinha com influência de sedimentos flúvio-lacustres. Diante das evidências, o valor anômalo observado é inerente à própria formação rochosa, constituindo assim uma anomalia geoquímica natural e não uma contaminação de origem antrópica. Não apresenta riscos à saúde humana, tendo em visto a camada anômala situar-se em profundidade. Diante da análise técnica dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a área investigada não apresenta qualquer tipo de contaminação antrópica pelas substâncias analisadas.

Como recomendação sugere-se a implantação de uma rede de monitoramento ambiental sistemático para solos e águas (superficiais e subterrâneas) com freqüência de amostragem, pelo menos semestral, haja vista tratar-se de uma área portuária, sujeita a diferentes tipos de contaminações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COMPANHIA Pernambucana do Meio Ambiente. 1997. *Diagnóstico Preliminar Sócio-Ambiental do Litoral Sul de Pernambuco.* Recife: CPRH/GERCO. Inédito.

EPA. 1994. Technical background document: soil screening guidance. Washington DC, EPA (540/R-94/106).

SANTOS, A.C. 2000. Noções de Hidroquímica. In: FEITOSA, F.A.C. & MANUEL FILHO, J. *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações.* 2.ed. CPRM, LABHID-UFPE.

TAYLOR, S.T. & McLENNAN, S.M. 1985. *The continental Crust: its composition and Evolution.* London, Blacwell, 312p.

THEELEN, R.M.C.; NIJHOF, A.G. 1996. *Dutch methodology or risk assessment of contaminated soils: human health and ecosystem.* Deventer, Tauw Milieu.

VISSER, W.J.F. 1994. *Contaminated land policies in some industrialized countries.* 2.ed. The Hague, Technical soil protection committee, 149p.

Tabela 1. Limites de detecção dos métodos analíticos empregados.

Substância	Limite de Detecção
Ag, Be, Ba, Cd, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Zn	3 ppm (mg/kg)
Co, Pb, V	8 ppm (mg/kg)
Bi, Sn, W	20 ppm (mg/kg)
As, Se	1 ppm (mg/kg)
Hg	0,05 ppm (mg/kg)
BTEX	» 10 ppb (µg/kg)
TPH	» 100 ppm (mg/kg)

MERCÚRIO EM SEDIMENTOS PRAIANOS, FOLHAS DE FEIJÃO E CABELO DE HUMANOS AMOSTRADOS AO LONGO DOS RIOS ACRE, IACO, CAETÉ E PURUS NO ESTADO DO ACRE E SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL

Martins, M.M.M. [1,4]; Costa, M.L.[1,2]; Jesus, I.M.[3]; Sá, G.C.[3]; Santos, E.O.[3] & Brabo, E.S. [1,3]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GG/UFPA). milta@ufpa.br;
[2]Pesquisador-Bolsista (PQ/CNPq). mlc@ufpa.br; [3]Instituto Evandro Chagas. Belém-PA; [4] Bolsista PG/CAPES

ABSTRACT

The contents of mercury found in the sand beach (10.23 mg.Kg-1) and bean (*Vigna unguiculata (L) Walp*) (7.9 mg.Kg-1) of the rivers from State of Acre are relatively low and alone they don't get to explain the high values found in human hair (4909,7 mg.Kg-1). The carnivorous fish, other source of the alimentary diet of the riverine population, for its time, after Silva et al. (2000), display high values of mercury (on the average 1287 mg.Kg-1), and can be used to explain the high concentrations found in human hair in the studied area, since there are not a known anthropogenic source of mercury and the regional geological environment doesn't carry any anomalous values of this element.

INTRODUÇÃO

O estado do Acre localizado no sudoeste da região amazônica é cortado por duas importantes bacias hidrográficas, Purus e Juruá. Esses rios transportam uma grande quantidade de sedimentos em suspensão e por tração, cuja área fonte encontra-se em terras pré-andinas. Durante o período de estiagem se estabelecem praias e barrancos, onde a população ribeirinha desenvolve agricultura de subsistência, cultivando milho (*Zea Mays*) e feijão *(Vigna unguiculata (L) Walp)*. A dieta alimentar é completada com peixes, carne de caça e animais domésticos.

Silva *et al.* (2000) e Santos *et al.* (2002) realizando estudos em toda área da Amazônia Legal através de programas e ações em Saúde Ambiental, observaram que o Acre, embora não apresente atividade garimpeira, tida como a principal fonte de mercúrio na Amazônia, os valores médios deste elemento em peixes carnívoros (1,287 mg.g^{-1}) se encontram muito acima dos valores permitidos pela OMS (0,5 mg.g^{-1}). Esses mesmos autores verificaram que a maioria da população humana de Rio Branco apresentou em cabelo valores médios de 2,41 mg/g^{-1}, e apenas uma pequena parcela de 8,6% variando de 6,18-72,26 mg.g^{-1} de Hg em cabelo, portanto acima do valor Limite de Tolerância Biológico (6,0 mg.g^{-1}).

Com base nessas pesquisas, foi necessário ampliar esses conhecimentos, para verificar se os solos através de cultivares como o feijão, não estariam também contribuindo para essa elevada concentração de mercúrio, através da cadeia alimentar, da inter-relação solo-cultivar-homem.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo abrange as praias e barrancos localizados a montante e a juzante das cidades de Sena Madureira (rio Iaco e Caeté), Manuel Urbano (rio Purus) e as cidades situadas no vale do rio Acre (Assis Brasil, Brasiléia, Xapuri, Rio Branco e Porto Acre) (Figuras 1 e 2).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 21 amostras de sedimentos de praia, 14 amostras de folhas de feijão e 474 amostras de cabelo dos habitantes pela equipe do IEC.

O teor de Hg foi determinado por espectrometria de absorção atômica-vapor frio da marca HG-3500, *modelo K.K. SANSO S.S.*, segundo o método específico de Akagi & Nishimura (1990) e Akagi *et al.* (1995). As análises foram realizadas nos laboratórios do Instituto Evandro Chagas (IEC), sendo que as determinações em cabelo foram feitas diretamente pelos técnicos do IEC.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos (Tabela 1 e Figura 3) mostram que os teores de mercúrio em sedimentos variam de 2,95 a 16,33 mg.kg^{-1}, sendo mais altos em Sena Madureira (16,33 mg.kg^{-1}). Ao longo do Rio Acre os teores de mercúrio em sedimentos aumentam rio abaixo, com máximo em Xapuri (13,33 mg.kg^{-1}). Assim que os valores médios mais altos foram encontrados em Porto Acre, Sena Madureira e Manuel Urbano e Xapuri, que estão na mesma ordem de grandeza. Com exceção de Xapuri os valores de Hg aumentam rio Acre abaixo. Estes valores, no entanto são inferiores àqueles encontrados por Silva *et al.* (2000) em média de 27,0 mg.kg^{-1} para os rios Acre e Purus. Porto Acre, Sena Madureira e Manuel Urbano com seus teores elevados definem uma micro-região do médio curso da bacia do rio Purus.

Os valores de mercúrio nas folhas de feijão estão muito abaixo daqueles dos sedimentos (1,5 a 1,8 mg.kg^{-1}), e a variação de seus valores não apresenta qualquer relação com os sedimentos (Tabela 1).

Os teores médios de Hg em cabelo humano (1880 a 14040 mg.kg^{-1}) da mesma forma que os dos sedimentos, são mais elevados em Sena Madureira (7150 mg.kg^{-1}) e Manuel Urbano (14040 mg.kg^{-1}). Esses valores em Sena Madureira e Manuel Urbano indicariam possível contaminação, se tomados como referência os valores da OMS (6000 mg.kg^{-1}). Por outro lado os valores de mercúrio medidos em cabelo da população ao longo do rio Acre

praticamente não variam, e são da ordem de 2000 mg.kg^{-1} com exceção de Assis Brasil com 4500 mg.kg^{-1}, ou seja bem abaixo do valor de tolerância da OMS. Esses dados confirmam aqueles observados nos sedimentos, indicando a micro-região Sena Madureira e Manuel Urbano como área anômala em mercúrio, embora desprovida de atividade antropogênica com uso deste metal e ao mesmo tempo confirma o vale do rio Acre como área com níveis bem abaixo dos índices indicadores de contaminação. Valores de mercúrio elevados em cabelo humano (4330 mg.Kg^{-1}) em área também sem influência garimpeira ou de outra fonte de contaminação mercurial foram apresentados por Santos *et. al* (2000) em Santa'ana de Ituqui no estado do Pará.

No estado do Acre na região de influência da bacia hidrográfica de Juruá (Figura 1), Rego *et. al* (2003), destacam médias de mercúrio em sedimentos praianos com 19,57mg.kg^{-1}, folha de feijão 12,7mg.kg^{-1}, sementes de feijão 2,83 mg.kg^{-1} e cabelo humano 3992,5 mg.kg^{-1} ainda mais baixos do que nos rios Acre. Esses dados não indicam contaminação antropogênica.

Brabo *et. al.* 2003, em pesquisas relacionadas ao mercúrio na biota e material geológico no estado do Acre, encontraram valores médios de mercúrio nos horizontes superiores do solo em torno 0,077 mg.g^{-1}, enquanto nos horizontes inferiores (50-60 cm de profundidade) 0,177 mg.g^{-1}. Seus nódulos ferruginosos apresentaram 0,190 mg.g^{-1}. Já os fragmentos de material ósseo fossilífero atingiram 0,379 mg.g^{-1}. Nos peixes os níveis de mercúrio encontrados foram altos com média de 1,287 mg.g^{-1} nas espécies carnívoras. Segundo estes autores, estes níveis indicam uma possível bioacumulação de mercúrio principalmente nos peixes carnívoros. Esta última fonte, que faz parte da cadeia alimentar, poderia ser em parte a fonte das acumulações de mercúrio humano, como indicado pelos cabelos de humanos na região de Sena Madureira, Manuel Urbano e Porto Acre. Embora esses valores elevados nos peixes carnívoros possam explicar os conteúdos encontrados nos cabelos humanos nesta região, fica aberta a questão da origem dos conteúdos deste elemento nestes peixes.

CONCLUSÃO

Os teores de mercúrio encontrados em sedimentos de praia e folhas de feijão dos rios Acre, Purus e Iaco, mostram que a sua contribuição é bastante pequena, o que contrasta com os valores altos de mercúrio encontrados no cabelo de humano da micro-região Sena Madureira-Manuel Urbano-Porto Acre.

Tendo em vista que a população ribeirinha da região tem em sua dieta também peixes carnívoros que apresentam teores elevados de mercúrio (1,287 mg.g^{1}) (Silva *et al.* 2000), estes poderiam constituir na fonte dos teores elevados encontrados em cabelo humano, já que o estado do Acre não apresenta atividades antropogênicas que pudessem explicar essa elevada concentração de mercúrio.

A dieta alimentar vegetariana teria contribuição muito pequena e desta forma os solos/sedimentos não estariam sendo a fonte do mercúrio. Resta, no entanto investigar como os peixes carnívoros se enriquecem em Hg, e por que especificamente na microrregião Sena Madureira-Manuel Urbano-Porto Acre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto SelenMerAs (Processo 476.874/2001-7).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKAGI, H.M.Y.; KASHIMA, Y.; GUIMARÃES, J.R.D.; OLIVEIRA, R.B.; HARAGUSHI, K.; PFIEFFER, W.C.: TAKIZAWA, Y. & KATO, H. 1995. Human exposure to Mercury Due Gold Mining in the Tapajós River Basin, Amazon, Brazil: Speciation of Mercury in Human Hair, Blood and Urine. *Water, Air and Soil Poll.*, 80:85-94.

AKAGI, H. & NISHIMURA, H. 1990. Speciation of mercury in the environmental. In: SUZUKI, T.; IMURA, N.; CLARKSON, T.W. (eds.). *Advances in mercury toxicology*. New York, Prenum Press, 53-76p.

BRABO, E.S.; ANGÉLICA, R.S.; SILVA, A.P.; FAIAL, K.R.F. MASCARENHAS, A.F.S.; SANTOS, E.C.O.; JESUS, I.M. & LOUREIRO, E.C.B. 2003. Assessment of *Mercury Levels in Soils, Waters, Bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon*. Author's Proof.

REGO, J.A.R.; COSTA. M.L. & BRABO, E.B. 2003. O mercúrio em praias cultivadas dos rios Envira, Tarauacá e Juruá no Estado do Acre. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 9. Belém, *Resumos expandidos*.

SANTOS, E.C.O.; JESUS, I.M.; CÂMARA, V.M.; LOUREIRO, E.C.B.; MASCARENHAS, A.F.S.; FAIAL, K.F.; SILVA, A.P.; SILVA, R.U.; LUIZ, R.R. & HIGUCHI, H. 2002. Exposure to Mercury in the Urban Population of Rio Branco City, State of Acre, Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 69:314-319.

SILVA, A.P.; SANTOS, E.O.; BRABO, E.S.; CÂMARA, V.M.; MASCARENHAS, A.F.S.; JESUS, I.M. FAIAL, K.F. & LOUREIRO, E.C.B. 2000. Contribuição ao estudo da poluição por mercúrio no Estado do Acre, Brasil. *Rev. Saúde e Ambiente*, 3 (1/2): 34-42.

Tabela 1. Média dos teores de mercúrio em sedimento, feijão e cabelo humano junto às cidades do estado do Acre. Análise de cabelo humano realizado pelo IEC–Belém.

Rios	Cidades	Materiais (mg/kg)		
		sedimento	Folha de feijão	Cabelo humano
Acre	Assis Brasil	2,95	-	4500
	Brasiléia	4,52	18,00	1880
	Xapuri	13,33	8,40	2050
	Rio Branco	9,36	8,00	2418*
	Porto Acre	12,15	1,50	2330
Iaco e Caeté	Sena Madureira	16,33	3,75	7150
Purus	Manuel Urbano	13,00	7,75	14040

* Santos *et al.* (2002)

* Fonte: Santos, *et.al* 2002

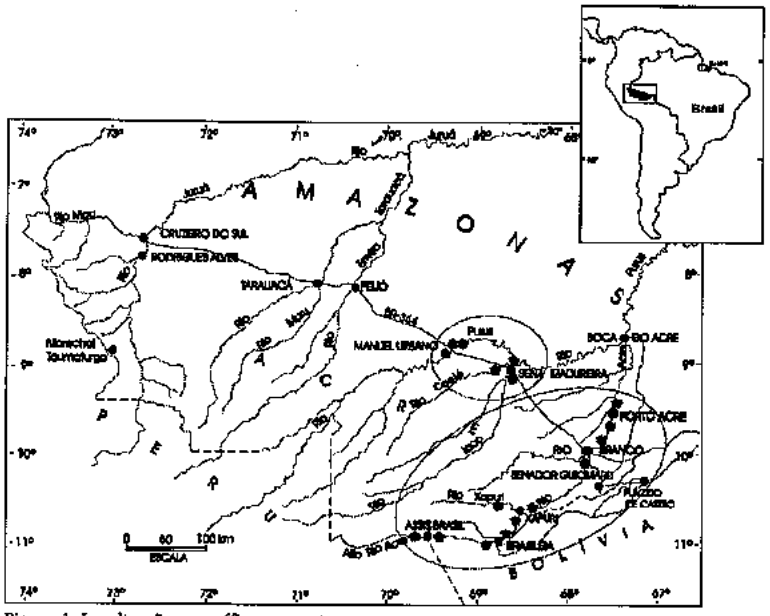


Figura 1. Localização geográfica e amostragem.



Figura 2. Cultivo de feijão às margens do rio Iaco à juzante de Sena Madureira-AC.

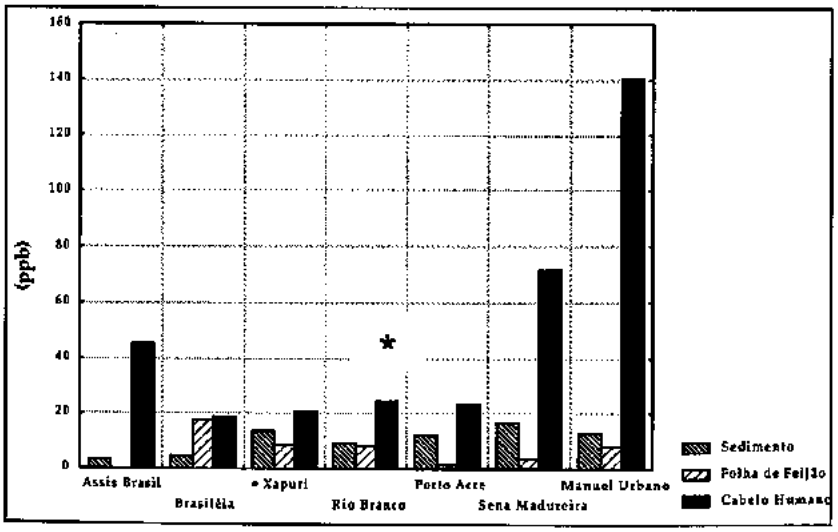


Figura 3. Concentração média de Hg em sedimento, folha de feijão e cabelo humano na área estudada.

ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (PD, PT E RH): AÇÃO ANTRÓPICA DOS CATALISADORES DE AUTOMÓVEIS EM AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS NA RODOVIA DOS BANDEIRANTES NO ESTADO DE SÃO PAULO

Morcelli, C.P.R.[1]; Figueiredo, A.M.[1]; Sarkis, J.E.[1]; Kakazu, M.[1]; Enzweiler, J.[2]; Sígolo, J.B.[3]

[1] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP). grafigue@curiango.ipen.br; [2] Instituto de Geociências, Universidade de Campinas (UNICAMP). Caixa Postal 6152, 13083-970, Campinas-SP; [3] Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP). São Paulo-SP.

ABSTRACT

The platinum group elements Pt, Pd and Rh were analyzed in soil samples exposed to high traffic density, besides Bandeirantes Road, São Paulo, by using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with NiS fire assay collection and Te coprecipitation, in order to verify the anthropic impact of abrasion and deterioration of automotive catalytic converters. PGE concentrations obtained were 145, 32 and 120 times higher than the natural background values, for Pd, Pt and Rh respectively.

INTRODUÇÃO

O termo conversor catalítico designa genericamente um reator metálico, de aço inoxidável, instalado no sistema de escapamento. Os catalisadores apresentam como vantagem a conversão de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não-queimados (HC) e de óxidos de nitrogênio (NO_x) em compostos inofensivos, como NOx tratado e HC e CO em teores aceitáveis, sendo muito eficientes no controle da emissão de poluentes. Além dos compostos citados, também são lançados na atmosfera, pelos veículos, dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2) e água.

Na composição dos catalisadores são utilizados platina, ródio e paládio. Estudos recentes mostram que o fato de o paládio ser mais barato tem levado ao desenvolvimento e pesquisa de conversores catalíticos com menor teor de platina, com maior presença deste elemento na composição deste dispositivo e à base de Pd/Rh (Farrauto & Heck,1999). No Brasil, os catalisadores são à base de Pd e Rh, e têm sido utilizados comercialmente há pouco mais de 10 anos.

Como desvantagem, os conversores catalíticos disseminam no meio ambiente material particulado ou pó contendo Pt, Pd e/ou Rh, provocando o depósito destes elementos, principalmente nas adjacências das rodovias, na vegetação, no solo, em riachos e lençóis de água (Bareffot,1999), e até mesmo podem ser levados para outros locais, dependendo do sentido dos ventos. O material particulado tem origem a partir da abrasão e deterioração do próprio catalisador, que apresenta um determinado tempo de vida útil.

Os EGP são lançados no meio ambiente como material particulado em meio à fumaça, quimicamente na forma metálica ou de óxidos. A exposição do ser humano a estes elementos, de forma natural, é baixa. A principal forma de exposição ambiental é pela forma oral do pó, que contém quantidades muito baixas de EGP (traços). Por outro, lado a ingestão de partículas presentes na poeira representa uma exposição de menor importância (Gebel, 1996).

Metodologias analíticas têm sido desenvolvidas para a determinação de traços de EGP em amostras ambientais e clínicas. Existem muitos trabalhos sobre a ação da platina no meio ambiente, porém pouco se sabe sobre ródio e paládio. Na Europa, estudos sistemáticos sobre a contaminação do meio ambiente por EGP provenientes dos catalisadores automotivos têm sido realizados, principalmente em solos adjacentes às rodovias (Heinrich *et al.*, 1996; Zereini *et al.*, 1998; Farago *et al.*, 1998).

No presente trabalho, são apresentados os primeiros resultados obtidos em solos vizinhos à rodovia dos Bandeirantes, em São Paulo, e são os primeiros dados referentes à presença dos EGP Pt, Pd e Rh, provindos da ação antrópica dos catalisadores automotivos no Brasil.

AMOSTRAGEM

A amostragem foi realizada na rodovia dos Bandeirantes (SP), no trecho de maior densidade de tráfego, entre as cidades de São Paulo e Jundiaí. A escolha dessa rodovia para a realização deste trabalho, se deu pelo grande tráfego diário de veículos, estimado em 30.000 veículos/dia.

Nesta primeira etapa do trabalho, são apresentados os dados referentes às amostras coletadas no Km 31 da rodovia. A distância da pista até o local onde se iniciou a amostragem foi de 40 cm, sendo os demais pontos de coleta a cada 1m na horizontal até 5m e a cada 1m na vertical por 4m, resultando numa área de estudo de 20m². Foram coletadas 30 amostras e preparadas seis subamostras. O solo coletado pode ser classificado como aterro de beira de estrada, latossolo amarelo, sendo a litogeoquímica de sedimento da bacia do Paraná.

Foi levado em consideração que, para esta área, o vento característico pós-frontal era no sentido sudeste, e a melhor localização de medidas no lado oeste, que favoreceu a coleta ser realizada no canteiro central da rodovia.

A amostra de solo foi coletada com um tubo de PVC de 4mm de espessura e 2,5 polegadas de diâmetro, sendo utilizado um tubo

para cada ponto amostrado. Para evitar contaminação, foi analisada a fração superficial do solo (5cm).

Cada amostra coletada foi transferida para um saco de polietileno, identificada e armazenada em pote de isopor, em baixa temperatura, para transporte até o laboratório.

As amostras de solo foram calcinadas, para eliminação da parte orgânica, a 200°C por 2h e a 650°C por 4h, para realização da fusão coletora com sulfeto de níquel.

PARTE EXPERIMENTAL

Os botões de sulfeto de níquel (NiS) foram preparados a partir da mistura de 15g de amostra pulverizada, com 1g de Ni em pó (INCO Metals), 0,75g de enxofre purificado (Merck) e fundentes consistindo de 10g de Na_2CO_3 (Merck) e 20g de $Na_2B_4O_7$ (Merck). A mistura foi transferida para um cadinho de argila refratário e realizada a fusão a 950°C, por 30 minutos, e por mais a 30 minutos a 1050°C. Após resfriar à temperatura ambiente, o cadinho foi quebrado e o botão de NiS retirado e pesado.

O botão de NiS macerado, após repesagem, foi transferido para um pote de teflon, em que foram adicionados 20mL de HCl suprapur e levado à chapa de aquecimento a 150°C. Após a dissolução do botão, a coprecipitação com telúrio foi realizada pela adição de 1000 mg mL^{-1} de Te e $SnCl_2$ 1M. O precipitado de telúrio foi dissolvido e as soluções preparadas foram medidas no Espectrômetro HR-ICP-MS, Element, Finnigan MAT no Laboratório de Caracterização Isotópica do IPEN-CNEN/SP. Os isótopos analisados foram: ^{103}Rh, ^{105}Pd, ^{106}Pd, ^{194}Pt, ^{195}Pt. Foi realizada a correção de interferentes para ^{103}Rh ($^{63}Cu^{40}Ar^+$), ^{105}Pd ($^{65}Cu^{40}Ar^+$) e ^{195}Pt ($^{179}Hf^{16}O$). Os limites de detecção (3s) obtidos para as condições analíticas empregadas foram de 0,14 ng g^{-1} para o Pd, 0,1 ng g^{-1} para Pt e 0,02 ng g^{-1} para Rh.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 1. Nesta Figura, para efeito de comparação, foram colocados também os valores médios da abundância crustal dos EGP Pt, Pd e Rh. Os elementos Pd, Pt e Rh apresentaram valores acima da abundância crustal. Segundo Zereini *et al*, 2001, a abundância crustal é de 0,4 ng g^{-1}, 0,4 ng g^{-1} e 0,06 ng g^{-1}, respectivamente, para Pd, Pt e Rh.

Na Figura 1, podemos observar o comportamento dos elementos paládio, platina e ródio em relação à distância da cabeceira da pista. A maior concentração dos elementos estudados foi observada a 40 cm da pista, obtendo-se uma concentração praticamente constante a 1m, 2m e 3m da pista. Esses resultados demonstram que os EGP tendem a se depositar mais próximo à cabeceira da pista. Para o elemento Pd, os teores encontrados variam de 58 a 7 ng g^{-1}, para a Pt de 13 a 3,4 ng g^{-1} e para o Rh 7,2 a 3,8 ng g^{-1}.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram a presença dos elementos Pd, Pt e Rh em teores superiores ao da abundância crustal para os pontos amostrados na rodovia dos Bandeirantes (SP). As maiores concentrações foram obtidas próximo à cabeceira da pista, sendo que a partir de 1m de distância da pista os valores encontrados para os referidos EGP caem drasticamente, o que evidencia a ação antrópica dos catalisadores de automóveis. Um menor teor de Pt é justificável, já que os catalisadores automotivos no Brasil possuem Pd/Rh e os teores de Pt encontrados podem ser atribuídos ao desgaste dos catalisadores automotivos de veículos importados.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Maria de Fátima Andrade, do Instituto de Geofísica da USP, pelas informações sobre a direção dos ventos na rodovia dos Bandeirantes.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, processo nº 00/02118-9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAREFOOT, R.R. 1999. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends Anal. Chem.*, 18(11):702-7.

FARAGO, M.E.; KAVANAGH, P.; BLANKS, R.; KELLY, J.; KAZANTZIZ, G.; THORNTON, I.; SIMPSON, P.R.; COOK, J.J.; DELVES, H.T. & HALL, G.E.M. 1998. Platinum concentrations in urban dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom. *Analyst*, 123(3):451-454.

FARRAUTO, H.W. & HECK, M.R. 1999. Catalytic Converters state of art and perspectives. *Catalysis Today*, 51:351-360.

GEBEL, T. 1996. Toxicology of platinum, palladium, rhodium, and their compounds In: ZEREINI, F. & ALT, F. (Eds.). *Antropogenic Platinum-Group Element emissions their impact on man and environment*. Ed. Springer., p. 245-255.

ZEREINI,F.; DIRKSEN, F.; SKERSTUPP, B. & URBAN, H. (1998) Platinum Group Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *J. Geochem. Explor.*, 64:307-314.

ZEREINI, F.; SKERSTUPP, B.; RANKENBURG, K.; DIRKSEN, F.; BEYER, J.M.; CLAUS, T. & URBAN, H. 2001. Anthropogenic Emission of Platinu-group elements into the environment – concentration, distribution and geochemical behaviour in soils. *J. Soils & Sediments*, 1(1):44-49.

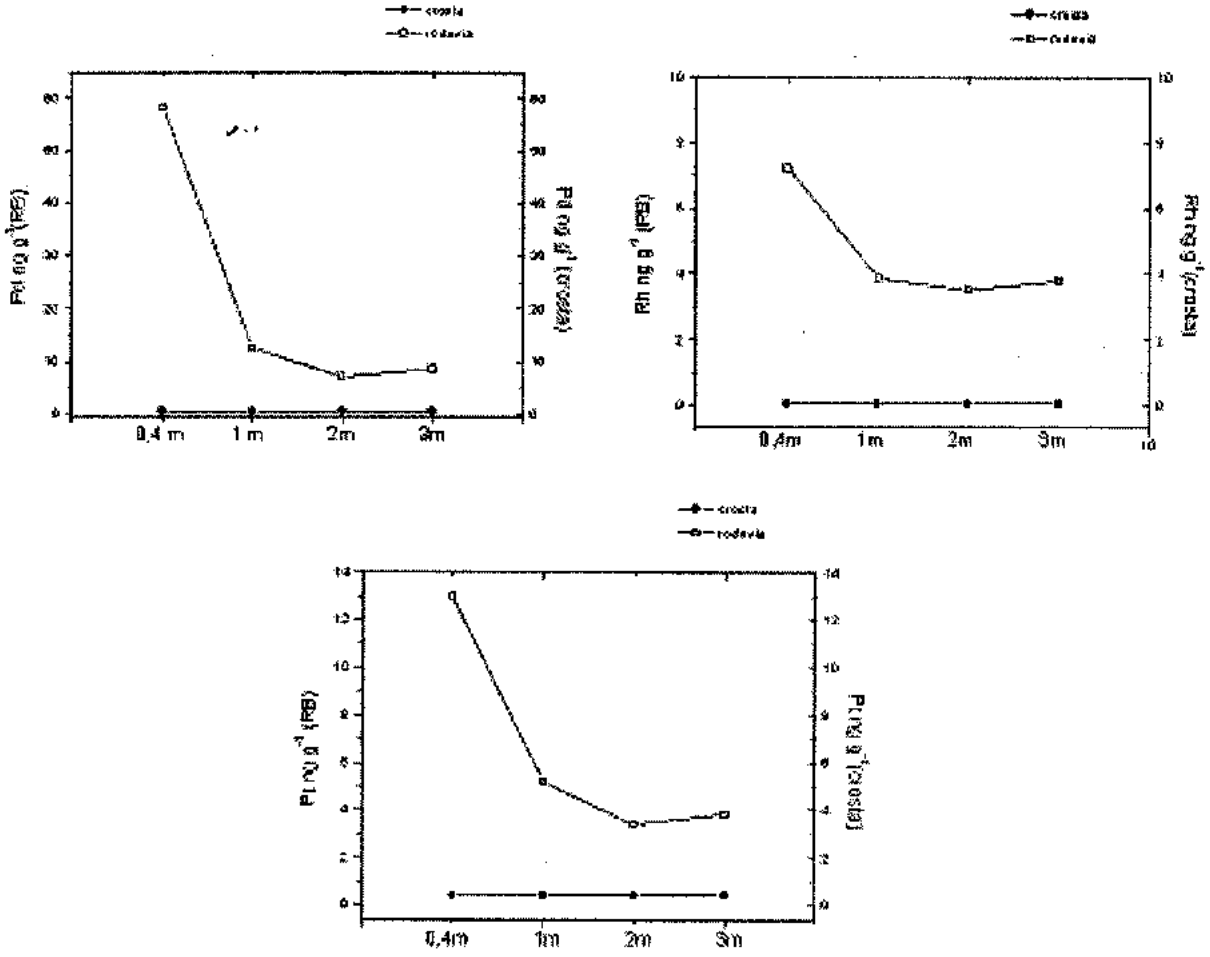


Figura 1. Distribuição de Pd, Rh e Pt com relação à distância da cabeceira da pista.

TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO CICLO SOLO-VEGETAL-HOMEM NA REGIÃO DE CAXUANÃ-PA

Carmo, M.S.[1,5]; Costa, M.L. [1,2]; Kern, D.C. [3]; Santos, E.O.[4]; Jesus, I.M. [4]; Brabo, E.S.[4]; Silveira, I.M.[3] & Sá, G.C.[4]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GG/UFPA). marcileia@ufpa.br; [2]Pesquisador, Bolsista (PQ/CNPq). mlc@ufpa.br; [3]Depto. de Ecologia (MPEG). kern@museu-goeldi.br; [4]Instituto Evandro Chagas (IEC). edbrabo@bol.com.br; [5]Bolsista (PG/CNPq)

ABSTRACT

The National Forest of Caxiuanã (Flona-Caxiuanã) located in the western portion of the state of Pará is an area it doesn't subject to anthropics impacts. However, in this area researches were accomplished in soils archeological black earth (ABE) and hair of riverine, detecting concentrations of Hg in soil with average of 0.148 mg/g and in hair in the strip of 7 to 12 mg/g to> 42 mg/g, values those considered high for WHO (until 6 mg/g of Hg in hair). With base in that is of great importance a study involving the soil, hair and vegetable (cassava). The cassava is consumed in several ways (flour, *tucupi*, *beiju* etc.) by the riverine, besides with the fish. This cycle soil-vegetable-man is still not an food chain evaluated of the point of view biogeochemistry. The aim of this paper is to verify the transfer of elements in the relationship soil-vegetable-man with that to detect a possible impact to the human health and to evaluate reference values.

INTRODUÇÃO

A região de Caxiuanã situada na porção ocidental do estado do Pará nos municípios de Portel e Melgaço, à oeste de Belém, de clima tropical quente e úmido com temperatura média de 26°C, possui uma baixa densidade populacional representada por caboclos, resultantes da miscigenação de índios e europeus (Lisboa & Silva, 2001).

A região de Caxiuanã apresenta solos tipo Terra Preta, mais conhecidos como Terra Preta Arqueológica (TPA), que contém fragmentos cerâmicos e artefatos líticos, são ricos em matéria orgânica e possuem elementos como Ca, Mg, Mn, P, Zn e C, tornando esses solos bastante férteis (Kern, 1988; Kern & Kämpf, 1989; Kern, 1996). Essas áreas de solos férteis com TPA fazem com que a população, a exemplo de Caxiuanã, utilize-as para agricultura de subsistência, cultivando principalmente a mandioca (*Manihot esculenta Crantz*). A mandioca da família das *Euphorbiaceae*, nativa do continente americano, é uma das principais espécies alimentares do trópico úmido, superada apenas pelo arroz (Oryza sativa), com grande capacidade de produção de carboidratos (farinha), (Camarão *et al.*, 1993).

Durante a produção de farinha em Caxiuanã, a parte que não é consumida (resíduos) é descartada no local, assim como, o suco que é extraído da mandioca, o chamado tucupi, é utilizado como defensivo agrícola freqüentemente para eliminar formigas (Lisboa & Silva, 2001). Esses referidos resíduos apresentam importante contribuição no aumento dos teores de alguns elementos químicos na TPA e conseqüentemente para a fertilidade do solo. A absorção de metais pelos vegetais, a partir do solo, se faz preferencialmente através das raízes ou através das partes verdes do vegetal. Assim, como conseqüência do processo de absorção de elementos no sistema solo-vegetal, está o fato de que alguns constituem indiretamente, fontes de risco para a saúde humana, pois o homem que utiliza vegetais e animais como alimentos absorverá também elementos indesejáveis. Através da análise do solo (TPA), de cabelo de ribeirinhos e do alimento consumido por estes pode-se verificar a relação solo-vegetal-homem, referente aos elementos Se, Hg, As, U, Pb e Cd. Com esses dados pretende-se tambgém avaliar possível impacto à saúde humana e avaliar valores de referência.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de solo do horizonte A_1 em sítios arqueológicos em Caxiuanã, através de perfis de solos de TPA com e sem roçado (mandioca), amostras de vegetal (raiz e folhas de mandioca) e amostras de cabelo de ribeirinhos, retirando este da região occipital com uma distância entre 0-10mm do couro.

As amostras foram submetidas à secagem, em temperatura ambiente, moídas e pulverizadas para posterior análises químicas. A análise mineralógica está sendo realizada por DRX. A quantificação dos elementos Se, As e Hg é através da Espectrometria de Absorção Atômica (EAA-GH e EAA-VF), e os outros elementos maiores Fe, Si, Al, Ca, Mg, Na, K,Ti, U, Pb, Cd, P, B, C, Co, Cl, Ba, Cu, F, Ga, Mn, Nb, Sc, Sr, V, Y, Zn e Zr, por ICP e Absorção Atômica. Análise de C, P, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Al^{3+}, $H^{+}+Al^{3+}$ para fertilidade do solo é determinada segundo Embrapa (1999). Os laboratórios utilizados para as análises químicas são: Laboratório do Centro de Geociências da UFPA (CG-UFPA), Laboratório de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas (IEC), para as determinações de Se, Hg e As, e laboratórios comerciais para análises dos outros metais.

RESULTADOS PRELIMINARES

Vários trabalhos já foram realizados objetivando verificar a absorção de Hg pelo homem ribeirinho na região amazônica, através do consumo de peixe, destacam-se: Brabo *et al.* (1999); Boischio *et al.* (2000); Maurice-Bourgoin *et al.* (2000); Pinheiro *et al.* (2000) e Santos *et al.* (2000). Entretanto, o consumo de farinha pelos ribeirinhos é bastante alto, inclusive consomem juntamente com peixe, e esta cadeia alimentar ainda não foi avaliada.

Kern (1996) realizou análises químicas nas TPA's de Caxiuanã envolvendo a determinação dos elementos Se, Hg, As, Pb e Cd entre outros, observando que o Se e U apresentou valores abaixo do limite de detecção, e o teor de Hg, no horizonte A_1, variou de 78 ppb a 260 ppb com tendência a aumentar com a profundidade, também verificado para o As. Entretanto, o As está mais concentrado na área adjacente, ou seja, no latossolo.

Alguns valores de Hg, no horizonte A_1, ficaram acima da média mundial em solo que é 100 ppb Hg e dentro da faixa encontrada na Bacia do Tapajós (90-210 ppb), entretanto nesta bacia já ocorreu atividade garimpeira de ouro (Roulet *et al.*, 1998).

Quanto à mandioca, ela pode ser classificada, segundo Camarão *et al.* (1993) como brava ou venenosa, para uso industrial (>20 mg de HCN/kg de polpa fresca) e mansa, para uso culinário (<10 mg de HCN/kg de polpa fresca), visto que a dose letal de HCN, para uma pessoa de 50 kg, é de 50/ 60 mg.

Segundo USDA (United States Department of Agriculture) a mandioca crua possui 160 mg/kg de Ca, 210 mg/kg de Mg, 270 mg/kg de P, 2710 mg/kg de K, 140 mg/kg de Na e 0,01mg/g de Se, mostrando assim a maior concentração de K. Não se tem conhecimento na literatura de concentrações de metais pesados como Hg, As, Cd, Pb e U em mandioca.

Em 1999 foi realizado pelo Instituto Evandro Chagas (IEC), um estudo sobre o teor de mercúrio, em amostra de cabelo, em três comunidades (comunidade Pedreira, Laranjal e Caxiuanã) na região de Caxiuanã. Na comunidade Pedreira, população total de 53 pessoas, 18 pessoas apresentaram até 6 mg/g de Hg considerado pela OMS como o Limite de Tolerância Biológico-LTB, e os demais (35 pessoas), ficaram acima de 6 mg/g Hg (Figura 1a). Na comunidade Laranjal, com uma população de 57 pessoas, 28 apresentaram até 6 mg/g de Hg e 29 pessoas estavam com teor acima deste valor (Figura 1b). Na comunidade

Caxiuanã, população de 107 pessoas, 37 apresentaram até 6 mg/g de Hg e os demais (70 pessoas), correspondendo a 65% da população, apresentaram > 6 mg/g de Hg (figura 1c). Através deste estudo verificou-se que a faixa etária de 0 a 19 anos apresentou teores de mercúrio mais elevados. Na comunidade de Pedreira, 1 pessoa apresentou teor de Hg acima de 42 mg/g. E nas comunidades de Laranjal (apenas 2 pessoas) e Caxiuanã (apenas 1 pessoa), apresentaram respectivamente na faixa de 18 a 24 mg/g e > 42 mg/g de Hg. Ou seja, embora não haja fonte de contaminação mercurial, a população tende a acumular Hg em níveis acima do valor de referência da OMS, provavelmente por que os solos naturalmente contêm teores mais elevados do que o *background* mundial ou através da dieta alimentar.

Para comparação, a tabela 1 mostra alguns valores de Hg, As, Se, U, Cd e Pb em vegetal, cabelo, solo não contaminado por atividade antrópica industrial e valores desses metais na crosta continental superior.

Esses dados preliminares mostram que é necessário estudar em detalhe a relação solo-vegetal-homem, mesmo em áreas não degradadas. Para tal propõem-se essa pesquisa em Caxiuanã, por estar não impactada.

CONCLUSÕES

Os valores encontrados de Hg em solo de TPA (0,148 ppm) e em cabelo de ribeirinhos (faixa de 7 a 12 mg/g até > 42 mg/g), são altos quando comparados com os valroes de referência da OMS, embora a área não esteja impactada antropicamente. Portanto, é de grande importância um estudo envolvendo os solos, a dieta alimentar (mandioca) e o homem (via cabelo) para avaliar a inter-relação entre estes materiais e seu impacto na saúde humana.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro através do projeto SelenMerAs- "Geoquímica do Selênio, Mercúrio, Arsênio e outros metais (Cd, Pb, U) de Impacto Ambiental em Sedimentos Quaternários da Amazônia Brasileira" Proc. 476.874/01-7 (NV).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOISCHIO, A.A.P.; CERNICHIARI, E. & HENSHEL, D. 2000. Segmental hair mercury evalution of a single family along the upper madeira basin, Brazilian Amazon. *Cad. Saúde Pública*, 16 (3): 681-686.

BRABO, E.S.; SANTOS, E.O.; JESUS, I.M.; MASCARENHAS, A.F. & FAIAL, K.F. 1999. Níveis de mercúrio em peixes consumidos pela comunidade indígena de Sai Cinza na Reserva Munduruku, município de Jacareacanga, Estado do Pará, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, 15(2): 325-331.

CAMARÃO, A.P.; BATISTA, H.A.M.; TOURENÇO Jr., J.B.; CARDOSO, E.M.R. 1993. *Utilização da mandioca na alimentação de ruminantes na Amazônia*. Belém, Embrapa-CPATU, 40p. (Documentos, 73)

EMBRAPA. 1999. *Manual de Análises químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*. Brasília, Embrapa Solos. 370p.

KERN, D.C. 1988. Caracterização Pedológica de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná-PA. Porto Alegre, UFRGS/Departamento de Solos, 231p. Tese de Mestrado.

KERN, D.C. 1996. Geoquímica e Pedogeoquímica em Sítios Arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel-PA). UFPA, Centro de Geociências. Tese de Doutorado, 124p.

KERN, D.C & KÄMPF. 1989. O efeito de antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná-PA. *Rev. Bras. Ci. Solo. Campinas*, 13: 219-225.

LISBOA, P.L.B. & SILVA, H.P. 2001. *Caxiuanã: desenvolvimento e preservação*. Ciência Hoje, 172 (29): 48-50. Ecologia.

MAURICE-BOURGOIN, L.; QUIROGA, I.; CHINCHEROS, J. & COURAU, P. 2000. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira river and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *The Sci. of the Environ.*, 260: 73-86.

PINHEIRO, M. C. N.; GUIMARÃES, G. A.; NAKANISHI, J.; OIKAWA, T.; VIEIRA, J. L.; QUARESMA, M.; CARDOSO, B. & AMORAS, W. 2000. Avaliação da contaminação mercurial mediante análise do teor de Hg total em amostras de cabelo em comunidades ribeirinhas do Tapajós, Pará, Brasil. *Rev. Soc. Bras. Medicina Tropical*, 33(2): 181-184.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHÉAULT, I.; FARELLA, N.; SILVA, E.J.; DEZENCOURT, J.; SOUSA PASSOS, C.J.; SANTOS SOARES, G.; GUIMARÃES, J.R.D.; MERGLER, D.; AMORIM, M. 1998. The geochemisrty of mercury in central amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós river valley, Pará state, Brazil. *Sci. Environ.*, 223: 1-24.

SANTOS, L.S.N.; MÜLLER, R.C.S.; SARKIS, J.E.S.; ALVES, C.N.; BRABO, E.S.; SANTOS, E.O.; BENTES, M.H.S. 2000. Evalution of total mercury concentrations in fish consumed in the municipality of Itaituba, Tapajós River Basin, Pará, Brazil. Sci. Environ., 261: 1-8.

Tabela 1. Concentrações de metais (ppm) em diferentes materiais.

Elemento	Crosta Superior[1]	Vegetal	Cabelo humano[4]	Solo não contaminado	Solo TPA (horizonte A)[6]
Hg	0,056	-	0,3- 12,2	0,02-0,625[3]	0,116- 0,148
As	2,0	0,01- 5[2]	0,03- 25	1- 40[2]	1 – 2
Se	0,083	<0,1[5]	0,002- 6,6	-	< LD
U	2,5	-	-	-	< LD
Cd	0,102	-	0,04- 5,3	-	1 – 1,5
Pb	17	-	0,004- 9,5	-	19 - 26

1- Wedepohl (1995); 2- Mandal & Suzuki (2002); 3- Environmental Health Criteria (EHC). 58 (1986)- Mercury; 4- Pozebon *et al.* (1999); 5- EHC.86 (1989)- Selenium; 6- Kern (1996).

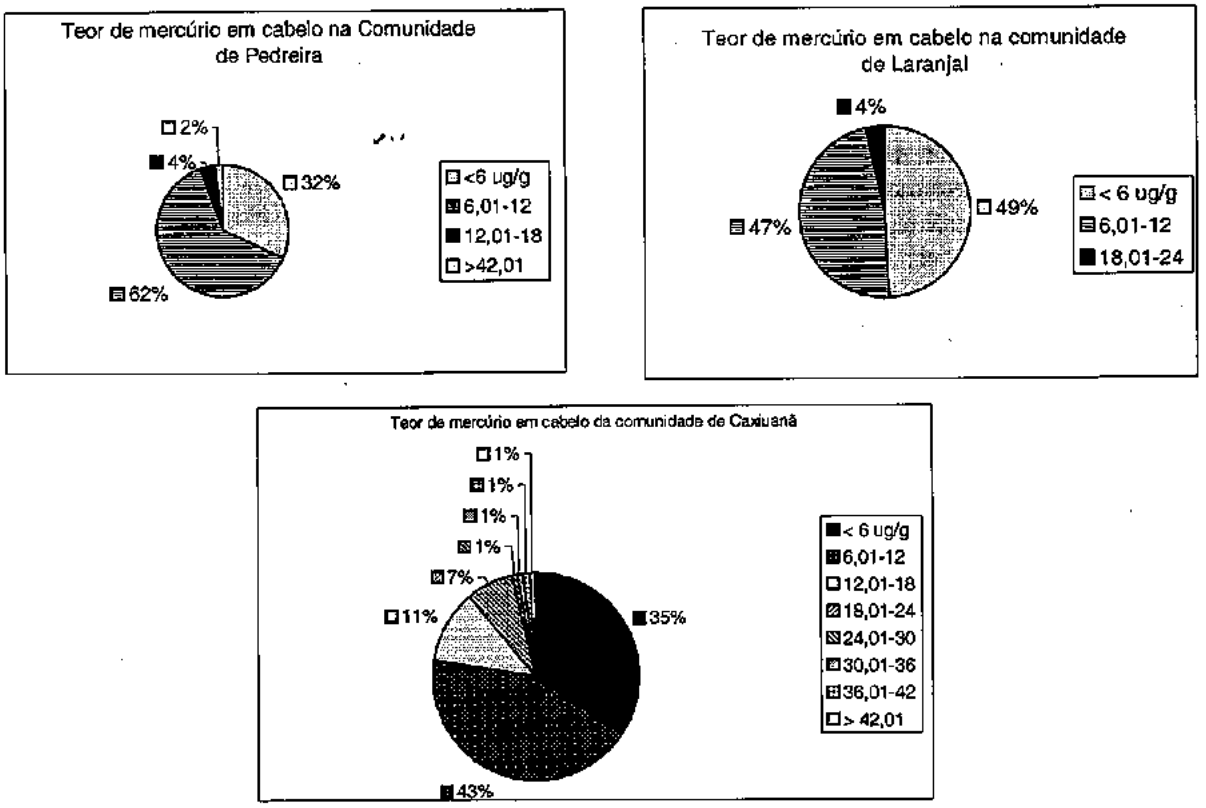


Figura 1. Concentrações de mercúrio em cabelo humano da região de Caxiuanã nas comunidades: a) Pedreira b) Laranjal c) Caxiuanã.

DETERMINAÇÃO DA FONTE DA CONTAMINAÇÃO DO ARROIO PEÃO, RS

Ronchi, L.H.[1]; Caron, R.[1]; Araújo, J.C.[1] & Carvalho, D.B.[1]

[1]Programa de Pós-Graduação em Geologia (UNISINOS). São Leopoldo-RS. ronchi@euler.unisinos.br

ABSTRACT

At the Peão creek (Rio Grande do Sul state, Brazil) there are several contaminants sources, as industries and domestic sewers. A seasonal water sampling was carried out during a year, as well as a stream sediment sampling at four strategically chosen points. These samples were analyzed for physical and chemical variables and metals. It was determined that the main environmental problem detected at the Peão creek basin is the sewage from domestic establishments instead of industrial sources.

INTRODUÇÃO

O rio dos Sinos faz parte de um sistema hidrográfico maior, incluindo os rios Jacuí e Guaíba, na região metropolitana de Porto Alegre (RS). Devido à grande concentração populacional e industrial nesta bacia hidrográfica, ele tem sido objeto de diversos trabalhos de pesquisa envolvendo qualidade de águas e metais pesados, geralmente de cunho regional. Face à importância dos problemas ambientais diretamente relacionados com o rio dos Sinos, normalmente, seus tributários menores têm sido relegados a um segundo plano. Porém, parte significativa do impacto ambiental é proveniente destes afluentes menores, como o arroio Peão, e seu estudo em detalhe, somado ao conseqüente impacto no rio principal, torna-se agora evidentemente necessário, como seqüência aos trabalhos regionais desenvolvidos até o momento. Esse arroio menor foi escolhido por estar no centro de uma discussão sobre qual a fonte maior de poluição no local: industrial ou relacionada ao esgoto cloacal doméstico?

MATERIAIS E MÉTODOS

O arroio Peão é interessante por irrigar uma área situada no limite dos municípios de São Leopoldo e Novo Hamburgo, cuja população está direta e ativamente interessada na qualidade e salubridade das suas águas. Quatro segmentos do arroio merecem atenção e tiveram sedimentos e águas coletados:

- ponto de referência (*background*) à montante, onde o nível de contaminação parece ser mínimo;
- amostragem depois do conjunto habitacional da COHAB;
- amostragem após o primeiro curtume;
- amostragem após o segundo curtume;
- amostragem no rio dos Sinos à montante da foz do arroio Peão;
- amostragem no rio dos Sinos à jusante da foz do arroio Peão.

Desta maneira, é possível obter um ponto de referência supostamente menos poluído, a influência do esgoto do conjunto habitacional da COHAB, dos dois curtumes no arroio Peão, e o impacto do arroio no Rio dos Sinos. A coleta de amostras de água em diversos recipientes apropriados de vidro e plástico e esterilizados foi feita de acordo com normas técnicas estabelecidas pelo laboratório responsável pelas análises, Geoquímica da UNISINOS, baseadas em APHA (1998).

As amostras de sedimentos secos e úmidos foram coletadas com pá de plástico e, posteriormente, colocadas em sacos plásticos. Foram posteriormente secas em estufa, quarteadas e submetidas a análises granulométricas, conteúdo em matéria orgânica, de composição mineralógica por raios X, em lupa binocular e de metais (Cr^{+III}, Cr^{+VI}, Ni, Pb, Al, Fe) por espectrometria de emissão (ICP/AES) no Laboratório de Geoquímica da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS (USEPA, 1992).

RESULTADOS

Geologicamente, em um âmbito regional, ocorrem diversas unidades litológicas, tais como as formações Sanga do Cabral, Botucatu e Serra Geral, além de depósitos sedimentares recentes. Porém, somente uma dessas pôde ser descrita durante os trabalhos de mapeamento em campo, no caso, os arenitos avermelhados e pelitos da primeira formação citada e caracterizada apenas a partir de solos. Essa unidade ocorre em cerca de 60% da área estudada, estando coberta em grande parte (aproximadamente 25%) por sedimentos recentes, originados por vezes da desagregação de rochas das formações supracitadas, bem como devido a deposição de materiais transportados pelos antigos canais ou em períodos de cheia do rio dos Sinos e seus tributários. As características litológicas da área de estudo contribuem potencialmente com os teores de ferro encontrados nas águas e sedimentos do arroio Peão.

Os resultados das análises de variáveis físico-químicas das amostras de água permitiram diagnosticar as atuais condições em que se encontra o arroio Peão como Classe 4, segundo os níveis estabelecidos pelo CONAMA (Figura 1). Verificou-se que no Ponto 2 onde se situa o local de lançamento do esgoto sanitário do conjunto habitacional COHAB, a quantidade de fosfato é maior que nos demais pontos, o OD diminui, seguido de um conseqüente aumento da DQO e DBO. Ao se afastar deste ponto, os valores de OD aumentam e o fosfato, a DQO e a DBO diminuem, evidenciando a influência negativa dos efluentes do esgoto não tratados no arroio. Quanto aos coliformes fecais, praticamente em todos os pontos de todas as amostragens os resultados ficaram muito acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA para a Classe 3 (Conama, 1986).

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

As amostragens de sedimentos recentes, em geral mostraram o mesmo comportamento, ou seja, menores valores no Ponto 1, seguindo de um aumento progressivo em relação aos demais pontos de amostragem (Figura 2). O Ponto 4, próximo ao curtume, foi o que apresentou maior índice de contaminação por metais comparado ao *background* local, pelo menos 23 vezes maior para o cromo, 5 vezes maior para o alumínio e 3 vezes maior para o ferro, sugerindo uma influência da contaminação com a presença do curtume, embora todos os elementos analisados e comparados com os critérios de aceitabilidade dos níveis de poluição do USEPA (1992) foram classificados como não poluídos em todos os pontos de coleta, exceto para Cr^{+VI} no Ponto 4, caracterizado como moderadamente poluído. Este fato conduz a uma maior preocupação com o tratamento e disposição final dos resíduos, que apesar dos procedimentos utilizados, ainda podem ser detectados na área através de metais pesados, o que sugere a possível existência de vazamentos ou infiltração destes líquidos por capilaridade em camadas mais profundas do solo e nas águas subterrâneas a partir das lagoas de tratamento de efluentes. Isto ocorre, muito provavelmente, devido à construção destas lagoas diretamente no solo natural, sem as técnicas adequadas de proteção do meio físico. Finalmente torna-se evidente que a contribuição dos efluentes de esgoto sem tratamento adequado provenientes do conjunto habitacional (COHAB) é mais danoso do que a poluição proveniente das indústrias locais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. 1995. *Standard methods for examination of water and wastewater.* 19 ed. American Public Health Association.

CONAMA 1986. *Resolução N.º 20/86.* Legislação Ambiental Federal.

USEPA 1992. *United States Environmental Protection Agency,* 40 CFR, Part 136.

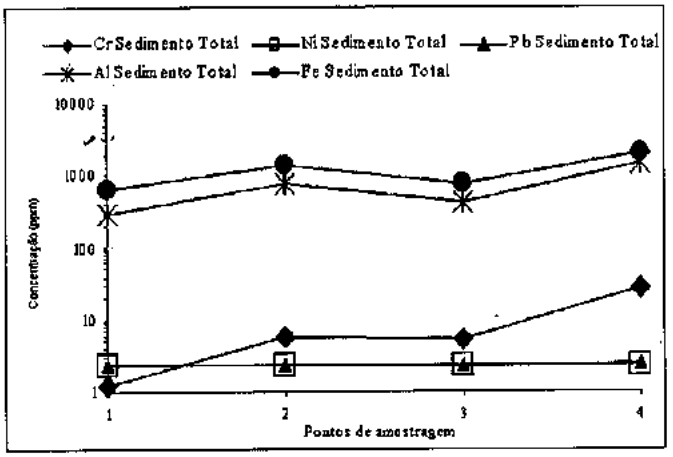


Figura 1. Relação entre os resultados de DBO e coliformes fecais, indicando que a maioria dos resultados apontam para classe 4 em todos os pontos amostrados. Note qua a DBO separa claramente os pontos em dois grupos: pontos 2, 3 e 4 após o esgoto com maior carga orgânica e 1 (background), 5, e 6 (rio dos Sinos com menor carga orgânica).

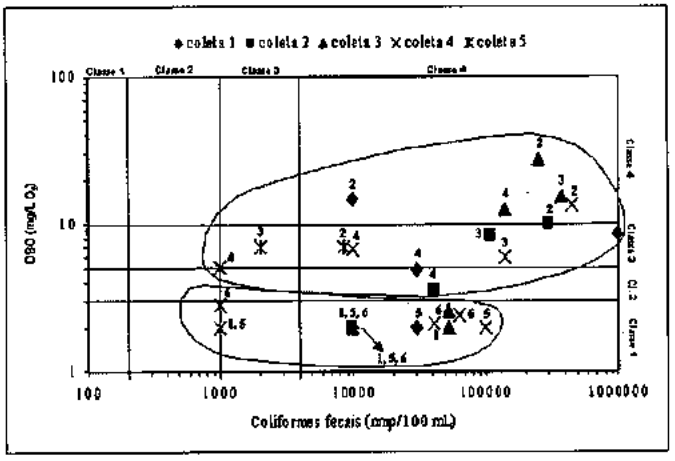


Figura 2. Resultados analíticos para metais em sedimentos nos quatro pontos do arroio Peão.

MODELAGEM DO FLUXO DE ÓXIDO NITROSO EM SOLOS DE FLORESTAS ÚMIDAS TROPICAIS

Oliveira, K.M.P.G.[1] & Maddock, J.E.L.[2]

[1]Departamento de Físico-Química, Universidade Federal Fluminense. kmpgo@predialnet.com.br
[2]Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. jmaddock@geoq.uff.br

ABSTRACT

Nitrous oxide is unreactive gas and atoxic gas for the man, but is important greenhouse gas. In the atmosphere, nitrous oxide absorbs infrared radiated from Earth's surface; in the stratosphere, he is oxidized to nitric oxide, a major sink for ozone.

Fluxes of nitrous oxide from tropical forest soils was measured by using a closed chamber technique and their concentrations in the soil by the apropriated probe. The variabily of the emissions and the concentrations of the gas was relationated with the water filled pore spaced and with the soil temperature.

INTRODUÇÃO

A partir dos anos 80, descobriu-se que a maior fonte natural de emissão do óxido nitroso (N_2O) é o solo de Florestas Úmidas Tropicais, e a partir desta época o interesse pelo conhecimento dos processos que controlam a emissão deste gás se intensificou. Pesquisas estão sendo desenvolvidas visando não só o conhecimento desta fonte, mas também as consequências que acarretam ao meio ambiente com a mudança do uso do solo

(Keller *et al.*, 1988 e Melillo *et al.*, 2001) (queimadas, conversão em solo agrícola ou pasto). A importância destes estudos é principalmente centralizada no fato de que o óxido nitroso tem o seu principal sumidouro a estratosfera onde ocorre a destruição da camada de ozônio, devido a sua participação como catalisador nesta reação. E que, apesar de ser atóxico e inofensivo ao homem, na concentração a qual ocorre na atmosfera, é um importante gás do efeito estufa por ter um alto poder radiativo e meia vida longa contribuindo fortemente para o aumento do aquecimento global. O presente trabalho visa correlacionar a temperatura do solo (Sierra, 2002) e a umidade do mesmo à emissão do gás, assim como estabelecer em qual profundidade do solo as atividades biogênicas prevalecem para formação do gás.

RELATO DO TRABALHO

Durante todo o ano de 2002, mediu-se semanalmente a emissão do óxido nitroso na Reserva Biológica de Tinguá, município de Nova Iguaçu-RJ. Esta reserva é parte da Mata Atlântica do estado, sendo uma floresta primária/secundária. As coletas foram realizadas em dois sítios, contendo ao todo cinco pontos de amostragens com distâncias entre eles variando de cem a dois mil metros. O método utilizado para coleta de gases foi o de câmaras fixas e as amostras eram armazenadas em seringas de polipropileno. Simultâneo a coleta do gás emitido do solo, mediram-se os gases intersticiais em diferentes profundidades, com uso de uma sonda apropriada a este tipo de coleta. O gás foi analisado num Cromatógrafo Gasoso, com coluna empacotada POROPAK Q e detecção por captura de elétrons (ECD), tendo o He como gás de arraste. O teor de água no solo foi medido por um TDR (Time Domain Reflectometer, marca Campbell) durante o período da coleta dos gases e posteriormente convertido a WFPS (Water Filled Pore Space, Fração dos poros preenchidos com água), parâmetro mais usado neste tipo de análise (Linn & Doran, 1984). A temperatura do solo foi medida com termômetro a 5cm de profundidade, dentro da câmara fixa.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o processo de desnitrificação, que é favorecido por ambientes pobres em oxigênio, é o grande responsável pela emissão de N_2O nos solos estudados, uma vez que o aumento da quantidade de água no solo incrementou esta emissão, e deverá favorecer este processo (Figura 2). No entanto, podemos observar que a emissão está ligada a um valor limite do conteúdo de água (Figura 1). A partir deste valor, embora ocorra o processo de formação do óxido nitroso, a difusão do gás se torna difícil devido ao preenchimento dos poros do solo pela água.

Dos sistemas analisados podemos concluir que, o processo biogênico no interior do solo ocorre em torno de 10 cm. Ocorrendo nesta faixa de profundidade uma formação maior do gás.

A oscilação da temperatura nas Florestas Tropicais é muito pequena, tendo-se portanto, uma pequena margem de variação para se associar aos diferentes fluxos. Na figura 3 vemos que numa faixa intermediária das temperaturas medidas, obtivemos maiores emissões de óxido nitroso, possivelmente devido ao crescimento da atividade das bactérias desnitrificantes ou ao aumento da velocidade de difusão (Blackmer *et al.*, 1982).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLACKMER, A.M.; ROBBINS, S.G. & BREMMER, J.M. Diurnal Variability in Rate of Emissio of Nitrous Oxide from Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:937-942.

KELLER, M.; KAPLAN, W.A.; WOFSY, S.C. & DA COSTA, J.M. 1988. Emissions of N_2O From Tropical Forest Soils: Response to Fertilization With NH_4^+, NO_3^-, and PO_4^{3-}. *J. Geoph. Rese.*, 93(D2): 1600 - 1604.

LINN, D.M. & DORAN, J.W. 1984. Filled Pore Space on Carbon Dioxide and Nitrous Production in Tilled and Nontilled Soils. *Soil Sci. Am. J.*, 48: 1267-1272.

MELILLO, J.M.; STEUDELER, P.A.; FEIGL, B.J.; NEILL, C.; GARCIA, D.; PICCOLO, M.C.; CERRI, C.C. & TIAN, H. 2001. Nitrous oxide emissions from forests and pastures of various ages in the Brazilian Amazon. J. Geoph. Resea., 106(D24, 34):179-188.

SIERRA, J. 2002. Nitrogen mineralization and nitrification in a tropical soil:effects of fluctuating temperature conditions. Soil Biol. & Biochem., 34: 1219 -1226.

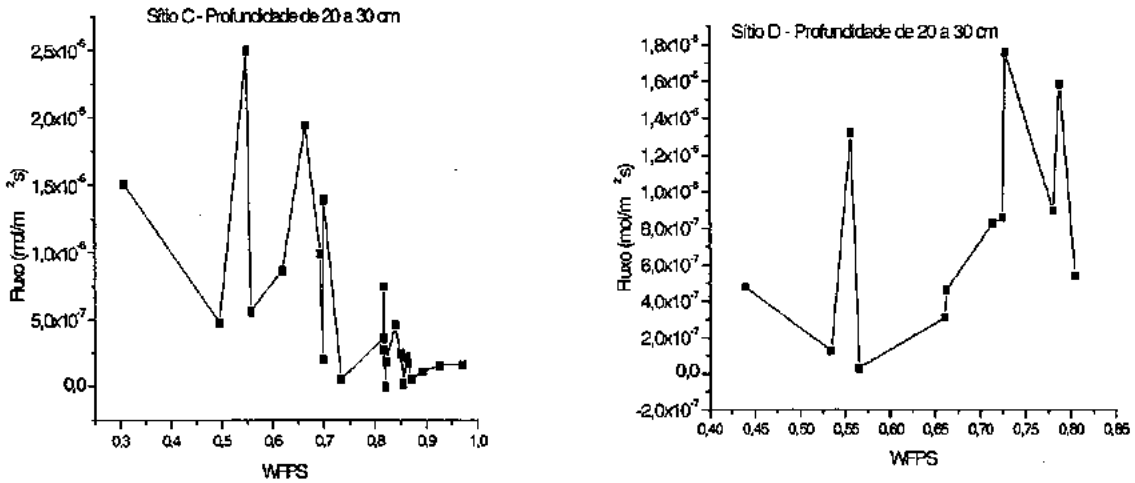


Figura 1. Gráficos de correlação do fluxo do gás com WFPS (water filled pore espace)

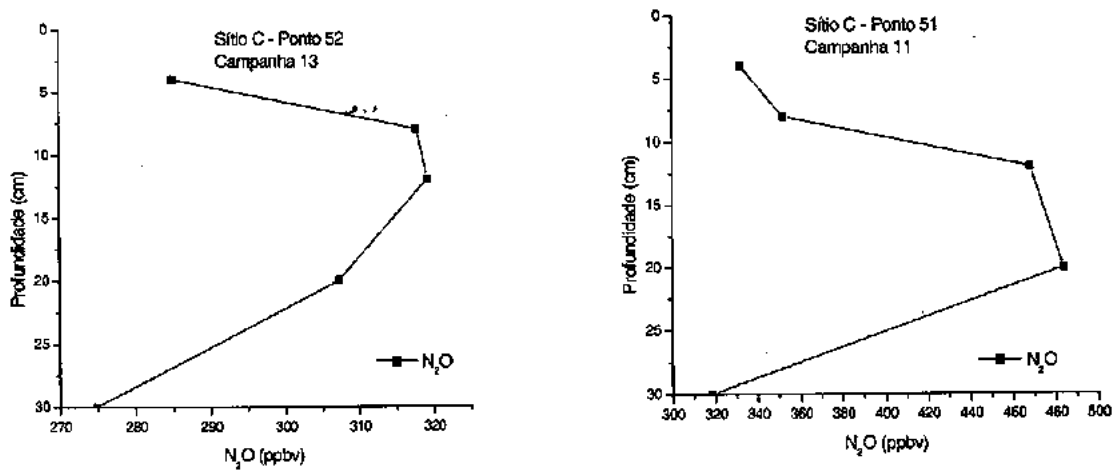


Figura 2. Gráficos da concentração do óxido nitroso em diferentes profundidades do solo.

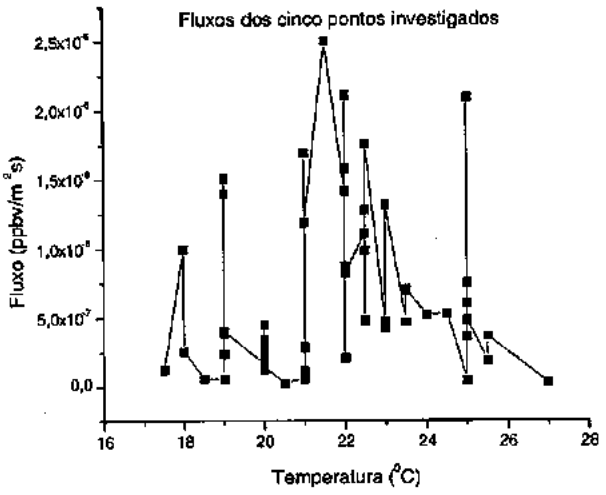


Figura 3. Gráfico da relação entre temperatura e fluxo do gás.

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO IMPACTO QUÍMICO CAUSADO POR ANTIGAS MINAS ABANDONADAS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAIMA-PORTUGAL

Nunes, M. L. [1]; Silva, E. F. [1] & Almeida, S. [2]

[1] Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro. Portugal. mnunes@geo.ua.pt; [2] Departamento de Biologia. Universidade de Aveiro

ABSTRACT

The purpose of the geochemical and biological study in course was the identification and assessment of the possible environmental impacts in the hydrographical basin of Caima river, with special emphasis on the areas surrounding ancient abandoned mines of Pb, Cd and Zn. The levels obtained for heavy metals concentration on sediments (in particular Pb, Zn, Cd, Cu and Fe) and those obtained for superficial waters (Pb and Zn only in autumn), showed the existence of contaminated areas in the surrounding areas of industrial areas and abandoned mines. A more reliable interpretation of the collected data and a more complete assessment of the water environment quality were made possible by the association of geochemical indices (CI – Contamination Index) and biological indices SPI - Specific Pollution Index and BDI – Biological Diatomi Index).

INTRODUÇÃO

A actividade de exploração mineira, quando exercida sem um devido acompanhamento técnico e tecnológico, pode originar situações de impacto ambiental, em particular de natureza química, para o meio envolvente, devido às possibilidades de contaminação dos sedimentos de corrente, solos, água e biótopos (Freire, 1999). Os metais pesados constituem o componente mais importante do grupo de contaminantes existentes na região, atingindo principalmente a zona sul da bacia em estudo. A aplicação de índices geoquímicos (Índice de contaminação - IC) foram usados por vários investigadores em diferentes países na avaliação do grau de contaminação por elementos vestigiais em solos, plantas, águas e sedimentos de corrente (Merrington & Alloway, 1994; Pestana *et al.*, 1997). Os índices biológicos, sobretudo os índices diatómicos (Índice de Poluossensibilidade Específica – IPS e Índice Biológico Diatómico - IBD), utilizados em estudos de avaliação da qualidade das águas, estão largamente difundidos na Europa (Prygiel & Coste, 2000). Estes índices são baseados na correlação entre a concentração de nutrientes, a contaminação orgânica e a ocorrência de taxa de diatomáceas (Lange-Bertalot, 1979; Stevenson & Pan, 1999).

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização da área

A bacia do rio Caima está localizada na parte Centro-Norte de Portugal (Figura 1), compreendendo parcialmente, áreas de 4 municípios (Vale de Cambra, Oliveira de Azeméis, Albergaria-a-Velha, Sever do Vouga). Caracteriza-se, principalmente, pela existência de zonas com intensa urbanização e pelo predomínio de actividades económicas do tipo agro-industrial.

A geologia da bacia é constituída basicamente por formações do Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovício e por maciços graníticos e grano-dioríticos.

A exploração mineira (Pb-Cd-Zn) foi uma importante actividade económica na região (3 áreas mineiras). A falta de uma gestão adequada durante a exploração e após o encerramento das actividades, levou ao aparecimento de problemas ambientais sérios nas áreas circundantes, quer do tipo paisagístico quer do ponto de vista de contaminação/poluição dos solos e águas. Os principais minerais que ocorrem nos depósitos de escombreiras das antigas minas, são pirrotite (FeS), calcopirite ($CuFeS_2$), galena (PbS), blenda (ZnS) e pirite FeS_2).

Amostragem e Métodos Analíticos

A campanha de colheita de sedimentos de corrente foi efectuada segundo uma malha irregular, num total de 303 amostras, representativas da área da bacia de aproximadamente 196 Km^2 (densidade da amostragem de 1.5 amostras/km^2). Após a colheita, foram submetidas a secagem a uma temperatura constante de 40ºC, sendo posteriormente peneiradas a - 80 mesh (-177 mm). Nas amostras foram analisados 32 elementos por ICP-ES. Relativamente às amostras de águas de superfície e às comunidades de diatomáceas epilíticas, foram realizadas 4 campanhas de amostragem (Verão – Outono/2001; Inverno – Primavera/2002) em 11 locais estratégicos (SF1, C23, C66, C1, C68, C74, C99 – Linha principal do rio Caima; C232, C79, C85 – afluente do Caima; V14 – rio Vouga). A colheita, tratamento e estudo das diatomáceas, segue o procedimento proposto por Prygiel & Coste (2000). As amostras de água foram recolhidas em frasco de polietileno e transportados para o laboratório numa caixa térmica. No momento da colheita, procedeu-se a medição dos parâmetros físicos, pH e condutividade eléctrica - CE (20 ºC), utilizando para o efeito um equipamento WTW P4 multiline. As amostras de água foram filtradas utilizando filtros Millipore 0,45 µm, utilizando para o efeito unidades de filtração Sterifil "Millipore". A matéria orgânica ou carência química de oxigênio, foi determinada pelo processo colorimétrico (CQO_{Cr}).

ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

O Índice de Contaminação/Enriquecimento (IC), utilizado neste estudo, baseou-se na filosofia inerente ao índice proposto por Chon *et al.*, (1996). Os valores inferiores ou iguais a 1 indicam que os metais se encontram em níveis considerados de fundo geoquímico, enquanto os valores acima deste, revelam que em média, os teores dos metais estão acima do fundo e que qualquer enriquecimento pode resultar ou de adições antrópicas ou de fontes geológicas naturais (Moreno, 2000).

Os valores mais elevados do IC (Tabela 1) foram obtidos nas amostras colhidas nas proximidades das zonas influenciadas pela actividade mineira e nas zonas onde existe uma forte componente industrial. Na definição do IC as variáveis Zn e Pb foram as que tiveram uma maior contribuição, comparadas com o valor de fundo geoquímico e os demais elementos químicos estudados (Tabela 1).

Tendo em conta os parâmetros físico-químicos pH, CE, CQO, Zn, Pb, Cd, Cu e Fe) analisados para as amostras de água e considerando a classificação proposta pelo Instituto da Água – INAG, conclui-se que a qualidade da água se enquadra no geral, na classe A - "Sem poluição". Excepção foi verificada apenas para a estação C232 no período de Outono, em que os teores de CQO (98,0 mg L^{-1}), Zn (1127 mg L^{-1}) e Pb (1734 mg L^{-1}) foram extremamente elevados, enquadrando-se segundo a classificação do INAG, na Classe E - "Extremamente poluída". No entanto, a análise destes parâmetros não é suficiente para se concluir das condições de qualidade da água nos diferentes locais, visto que estes parâmetros são pontuais no tempo e no espaço. Para melhor avaliar as condições do meio aquático, foram calculados os índices diatómicos IPS e IBD. Ao interpretarmos isoladamente os dois índices, verificou-se que, no geral, a qualidade das águas se manteve na classe de "Poluição nula a Poluição moderada" para a maioria das estações. Observou-se uma excepção na estação C23, que no período de Verão e Outono, se enquadrou

na classe "Muito poluído" e a estação C232, durante três épocas (Verão, Inverno e Primavera), esteve enquadrada na classe "Extremamente poluído". É visível durante todas as 4 campanhas de amostragem, uma diminuição dos valores dos índices com o aumento da distância à estação SF1 (estação de referência) reflectindo a degradação do meio. Ao considerar o IC isolado, os locais C23 e SF1 seriam considerados semelhantes aos locais sem contaminação por elementos vestigiais. No entanto, ao associar os índices (IPS e IBD), estes permitiram separar os locais, nos períodos de Verão e Outono, considerando a estação C23 como "Muito poluído" e SF1 como "Poluição nula" (Tabela 2). Comportamento semelhante se verifica para a estação SF1 e C79, onde ambas apresentam índices diatómicos semelhantes, mas são distintas quanto ao IC (Tabela 2). A interpretação conjunta dos resultados do índice geoquímico (IC) com os índices biológicos (IPS e IBD) permitiu discriminar estações que pareciam semelhantes considerando apenas um aspecto individual (Geoquímico ou Biológico).

CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido neste trabalho permitiu caracterizar o estado da qualidade dos sedimentos de corrente como altamente contaminado nas zonas mineiras envolventes. Os metais pesados Zn, Pb, Cd, Cu e Fe em sedimentos, afiguram-se como os de perigosidade potencial mais acentuada pelas concentrações que atingem, parecendo, por isso, ser merecedor de maior atenção em estudos futuros neste âmbito. A qualidade físico-química da água, no geral, encontra-se sem poluição, enquanto que os parâmetros biológicos revelaram qualidade razoável no período de Verão e uma melhoria acentuada até o período de Primavera.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHON, H.T.; CHO, C.H.; KIM, K.W. & MOON, H.S. 1996. The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. *Appl. Geochem.* 11, 69-76.

FREIRE, A.P.; SATOS, J.M.O & FONSECA E.C. 1999. Um caso de impacte ambiental relacionado com actividade mineira no país: Exemplo da mina do Vale das Gatas. CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE, 6. v. 1. Lisboa, UNL.

LANGE-BERTALOT, H. 1979. Pollution tolerance of diatoms as a criterion for water quality estimation. *Nova Hedwigia*, 64: 285-304.

MERRINGTON, G. & ALLOWAY, B.J. 1994. The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *Appl. Geochem*, 9: 677-687.

MORENO, E.S.B.A. 2000 *Estudo dos mecanismos de dispersão de elementos vestigiais em sedimentos de corrente e águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Antuã*. Portugal, Universidade de Aveiro, 386p. Tese de doutoramento.

PESTANA, M.H.D.; FORMOSO, M.L.L. & TEIXEIRA, E.C. 199. Heavy metals in stream sediments from cooper and gold mining areas in southern Brazil. *J. Explor. Geochem*, 58:133-143.

PRYGIEL, J. & COSTE, M. 2000. *Guide Méthodologique pour la mise en œuvre de l'Indice Biologique Diatomées' NF T 90-354*. France, 134p.

STEVENSON, R.J. & PAN, Y.P. 1999. Assessing environmental conditions in rivers and streams with diatoms. In: STOERMER, E.F. & SMOL, J.P. (eds.). *The diatoms: Applications for the Environmental and Earth Sciences*. P.11-40.

Tabela 1. Valores totais encontrados para os elementos vestigiais (Zn, Pb, Cd, Cu e Fe) e fundo geoquímico (background), dos sedimentos de corrente das estações estudadas.

Metal	Estação											Valor de Fundo
		SF1	C23	C66	C1	C68	C74	C232	C79	C85	C99	V14
Zn[1]	91	88	123	83	101	182	935	932	274	215	90	280
Pb[1]	5	30	2997	63	86	151	9285	2532	179	132	91	55
Cd [1]	0,1	1,0	0,7	0,1	0,3	0,6	5,2	7,9	1,9	0,9	0,4	0,45
Cu [1]	10	28	2318	154	620	205	170	97	31	131	70	37
Fe [2]	1,7	1,3	2,76	1,75	32	2,06	7,15	5,79	3,34	2,1	2,07	2,6

(1) - Valores em ppm; (2) valores em percentagem (%).

Tabela 2. Comparação entre os índices IC, IPS e IBD das 11 estações estudadas .

Estação	IC	IPS				IBD			
		Verão	Outono	Inverno	Primavera	Verão	Outono	Inverno	Primavera
SF1	0,23405	16,7	17,3	19,9	19,9	17,12	14,8	19,34	18,19
C23	0,53252	5,1	7,4	9,4	15,0	9,25	11,74	12,65	15,00
C66	14,8672	9,8	14,5	15,3	15,1	13,17	13,12	14,96	15,73
C1	1,35315	13,1	15,1	13,1	16	14,84	13,59	14,82	15,84
C68	1,55378	9,6	14,6	18,0	17,1	13,52	15,35	17,34	16,94
C74	2,25539	7	9,0	9,4	12,6	10,98	11,47	12,91	10,18
C232	36,3461	0	17,9	0	0	0	17,1	0	0
C79	13,9979	16,8	16,7	16,9	15,4	17,05	17,05	17,03	16,85
C85	2,93447	16,8	18,1	15,7	14,1	16,5	16,86	17,79	15,37
C99	1,93146	9,9	10,3	9,5	13,6	12,89	11,99	14,25	13,97
V14	1,00531	14,8	15,8	9,5	15,1	13,47	14,23	14,3	15,06

1 – Classes de qualidade da água: Poluição muito elevada (IPS/IBD < 5,0), Poluição elevada (5,0 ≤ IPS/IBD < 9,0), Poluição média (9,0 ≤ IPS/IBD < 13,0), Poluição fraca (13,0 ≤ IPS/IBD < 17,0) e Poluição nula (IPS/IBD ³ 17,0).

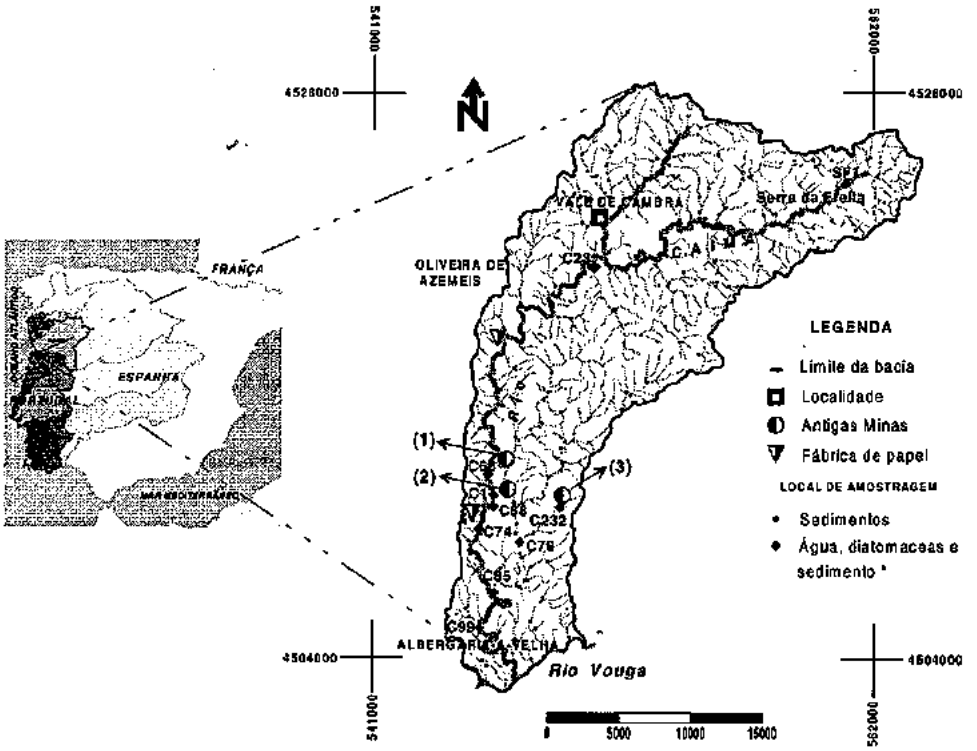


Figura 1. Localização da bacia hidrográfica do rio Caima. (1) Mina da Telhadela, (2) Mina do Palhal, (3) Mina do Coval da Mó.

METAIS TOTAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO CANAL SÃO JOAQUIM E IGARAPÉ DO BURRINHO – BELÉM/PA: CONFLITOS AMBIENTAIS E LEGISLACIONAIS

Mendes, A.C.[1] & Berredo, J.F.[1]

[1]Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia, Museu Paraense Emílio Goeldi.
amendes@museu-goeldi.br; berredo@museu-goeldi.br

ABSTRACT

Concentrations of heavy metals (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn and Se) had been analyzed in bottom sediments of São Joaquim Channel and Burrinho river, through inductively plasma connected - atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The results show that the heavy metal concentrations can be considered as of levels of contamination below of those classified as dangerous or toxic. However, in the specific case of the quality of the sediments, the Brazilian legislation still did not establish which the critical maximum concentrations of potentially polluting substances, what, by itself, it difficults the the evaluation of impacts from contamination and the application of environmental laws.

INTRODUÇÃO

No Brasil existem muitos estudos sobre os efeitos de dragagens e manejo do material dragado sobre a biota. Contudo, raras são as referências que discutem conjuntamente as implicações voltadas às atividades de dragagem em seus aspectos ambientais e legislacionais, como, por exemplo, definição de teores críticos de metais em sedimentos de fundo para fins de gestão e legislação ambiental.

O presente estudo foi realizado no Parque Ecológico do Município de Belém, localizado nos bairros de Val-de-Cães e Marambaia. A área em questão é cortada em toda a sua extensão pelo Canal São Joaquim e igarapé do Burrinho, ambos recebendo efluentes de conjuntos habitacionais localizados na circunvizinhança.

O objetivo principal foi a caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em sedimentos de fundo do canal São Joaquim e igarapé do Burrinho, bem como em áreas de várzea adjacentes ao local de descarte de material dragado.

RESULTADOS

Oito amostras (Figura 1) foram coletas e submetidas à abertura química total. Posteriormente as amostras foram levadas à leitura por espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

Os metais analisados foram: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Se. Para a correlação geoquímica entre os elementos foi utilizada a análise de agrupamentos.

Para avaliação da qualidade de sedimentos foram adotados os valores limites adotados pela Companhia de Saneamento de Saneamento Ambiental (CETESB), estabelecidos segundo o Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente. Esses valores preconizam dois níveis de classificação: TEL ("Threshold Effect Level" - concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre os organismos aquáticos) e PEL ("Probable Effect Level" - concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre esses organismos). .

O resultado das análises para teores de metais pesados no material dragado do canal São Joaquim e sedimentos de fundo do igarapé do Burrinho constatou a presença de material classificado como de Classe II (ocorrência de resíduos químicos), segundo a NBR 10.004 – Classificação de Resíduos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Na Tabela 1 podem ser observados os resultados das determinações para metais pesados nos sedimentos de fundo do Canal São Joaquim, onde a ordem de abundância relativa é definida por: Al>Fe>Sn>Cu>Cr>Mn>Ni>Pb>Cd. No igarapé do Burrinho os teores de Pb foram bem maiores do que os de Mn e Ni. Cobalto (Co) e Selênio (Se) não foram detectados nas amostras analisadas.

Partindo-se da premissa que o igarapé do Burrinho não está recebendo a mesma carga poluente (efluentes urbanos e industriais) que é jogada no Canal São Joaquim e, também, não está sofrendo nenhuma atividade decorrente de dragagem do seu leito, seria esperado que os teores de metais pesados fossem menores que aqueles encontrados nos sedimentos de fundo do canal São Joaquim. Contudo, os resultados das análises mostraram justamente o contrário, com os teores mais elevados encontrados justamente nos sedimentos de fundo deste igarapé (Figura 2), o que denota fonte(s) de poluição e/ou contaminação, provavelmente associada ao local onde está sendo depositado o material dragado (bota-fora), localizado às proximidades de seu curso e/ou de seus tributários.

Outra inferência que pode ser ressaltada é a diminuição dos teores ao longo do igarapé do Burrinho em direção à jusante, o que demonstra que os metais pesados estão se concentrando principalmente em seu alto curso (amostra IB-01). No Canal São Joaquim a maior concentração de metais foi encontrada justamente no trecho onde estavam sendo realizadas dragagens periódicas, ressaltando a influência da re-suspensão de sedimentos e, conseqüentemente, dos metais pesados associados.

No Canal São Joaquim, Al, Fe, Sn, Cr, Cu, Mn e Ni, apresentaram ótima correlação ($r = 0,70$ a $0,99$, com $p < 0,05$), à exceção do Pb, o qual correlaciona-se apenas fracamente com o Cu ($r = 0,54$) e Sn ($r = -77$). A análise de agrupamento põe em evidência essas associações geoquímicas, separando o Pb, provavelmente devido ao caráter antropogênico deste elemento (Figura 3).

A tabela 2 relaciona os teores de metais pesados encontrados nas amostras com os valores de referência TEL e PEL. Os valores para Cd, Cr, Cu e Pb estão entre os valores críticos de TEL e PEL. O mesmo não acontece para os valores de Al, Fe, Mn e Ni, que estão abaixo dos valores de referência.

CONCLUSÕES

O material dragado do canal São Joaquim contém metais pesados em quantidades que podem ser consideradas como de níveis de contaminação abaixo daqueles classificados como perigosos ou tóxicos. Entretanto, no caso específico da qualidade dos sedimentos, a legislação brasileira ainda não estabeleceu quais os teores máximos críticos das substâncias potencialmente poluidoras, o que, por si só, suscita indefinições do ponto de vista jurídico.

Em contraste com a água, onde os impactos aumentam proporcionalmente ao incremento nas concentrações de contaminantes, os sedimentos nem sempre seguem esse padrão. Segundo Soares *et al.* (2001), as concentrações na água são expressas em massa por unidade de volume da matriz aquosa, a qual apresenta uma composição constante (H_2O); por outro lado, as concentrações nos sedimentos são expressas em massa por unidade de massa da matriz de sedimento, a qual apresenta composição variável. O tipo de sedimento (areia quartzosa, argila etc.) e a quantidade das frações granulométricas, entre outros, determinam em grande parte o grau de impacto que um contaminante potencial presente no sedimento terá sobre a qualidade ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SOARES, C.R.; BRASSFELD, J.C. & MACHADO, E.C. 2001. Normas e legislações sobre obras de dragagem costeira. *Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário*, 8. Boletim de Resumos. Imbé: 562-563.

Tabela 1. Resultados das determinações do teor de metais pesados em sedimentos de fundo e material dragado.

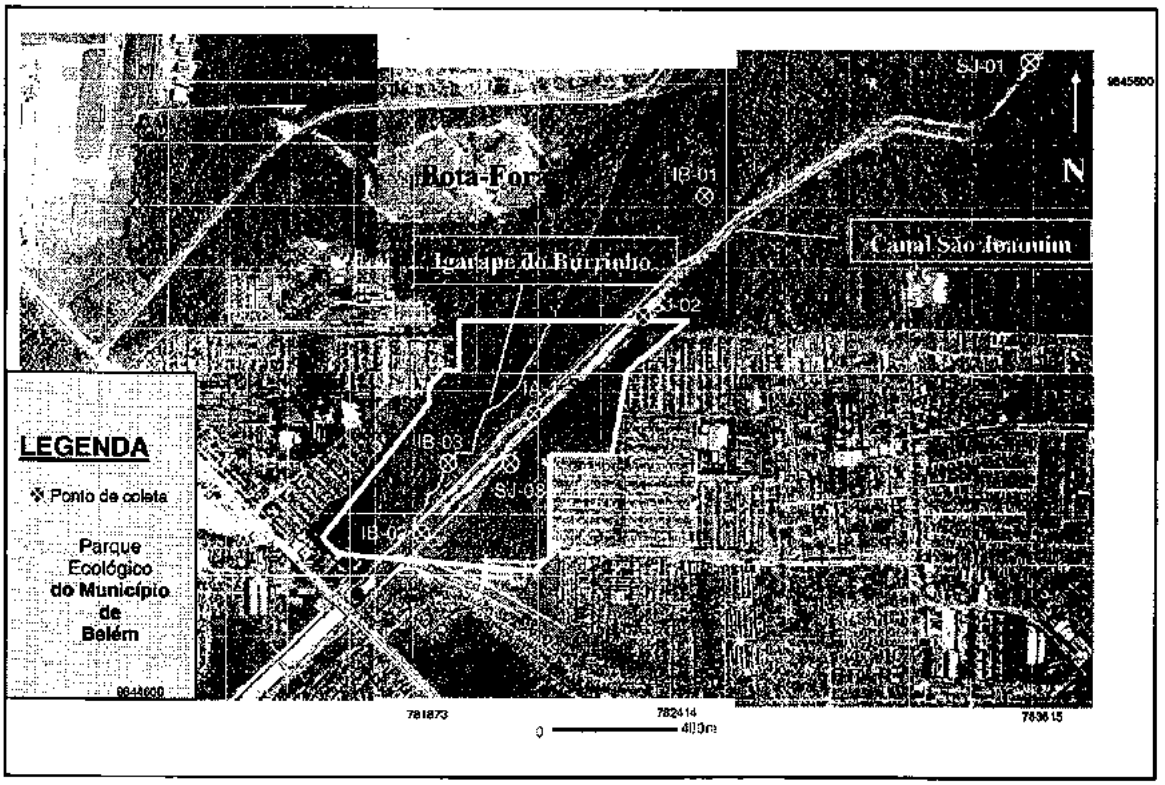
	Metais Pesados										
Amostras	Al mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Sn mg/kg
* SJ – 01	13418,0	0,04	n.d.	35,97	72,42	9548,5	28,60	5,12	3,66	n.d.	993,92
* SJ – 02	13559,0	0,04	n.d.	44,15	88,19	11682,0	33,42	6,39	38,19	n.d.	185,43
* SJ – 03	46725,0	0,04	n.d.	66,30	14,69	18182,0	50,66	10,43	9,68	n.d.	1817,2
** IB – 01	57442,0	0,04	n.d.	82,59	85,63	22927,0	50,69	11,00	76,77	n.d.	2294,7
** IB – 02	23603,0	0,05	n.d.	76,09	20,00	20408,0	50,31	13,41	64,36	n.d.	2039,6
+ IA – 01	29446,0	0,05	n.d.	68,93	14,38	16823,0	57,23	16,73	48,49	n.d.	1643,1
++ IA - 02	893,33	0,04	n.d.	04,84	01,45	197,25	01,88	01,66	05,46	n.d.	n.d.

*Amostra coletada no Canal São Joaquim / ** Amostra coletada no igarapé do Burrinho / + Amostra coletada na área de bota-fora / ++ Amostra coletada em área de background

Tabela 2. Análise comparativa entre os teores de metais pesados encontrados nas amostras estudadas e os teores críticos de referência.

	Metais Pesados										
Amostras	Al mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	Sn mg/kg
TEL*	-	0,6	-	37,3	35,7	-	-	-	35,0	-	-
PEL*	-	3,5	-	90,0	197,0	-	-	-	93,0	-	-
Wedepohl* (1995)	79600,0	0,1	-	126,0	-	43200,0	716,0	56,0	-	-	-
# SJ – 01	13418,0	0,04	n.d.	35,97	72,42	9548,5	28,60	5,1	3,66	n.d.	993,92
# SJ – 02	13559,0	0,04	n.d.	44,15	88,19	11682,0	33,42	6,39	38,19	n.d.	185,43
# SJ – 03	46725,0	0,04	n.d.	66,30	14,69	18182,0	50,66	10,43	9,68	n.d.	1817,2
** IB – 01	57442,0	0,04	n.d.	82,59	85,63	22927,0	50,69	11,00	76,77	n.d.	2294,7
** IB – 02	23603,0	0,05	n.d.	76,09	20,00	20408,0	50,31	13,41	64,36	n.d.	2039,6
+ IA – 01	29446,0	0,05	n.d.	68,93	14,38	16823,0	57,23	16,73	48,49	n.d.	1643,1
++ IA – 02	893,33	0,04	n.d.	04,84	01,45	197,25	01,88	01,66	05,46	n.d.	n.d.

* Valores críticos de referência
# Amostra coletada no Canal São Joaquim
** Amostra coletada no igarapé do Burrinho
+ Amostra coletada na área de bota-fora.



Ortofotos pertencentes à CODEM/PMB (2000)

Figura 1. Mapa de localização dos pontos de amostragem.

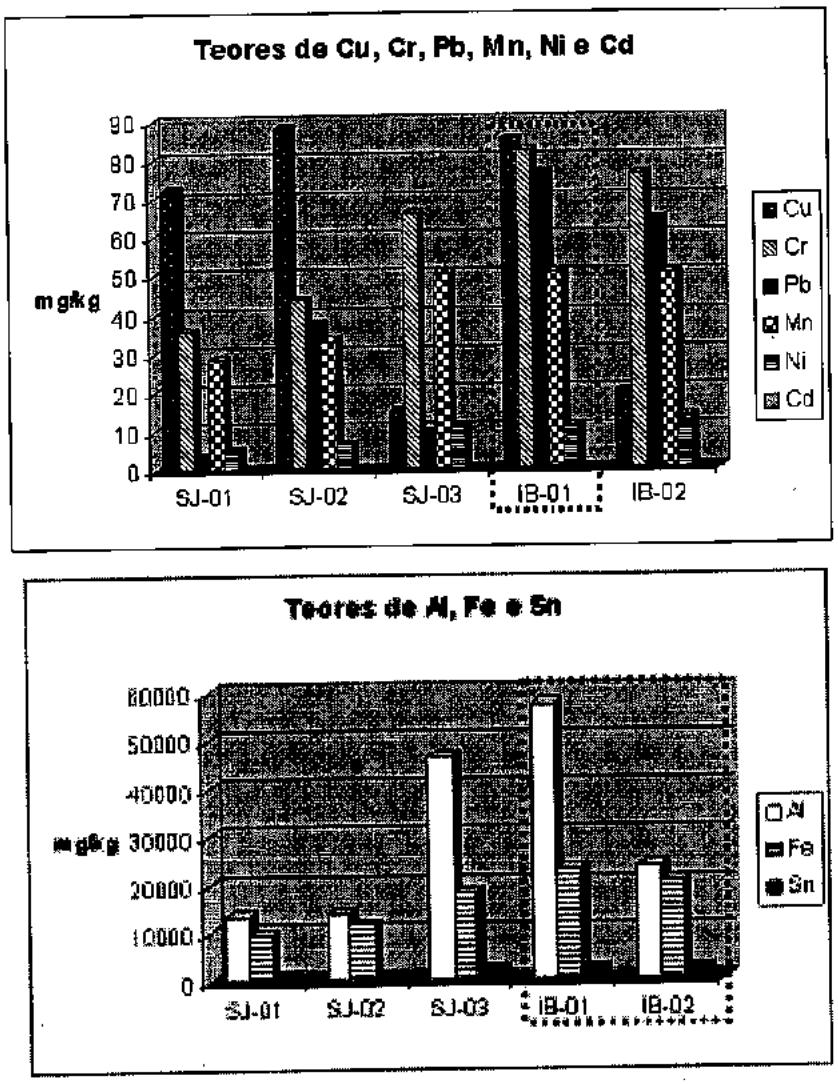


Figura 2. Esquema ilustrativo mostrando o aumento dos teores de metais pesados em sedimentos de fundo do Igarapé do Burrinho.

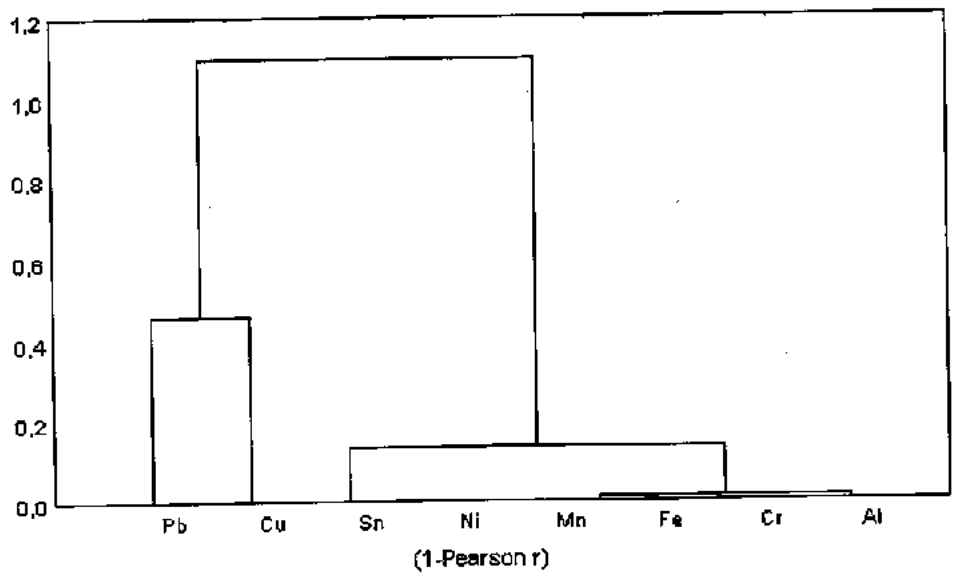


Figura 3. Análise de agrupamento dos metais pesados, ressaltando a baixa correlação de Pb com os demais metais.

LEVANTAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO AO LONGO DO BAIXO CURSO DO RIO MURIAÉ E DE SEU AFLUENTE CARANGOLA, RIO DE JANEIRO, BRASIL.

Silva, M.M.[1]; Caçonia, A.[2] & Lima, L.G.L.M.[3]

[1]Departamento de Mineralogia e Petrologia Ígnea (FGEL/UERJ). marilums@uerj.br;
[2]Instituto Nacional de Tecnologia (INT/RJ); [3]Bolsa de estágio interno (UERJ).

ABSTRACT

The objetive of this work is to study the environment contamination by mercury of the current sediments and alluvial plain sediments in the lower course of Muriaé et Carangola rivers in Rio de Janeiro State where ocurred the extration of gold using the process of amalgmation by mercury during eighties and the beginnig of the nineties. The methodology used was based in total and sequential extraction . The results in nanograma por grama (ng.g^{-1}) showed that the total mercury ranged from 222,9 to 761,9 in the current sediments et 233,6 to 2131,9 in the alluvial plain sediments. Comparing theses values with the backgound of region (170 ng.g^{-1} to 365 ng.g^{-1}) only two of the samples showed results above this background. It was observed that when when it comes to the availability of mercury to the aquatic environment and to the biota, 1% to 26,2% of the total mercury is easily available in the exchangeable phase, to the aquaticle in te exchangeable phase, 52,3% to 90,4 % is potencially avaiable in oxidizable phase and 0,2 %to 40 % is inert in the residual phase.

INTRODUÇÃO

Nos anos de 1980 e 1990, quando houve a elevação da cotação do ouro no mercado internacional, registraram-se no estado do Rio de Janeiro a ocorrência e expansão dos garimpos de ouro de aluviões ao longo do rio Paraíba do Sul e de alguns de seus afluentes e subafluentes, como os rios Muriaé e Carangola que estão localizados nas regiões Noroeste Fluminense (FEEMA,1989). Para extração do ouro de aluvião foi utilizado o processo de amalgamação com mercúrio, sem nenhuma preocupação por parte dos garimpeiros com a contaminação ambiental. No período de 15 anos o garimpo de ouro tornou-se a principal fonte de emissão do mercúrio na região, até a sua proibição pelo governo estadual (FEEMA,1989). O mercúrio pode quimicamente sofrer alterações quando exposto ao ambiente natural, apresentando vários níveis de toxicidade para os organismos vivos (Lacerda, 1991; Nriagu, 1979). O objetivo desta pesquisa foi conhecer as concentrações atuais (totais e parciais) do mercúrio nos sedimentos fluviais e ao mesmo tempo determinar o grau de sua disponibilidade para biota aquática e conseqüentemente para o homem, através da cadeia alimentar. Foram amostrados sedimentos das planícies aluviais e sedimentos de corrente, representativos dos mais importantes ambientes deposicionais do rio, como os remansos, as ilhas fluviais e as margens periodicamente inundadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram o total de 10 pontos de amostragem ao longo curso do rio Muriaé e de seu afluente Carangola, da fronteira com MG até a cidade de Itabapoana, em território fluminense. No laboratório esses sedimentos foram peneirados a úmido em malha de 0,062 mm (230 mesh), tratados pelos métodos de extração total (Moraes & Silva 1998) e parcial (Tessier *et al.*,1979; Revis *et al.*, 1989) e analisados com a utilização do Gerador de Vapor a Frio acoplado no Espectrômetro de Absorção Atômica (Malm *et.al*, 1989).

RESULTADOS

Os resultados, em nanograma por grama, mostraram que o mercúrio "total" (considerou-se o somatório das frações como o total de mercúrio) variou entre 222,9 ng.g^{-1} a 761,9 ng.g^{-1} nos sedimentos de corrente e de 233,6 a 2131,9 ng.g^{-1} nas planícies aluviais. Comparando esses valores com os teores naturais (*background*) da região (170 a 365 ng.g^{-1}), apenas os pontos 9 (2131,9 ng.g^{-1}) e 10 (761,9 ng.g^{-1}), respectivamente, de sedimentos da planície aluvial e de sedimentos de corrente, apresentaram acima deste intervalo considerado não contaminado ou natural (Figura 1). Quanto ao nível de disponibilidade observou-se que 1 a 26,2% do mercúrio "total" estavam facilmente disponíveis (fase trocável) para o meio aquático e para biota; 52,3 a 90,4 estavam potencialmente disponíveis (fase oxidável) e só poderão ser liberados com alteração das condições físico-químicas (pH, Temperatura e Condições de Óxido-Redução) do ambiente aquático. O mercúrio inerte (fase residual), preso na estrutura dos minerais variou entre 0,2 a 40 % (Figura 2).

CONCLUSÃO

As concentrações do mercúrio " total" estavam, em geral, abaixo e dentro da faixa do *background* considerado para a região, com exceção em duas estações de amostragem. Os valores mais altos foram encontrados na planície aluvial e nos sedimentos de corrente à montante da cidade de Itaperuna.

O mercúrio detectado, na sua maior parte, estava preso em sítios geoquímicos mais estável e inerte (fases oxidável e residual). Esta fase residual indica a existência de uma contribuição da litologia regional com teores de mercúrio natural. Os resultados obtidos comparados com dados de outras áreas de garimpo pesquisadas, mostraram que o baixo curso do rio Muriaé e seu afluente Carangola, no trecho a montante de Itaperuna estão entre as áreas pouco impactadas pelos garimpos de ouro.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ/FAP-UERJ pelo auxílio financeiro (Proc. E-26/171.519/99)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FEEMA-Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente. 1989. *Diagnóstico da atividade de extração de ouro no Estado do Rio de Janeiro* .Relatório, 50p.

LACERDA L.D.; MARINS, R.V.; SOUZA, C.M.M; RODRIGUES FILHO, S; PFEIFFER, W.C .& BASTOS, W.R. 1991. Mercury dispersal in Water, sediments and aquatic biota of a gold mining tailings drainage in Poconé, Brazil. *Water, Air, Soil Pollution*., 55:283-294

MALM, O.; PFEIFFER, W.C; BASTOS, W.R. & SOUZA, C.M.M. 1989. Utilização do acessório de geração de vapor a frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciênc. Cultura*., 41 (1): 88-92.

MORAES, M.L. & SILVA, M.M. 1998. Partição do mercúrio nos sedimentos do Rio Paraíba do Sul: Trecho entre Itaocara-São Fidelis, Rio de Janeiro, Brasil. In: LUZARDO, F.M; GONZÁLEZ, L.S..; VÁZQUE, O.A.; ALVAREZ, J.R.E. & ROMERO, J.L.S. Hombre y Médio Ambiente Série Contribuición a La Educacion y La Protección Ambiental, Havana.. 3. (1): 77-81

NRIAGU J.O. 1979. *The Biogeochemistry of Mercury Environment: Topics in Environmental Health*. Amsterdam, Elsevier/North-Holland. Biomedical Press, 695pp.

REVIS, N.W.; OSBORNE, T.R. & SEDGLEY, I. 1989. Quantitative method for determining the concentration of mercury (II) sulfhide in soils and sediments. *Analyt. Chem.*, 114: 823-825.

TESSIER, S.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. 1979. Seqüencial Extration Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analyt. Chem.*, 51(7): 844-851.

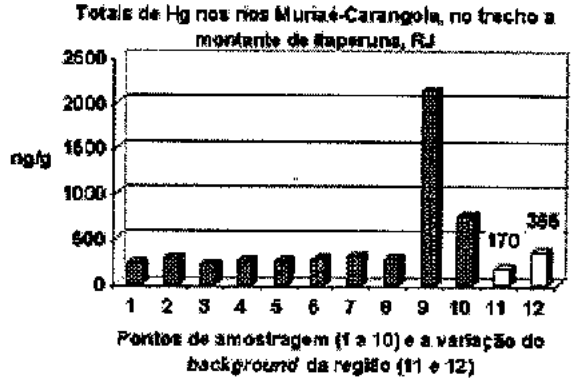


Figura 1. Concentrações do Hg total nos sedimentos de corrente e de planícies aluviais do rio Muriaé e do seu afluente do rio Carangola.

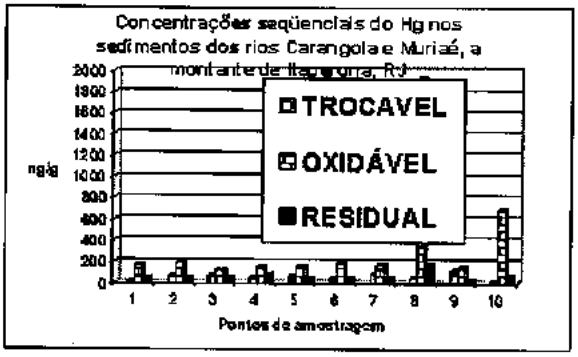


Figura 2. Teores de Hg nas três fases seqüenciais analisadas (Trocável, Oxidável e Residual.

AVALIAÇÃO DOS RISCOS PELA DISPOSIÇÃO EM VALA SÉPTICA DOS RESÍDUOS DE SERVIÇOS DE SAÚDE

Erbe, M.C.L.[1] & Bittencourt, A.V.L.[2]

[1]Departamento de Engenharia Química, Centro Politécnico (UFPR). erbe@netbank.com.br
[2]Departamento de Geologia, Centro Politécnico (UFPR). andre@ufpr.br

ABSTRACT

Great variety of waste can be identified as pollutants of underground waters. The medical waste are dangerous, containing different materials with characteristics of environmental risk and of occupational health. The present work deals with the possibility of contamination of the soil and underground waters through the disposition of these wastes in landfills. The disposition of these wastes directly into the soil needs investigation, characterization and classification of the generated leached, as well as of the underground waters of the neighborhood sites. The risks of chemical contamination, infect contagious and radioactive they should be considered, accomplishing the crossing of the data with the geology, hidrogeology and geochemical of the interest area.

INTRODUÇÃO

Grande variedade de resíduos podem ser identificados como contaminantes de águas subterrâneas, incluindo materiais químicos, resíduos contaminados com microorganismos patogênicos e os contaminados com radionuclídeos. Muitos destes materiais podem encontrar-se dissolvidos na água com vários graus de contaminação. Os resíduos provenientes das Casas de Serviços de Saúde (Hospitais, Clínicas Médicas e Veterinárias,

Postos de Saúde,...) são multiperigosos, contendo diferentes materiais com características de risco ambiental e de saúde ocupacional. O presente trabalho avalia a possibilidade de contaminação do solo e águas subterrâneas através da disposição destes resíduos em valas, denominadas "valas sépticas", as quais, a despeito de serem amplamente utilizadas não se constituem em uma forma adequada de tratamento de resíduos.

VALAS SÉPTICAS

Disposição de Resíduos sem Tratamento Prévio

A crescente geração de resíduos tem promovido em quase todo o mundo um sério agravamento das conseqüências ambientais. A busca por soluções técnicas para o destino de diferentes tipos de resíduos vem encontrando inúmeros problemas; entre eles, a resistência das comunidades em aceitar o lixo em sua vizinhança.

No Brasil, em vários estabelecimentos de saúde a destinação dos resíduos se encontra em desacordo com o que determina a legislação.

Os resíduos gerados, variam desde o resíduo comum, equivalente ao resíduo domiciliar, passando pelo resíduo reciclável, este com possibilidade de reaproveitamento praticamente integral, até resíduos críticos, como os biológicos, os químicos citostáticos e os radioativos. Pela diferente classificação e características destes resíduos gerados, o atendimento à legislação exige uma conscientização por parte destes estabelecimentos para que sejam minimizados os riscos gerados quando do descarte destes materiais.

É constante a busca por novas tecnologias que tratem adequadamente o resíduo oriundo dos estabelecimentos de saúde. As soluções tecnológicas existentes confirmam a complexidade para o gerenciamento ambiental que busca o destino adequado de resíduos multiperigosos.

O funcionamento de uma Vala Séptica consiste na abertura de trincheiras no solo por meio de retroescavadeira, auxiliada por trator de esteiras. O material resultante da escavação é colocado nas laterais da vala, sendo utilizado para a cobertura dos resíduos. São premissas para o uso deste processo o conhecimento das características geológicas e hidrogeológicas do terreno, que dependendo das condições verificadas, podem levar a prejuízos à qualidade das águas subterrâneas, com reflexos para as coleções hídricas superficiais. Além disso, as características geotécnicas do terreno deverão ser consideradas no projeto técnico do empreendimento uma vez que, a partir dessas avaliações poder-se-á decidir sobre a questão de estabilidade física dos taludes, como ângulos de corte, profundidade de corte, etc.. É necessário que o projeto considere, de forma a garantir a proteção ao meio ambiente, a necessidade de impermeabilizar as paredes laterais e o fundo das valas, SMMA (1996).

O tratamento exigido para a disposição em vala impermeabilizada é a captação e tratamento do percolado ou chorume, resultantes do processo de decomposição dos resíduos orgânicos, além da captação e destruição dos gases gerados. O percolado é um resíduo líquido que é tão impactante quanto o resíduo disposto. Valas que não possuem este tipo de precaução e tratamento correm o risco de carrear o percolado e contaminar o lençol freático bem como a malha hídrica do entorno. O risco maior se encontra na disposição em aterro do resíduo infecto contagioso sem esterilização prévia e resíduos especiais classificados como perigosos. Resíduos citostáticos e resíduos radioativos que não tenham a sua ½ vida reduzida a níveis aceitáveis, conforme o que determina a Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN, quando aterrados, elevam esta atividade a um risco ainda maior, CNEN (1985).

Dentre os riscos apresentados na disposição dos resíduos oriundos dos estabelecimentos de saúde em Valas Sépticas ou mesmo em aterros sanitários, lixões ou disposição a céu aberto, salienta-se que:

- os resíduos aterrados não possuem características inertes, estando na classificação da ABNT/NBR 10004 como resíduos Classe I – perigosos ou resíduos Classe II - não inertes;
- os microorganismos não são destruídos por este tipo de tecnologia, permanecendo vivos por tempo indeterminado;
- materiais radioativos que sejam disponibilizados junto com os demais resíduos continuarão radioativos até o decaimento previsto pelas Resoluções da CNEN, pondo em risco a operação de manuseio e o ecossistema, pelos demais resíduos gerados por esta prática;
- sendo resíduo perigoso os materiais dispostos nas valas sépticas, a vala deve ser projetada e operada de acordo com a prática de disposição em valas para resíduos perigosos, fazendo uso de dupla manta de proteção ao solo, monitoramento através de dreno testemunho, coleta e tratamento do percolado gerado;
- após o encerramento da vala séptica a área pode se transformar em passivo ambiental para a região;
- o uso desta prática pode causar deterioração da qualidade das águas superficiais e subterrâneas pelo vazamento de líquidos percolados e mesmo dos resíduos líquidos aí dispostos;
- o impacto ao solo e conseqüentemente do lençol freático deve ser monitorado através de poços de monitoramento.

A possibilidade de contaminação das águas subterrâneas pode ocorrer já na implantação do empreendimento, pelo desconhecimento da geologia e hidrogeologia local, do grau de risco do material que será manuseado e, da ocupação e área do entorno. Situações de risco insustentáveis podem levar à necessidade de remediação do passivo ambiental gerado.

O estudo da pluma de percolado realizado por Fetter (1992) apresenta três partes distintas: zona anaeróbica; zona de transição e zona oxigenada. A vala séptica representa em si uma zona anaeróbica. Esta zona se prolonga através da pluma de contaminação do percolado, se misturando com o lençol freático.

A figura 1 ilustra a zona geoquímica da pluma de percolado de um aterro que recebe resíduo orgânico.

A mobilização de materiais menos densos que a água ocorre pela migração através da zona vadosa. Muitos dos materiais contaminantes podem se dissolver na água subterrânea e, por difusão, serem mobilizados. Materiais residuais que ficam na zona vadosa podem participar da contaminação pela fase vapor. A porcentagem de participação irá depender da volatilidade e da solubilidade do material na água. Os materiais mais densos se mobilizam em uma fase contínua, atravessando a água subterrânea, seguindo seu fluxo. A percolação do material denso migra através da zona vadosa e da zona saturada e forma uma mancha sobre a superfície da rocha.

Quando o material denso encontra a superfície rochosa ele se move verticalmente através das fraturas da rocha, migrando inclusive verticalmente nestas fraturas, como ilustra a figura 2. O alcance e direção da contaminação não podem ser pré-determinadas, necessitando ser encontrado porções deste material através do monitoramento da pluma de contaminação.

CONCLUSÕES

A avaliação dos riscos apresentados na disposição dos resíduos oriundos dos estabelecimentos de saúde em vala séptica necessita de investigação, caracterização e classificação do percolado gerado, bem como as águas subterrâneas da região do entorno. Os riscos de contaminação química, infecto contagiosa e radioativa devem ser considerados, realizando o cruzamento dos dados com a geologia, hidrogeologia e geoquímica da área de interesse. De acordo com o resultado obtido, propostas para intervenção, remediação e/ou medidas mitigadoras devem ser avaliadas.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas. 1987. *NBR 10004: Resíduos sólidos/ classificação*. Rio de Janeiro, ABNT.

COMISSÃO Nacional de Energia Nuclear. 1985. *Resolução CNEN – NE – 6.05: Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas*. CNEN.

FETTER, C.W. 1992. *Contaminant hydrogeology*. Rio de Janeiro, Prentice-Hall, 458p.

SECRETARIA Municipal do Meio Ambiente. 1996. *Projeto de destinação final dos resíduos dos serviços de saúde de Curitiba: Fase II*.

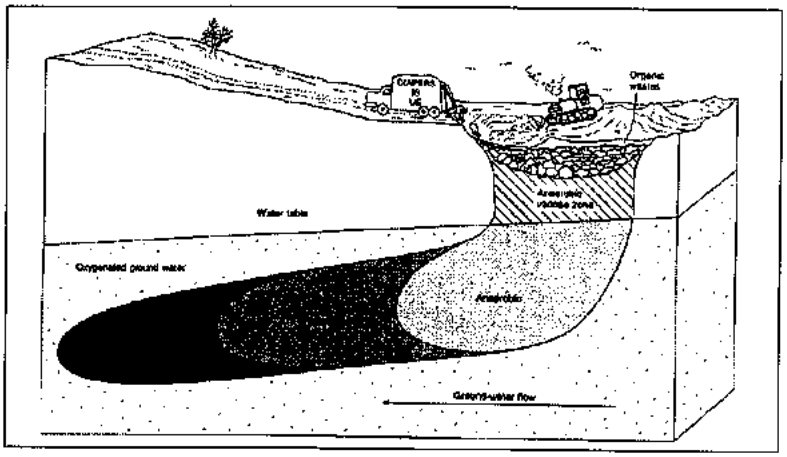


Figura 1. Zona geoquímica da pluma de percolado de um aterro de resíduos orgânicos.
Fonte: FETTER, C.W. 1992. *Contaminant hydrogeology*. Rio de Janeiro, Prentice-Hall, 458p.

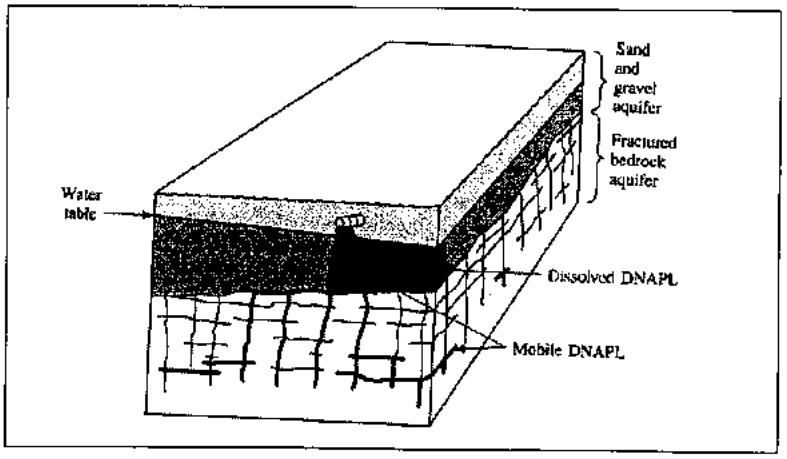


Figura 2. Movimento de materiais densos em aqüíferos de rochas fraturadas.
Fonte: FETTER, C.W. 1992. *Contaminant hydrogeology*. Rio de Janeiro, Prentice-Hall, 458p.

PROJETO NACIONAL DE PESQUISA EM GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOLOGIA MÉDICA (PGAGEM). PLANO DE EXECUÇÃO PARA A CPRM - SUREG/AS

Oliveira, J.E.[1]; Silva, V.R.[1] & Ramos, M.A.S.B.F.[1]

erasmo@sa.cprm.gov.br

ABSTRACT

The National Research Project on Environmental Geochemistry and Medical Geology – PGAGEM was elaborated by researchers of Geological Survey of Brazil – CPRM, University of Campinas – UNICAMP, University of São Paulo – USP, Federal University of Pará – UFPA, State University of Londrina – UEL, Federal University of Ouro Preto – UFOP, Paraná Minerals – MINEROPAR, Evandro Chagas Institute, Adolfo Lutz Institute, National School of Public Health – ENSP (FIOCRUZ).

PGAGEM is characterized to be a multi-institutional, interdisciplinary programme whose results will have several uses. Among these, the principal use is subsidize public health programmes and prospection programmes of probables mineral deposits, through execution of analyses of soil and water samples collected throughout brazilian territory to detect elements that are essential or prejudicial to human and animal ingestion. By being detected element with harmful concentration, it will be evaluated by associated health institutution, as well as their effects on local populations, seeking contribute to reduce diseases of hydric and alimentary propagation of endemical character, as well as those related to excess or lack of chemical element in organism (carcinoma, cardiopathy, Alzheimer disease, hypertension, muscular dystrophy, fluorose, dwarfishness), which attack people and animals (CPRM, 2003).

The activities of this Project will be developed under leadership of Geological Survey of Brazil – CPRM through Department of Territorial Management in association with those institutions above cited, for all steps of the Programme, according to researchers disposition and proximities of work areas. Execution activities in actuation area of SUREG/SA were started at July 1 st, 2003, by Regional Coordination of Geochemistry.

INTRODUÇÃO

O Projeto Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica (PGAGEM), sob a jurisdição da Superintendência Regional de Salvador - SUREG/SA, inclui os Estados da Bahia e Sergipe, ocupando uma área de 589.157km^2, que possui 14.854.725 de habitantes, distribuídos em 459 municipais, na parte centro-oriental do Brasil.

A maior parte da área representa uma climatologia complexa caracterizada pela predominância do clima semi-árido, com repartição insuficiente e irregular de chuvas, assumindo importância bem maior, não apenas do ponto de vista estritamente climático, mas principalmente, pelas conseqüências de ordem econômica e social. Assim, a água na região é de suma importância estratégica e representa um fator vital para o seu desenvolvimento.

Os métodos geoquímicos utilizados até o momento tiveram maior aplicação no rastreamento de elementos químicos presentes em sedimentos de corrente, visando alcançar uma primeira quantificação dos *"baselines"* geoquímicos, enfocando a exploração mineral. Contudo, para se aprofundar em questões relacionadas à sustentabilidade da oferta de água, frente às demandas criadas, é necessário desenvolver pesquisas sobre os processos hidrogeoquímicos importantes no diagnóstico da contaminação de aqüíferos e no gerenciamento da qualidade e sustentabilidade dos recursos hídricos. O enfoque da pesquisa deverá se direcionar então para o campo da Geoquímica Ambiental e Geologia Médica.

METODOLOGIA

Amostragem

O modelo metodológico do PGAGEM é baseado nas padronizações recomendadas pelo Mapeamento Geoquímico Internacional IGCP-259 (1995), OMS (Organização Mundial de Saúde), USEPA (United States Environmental Protection Agency) e outras organizações; com a coleta de amostras de sedimento de corrente (2.932 amostras), solo (1.476 amostras), água de abastecimento (429 amostras) e água em drenagem (980 amostras).

No mapeamento geoquímico de alta densidade, em termos regionais, semi-regionais e detalhe *(follow-up ou follow-in)* as amostras de sedimento de corrente e outros materiais deverão ser coletadas em bacias que não excedam a 100km^2 (Figura 1).

Os solos/regolitos normalmente são coletados no horizonte A, a uma profundidade média de 25 centímetros. As amostras dos solos/regolitos superficiais são importantes para o monitoramento dos elementos radioativos U, Th e K. Mapas aerogeofísicos de radioelementos deverão ser utilizados também para um melhor diagnóstico desses elementos nocivos à vida. Conforme decisão do Workshop de Geoquímica, serão coletadas 3 amostras de solo, por município. Será empregada a mesma sistemática de campo do sedimento, porém com aberturas EDTA 5% e total. A amostragem estratégica de água do manancial que abastece a sede de cada município, analisada para elementos bioativos, por métodos analíticos totais e parciais, permite vir à luz, a qualquer momento e mais direto e rapidamente, dados que venham a sugerir a necessidade de intervenção médica preventiva ou corretiva, e que podem originar "janelas" de estudos em detalhe. As informações geradas serão de valor inestimável para a interpretação dos dados de sedimentos de corrente, e os trabalhos em detalhe já realizados ou previstos (Frizzo, 2003).

Selecionados os locais com água superficial, serão coletadas amostras, segundo metodologia a ser estabelecida. As amostras de água serão enviadas para o LAMIN (Laboratório Central de

Análises Minerais), para análise química. Serão analisadas por ICP/AES para 30 elementos (cátions) e por cromatografia de íons para 7 ânions.

Preparação

As amostras de sedimento de corrente e solo/regolito deverão ser secadas ao ar livre ou a uma temperatura máxima de 40°C, visando minimizar a perda de elementos voláteis, utilizar equipamentos/materiais de plástico/polietileno, nylon ou outros materiais considerados não contaminantes. Na fase de pulverização, é recomendável substituir os discos de aço, normalmente usados, por discos de porcelana.

Análises

É norma do PGAGEM a leitura dos parâmetros físico-químicos de água, mesmo que a amostra não seja coletada. No semi-árido e árido nordestino, é necessário se determinar a potabilidade da água. Conforme decisão tomada no *workshop* de Geoquímica, as amostras de sedimento serão analisadas em laboratório comercial por ICP-AES (Espectrometria de Emissão com Fonte de Plasma) para 32 elementos; além de Hg por AAGV (Espectrometria de Absorção Atômica – Geração de Vapor a Frio) e Se por AAGH (Espectrometria de Absorção – Geração de Hidreto).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1) O Governo Federal tem investido em recursos humanos e financeiros, objetivando promover a melhoria de condições de uso dos recursos naturais do território brasileiro; visando, principalmente, reduzir os custos dos projetos agropecuários; ampliar a população atendida pelo saneamento básico e pelo abastecimento d'água e reduzir os problemas decorrentes do uso dos recursos naturais e/ou das atividades que interferem com o meio físico. O Brasil carece de dados e informações quantitativas sobre a qualidade do meio físico que orientem o planejamento dos projetos de pesquisa e exploração econômica dos recursos naturais e permitam monitorar os efeitos da contaminação do meio físico pelas atividades econômicas e sociais sobre o meio ambiente.

2) Em que pese a CPRM estar vinculada ao Ministério das Minas e Energia, a nossa proposta excede às atribuições do MME e, por isso, é necessário contar com vários ministérios e órgãos públicos federais com o objetivo de obter recursos que viabilize este projeto, considerando que ele é multidisciplinar e multielementar com multipropósito. Dada a magnitude do programa é necessário que sejam realizadas parcerias com órgãos a níveis estadual e municipal, bem como universidades e centros de pesquisa.

3) A escassez da água no semi-árido e árido da Bahia e Sergipe restringe a aplicação sistemática da hidrogeoquímica no período de verão; porém isto é possível no período de inverno, após a época da precipitação máxima durante 3 meses consecutivos (picos).

4) Os benefícios do PGAGEM deverão se traduzir em melhoria da qualidade de vida, contribuindo para a permanência de núcleos populacionais, evitando o êxodo rural. É necessário a coleta de água e outros materiais para a implantação de um plano rotineiro de monitoramento ambiental, entre outros objetivos do programa. Assim, garantir que a quantidade e a qualidade do recurso hídrico seja adequada aos múltiplos usos no semi-árido e árido, pode evitar conflitos no aproveitamento das águas alcançando-se efetivamente a sustentabilidade.

5) Os parcos recursos humanos e financeiros, disponíveis pela CPRM, devem ser distribuídos em todo o território brasileiro cumprindo, essencialmente, a sua missão institucional que é de **"gerar e difundir o conhecimento geológico e hidrológico básico, para o desenvolvimento sustentável do Brasil"**. Prevê-se estabelecer uma rede de amostragem geoquímica em drenagem e solo/regolito que possa servir como rede para monitoramento ambiental e Cartas Geoquímicas/Hidrogeoquímicas na escala 1:1.000.000 para os Estados da Bahia e Sergipe.

6) Prevê-se a coleta de amostras de sedimentos de corrente, água e solo; além de concentrado de bateia, rocha, vegetais, efluentes e emanações gasosas de origem natural ou artificial em microbacias com baixa densidade (≤ 100 km^2), constitutivos de mananciais sujeitos a variações naturais ou antropogênicas na composição das coberturas de solo, água e vegetação.

7) Os trabalhos de geoquímica ambiental em zona urbana e industrial cobrem um amplo espectro de especialidades envolvendo estudos de qualidade da água, geoquímica orgânica incluindo lixões e vazamento de petróleo etc., tornando-se por vezes complexa uma avaliação mais consistente dos ecossistemas nas diversas regiões do país, visando a remediação ambiental e políticas relacionadas ao impacto de mineração ao meio ambiente e saúde humana, áreas degradadas etc. Assim, a geoquímica ambiental das zonas urbanas e industriais, normalmente realizada em alta densidade, é conseqüência do ambiente de risco, e as metodologias de amostragem, análise, avaliação e interpretação dos dados devem ser determinadas por especialistas.

8) As áreas preferenciais de trabalho para início das atividades do PGAGEM/SA serão os municípios onde o Programa Carta-Alimentação já está lançado (Fome Zero). Em seguida as áreas preferenciais para continuidade do PGAGEM/SA serão as zonas degradadas, projetos de assentamento de reforma agrária, projetos de irrigação, unidades de conservação, etc.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao geólogo Antônio José Dourado Rocha pelo incentivo e apoio à execução do plano de trabalho do PGAGEM, sob a jurisdição da Superintendência Regional de Salvador e aos geólogos José Carlos Vieira Gonçalves e Augusto Pedreira da Silva pelo auxílio prestado durante a execução desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CPRM-Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais. *Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – PGAGEM: Sumário Executivo*. Disponível em : <http://www.cprm.gov.br/pgagem/sumarioexec.htm> . Acesso em: 09 de maio de 2003.

DANRLEY, A.G.; BJORKLUND, A.; BOLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.V.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XIE X.; GARRET, R.G.; HALL, G.E.M. 1995. *Global geochemical database for environmental and resource management: recommendations for International Geochemical Mapping*. Final report of IGCP Project 259 . 2nd rev. edit. Paris, Unesco, 122p.

FRIZZO, S.J. 2003. *Sugestão para o PGAGEM*. Disponível em: regagem@ige.unicamp.br . Acesso em: 14 de fevereiro de 2003.

DIAGNÓSTICO GEOQUÍMICO-AMBIENTAL PRELIMINAR DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE – NORDESTE DO BRASIL

Lins, C.S.C.[1]; Accioly, A.C.A.[1]; Wanderley, A.A.[1] & Souza, F.C.

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Recife-PE. geremipe@re.cprm.gov.br

ABSTRACT

A preliminary assessment on environmental geochemistry of the metropolitan area of Recife is the aim of this study. Analytical data from a total of 214 sampling stations, distributed in watersheds and estuarine zones, were evaluated. The sediment chemistry screening values used in this study has been obtained from USEPA and USGS. This preliminary assessment has identified anomalous zones of mercury and some isolated high values of Ag, Ni, Cu, Cr and Cd that exceed the threshold values used.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem um caráter de diagnóstico geoquímico-ambiental preliminar da região metropolitana do Recife (RMR). Foram coletadas amostras de sedimentos de fundo em drenagens e estuários da área do projeto SIGA-Recife, desenvolvido pela CPRM. Dados analíticos de trabalhos anteriores, executados dentro da região em epígrafe (Lins & Assis,1997), foram também considerados.

A metodologia utilizada na execução deste trabalho foi a sugerida nos trabalhos desenvolvidos pela United States Environmental Protection Agency (USEPA/2003).

METODOLOGIA

As amostras do projeto foram coletadas em pontos distribuídos aleatoriamente nas drenagens e nos estuários da RMR. O mapa de localização dos pontos de amostragem encontra-se no mapa em anexo.

Uma pequena draga de arrasto foi utilizada na coleta de sedimento de fundo, com cuidados específicos no seu manuseio, para evitar a contaminação das amostras de: sedimento de corrente nas drenagens dos rios e sedimento de fundo nos estuários (parte central).

Nos trabalhos de Lins & Assis (1997), Lins & Wanderley (1999) e Wanderley & Lins (1999), as amostras foram analisadas para 36 elementos traços por ICP-AES, AA, AAGH, AAGV e EIE com abertura de EDTA 5% a frio, no Lakefield Geosol.

Para este trabalho as amostras foram analisadas para 32 elementos traços por ICP-AES, AA e AAGV, com abertura de água régia, no LAMIN e no Lakefield Geosol.

RELATO DO TRABALHO

Para efeito comparativo foram utilizados parâmetros limiares de qualificação de sedimentos para diversos elementos obtidos de várias fontes, (Nooa Squirts., 1999; Ingersoll *et al.*, 2000; USEPA, 2003) e alguns limiares utilizados pela USEPA e pela FDA Food and Drug Administration (USEPA, 1997) na classificação de toxicidade de alimentos (Tabela 1). Alguns dos parâmetros obtidos são de sedimentos de ambientes estuarinos e marinhos. Em pesquisas desenvolvidas em projetos da USEPA observou-se que inexistem diferenças significativas na sensibilidade das biotas marinhas, estuarinas e as de água doce, em relação aos contaminantes.

As estações de amostragem e os pontos anômalos estão representados na figura 1.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nos trabalhos executados ao norte da RMR, não foram detectadas concentrações anômalas dos elementos analisados, com exceção do mercúrio. Este elemento apresentou valores anômalos (alguns com mais de 1000 ppb) na drenagem do rio Botafogo e no canal de Santa Cruz que separa a ilha de Itamaracá do continente. Esta região é a principal fornecedora de frutos do mar para a RMR. Esta área é também importante pólo turístico da região. A fonte desta contaminação está, por conseguinte a montante do ponto de coleta, dentro da bacia de captação da amostra. Em distritos industriais unidades de produção de cloro e soda cáustica são potencialmente poluidoras para mercúrio (ATSDR, 1999).

Como esperado, os contrastes analíticos obtidos foram maiores na abertura com água régia deste projeto que naqueles obtidos

com abertura com EDTA. Os elementos Ag, As, Be, Cd, Mo, Sn, e W, não foram detectados com abertura de EDTA.

Os resultados obtidos na Lagoa Olho d'Água, mostraram concentrações residuais de Pb, Zn, Ni e Cu, Lins & Assis (1997). Destas concentrações, apenas o Pb apresenta valores anômalos de até 680 ppm. A provável fonte deste contaminante seria o antigo Departamento de Caça e Pesca do Clube Náutico Capibaribe (chumbo de caça) que durante muitos anos foi estabelecido no local. Com base neste trabalho podemos tecer algumas considerações:

- Não existe uma contaminação significativa dos sedimentos da área para os outros elementos analisados, ao nível das informações geradas pelos dados do projeto.
- Quase todas as anomalias estão localizadas na parte norte da área principalmente na drenagem do rio Botafogo, a jusante da barragem da COMPESA, que abastece parte do Grande Recife, e no canal de Santa Cruz que separa a Ilha de Itamaracá do continente.

Propõe-se então algumas recomendações para trabalhos futuros:

- Incremento de trabalhos na RMR principalmente em drenagens da parte norte, com maior adensamento da malha e maior nº de parâmetros investigados.
- Continuidade de serviços geoquímicos de forma a estabelecer mais parâmetros importantes para um diagnóstico completo dos sedimentos superficiais da área, tais como: análise dos compostos orgânicos; estudo da biodisponibilidade de elementos e toxicidade dos sedimentos; avaliação da biota; quantificação de sedimentos contaminados, etc. fazendo uma conexão com um estudo de manejo de bacias e monitoramento ambiental.
- A RMR possui características peculiares que permitem estabelecer uma metodologia nacional para áreas metropolitanas com presença de estuários e para efeito comparativo é importante se estabelecer uma metodologia analítica padrão para o Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INGERSOLL, G.G.; MacDONALD, D.D.; WANG, N.; CRANE, J.L.; FIELD, L.J.; HAVERLAND, P.S.; KEMBLE, N.E.; LINDSKOOG, REBEKKA A.; SEVERN, C.; SMORONG, D. 2000. *Prediction of sediment toxicity using consesus-based freshwater sediment quality guidelines.* Washington, United States Geological Survey, 25p. (EPA 905/R-00/007) Disponível em: < http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfdocs/91126.pdf > Acesso em: 12 fev. 2003.

LINS, C.A.C.; ASSIS, H.M.B. 1997. Caracterização geoquímica da Lagoa Olho D' Água, Região Metropolitana do Recife. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 6. Anais. Salvador, SBG, 1:61-64.

LINS, C.A.C.; WANDERLEY, A.A. 1999. Distribuição de mercúrio em drenagens ao Norte do Recife, estado de Pernambuco. *Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 5; Congresso Brasileiro de Geoquímica, 7.* Anais. Porto Seguro, SBG:119-121.

NOOA SQUIRTs. *Screening quick reference tables.* Wasington, 1999. 12p. Disponível em < http://response.restoration.noaa.gov/cpr/sediment/squirt.pdf > Acesso em 12 fev. 2003.

USEPA. *The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States.* Washington, United States Environmental Protection Agency, 1997. (EPA.823-R-97-006) Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/cs/congress.html> Acesso em: 12 fev. 2003.

WANDERLEY, A.A. & LINS, C.A.C. Caracterização geoquímica preliminar da área ao Norte do Recife, estado de Pernambuco *Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 5; Congresso Brasileiro de Geoquímica, 7.* Anais. Porto Seguro, SBG:202 - 204.

Tabela 1. Parâmetro limiares de qualificação de sedimentos.

ELEMENTOS	(1) CBP	(2) SQUIRT	(3) EPA (AET_L - AET_H)	(4) EPA (ERL - ERM)	(5) EPA (TEL - PEL)	(6) EPA NHQ	(7) FDA G/A/TL
Ag (ppm)		4,5	6,1 - 6,1	1 - 3,7	0,733 - 1,77	54	-
As (ppm)	33	17	57 - 700	8,2 - 70	7,24 - 41,6	3,2	6,8
Cd (ppm)	4,98	3	5,1 - 9,6	1,2 - 9,6	0,676 - 4,21	5,4	3
Co (ppm)	-	(10)	-	-	-	-	-
Cr (ppm)	111	95	260 - 270	81 - 370	52,3 - 160	54	11
Cu (ppm)	149	86	390 1300	34 - 270	18,7 - 108	400	-
Hg (ppb)	1060	560	590 - 2100	150 - 710	130 - 696	1100	1000
Mo (ppm)	-	-	-	-	-	54	-
Ni (ppm)	48,6	43	-	20,9 - 51,6	15,9 - 42,8	220	70
P (ppm)	-	-	-	-	-	-	-
Pb (ppm)	128	127	450 - 660	46,7 - 218	30,2 - 112	-	1,3
Sb (ppm)	-	3	150 - 200	-	-	4,3	-
Se (ppm)	-	4,5	-	-	-	54	-
Zn (ppm)	459	520	410 - 1600	150 - 410	124 - 271	3200	-

(10) - Valor obtido para sedimentos marinhos

(1) CBP - Consensus based PEC (probable effect concentration), INGERSOLL et al., 2000

(2) SQUIRTs - Screening quick reference tables, NOAA, 1999

(3) (AET_L - AET_H) - Apparent effects treshold-low - Apparent effects treshold-high - sedimentos estuarinos Barrick et al., 1988 (clt. USEPA, 1997)

(4) (ERL - ERM) - Effects range-low - Effects range-median - sedimentos marinhos e estuarinos Long et al., 1995 (citado em USEPA, 1997)

(5) (TEL - PEL) - Treshold effects level - Probable effects level - sedimentos marinhos e estuarinos FDEP, 1994 (citado em USEPA, 1997)

(6) NHQ - Noncancer hazard quotient = 1, em peixes USEPA, 1997

(7) FDA (G/A/TL) - Food and Drug Administration - Guidance/Action/Tolerance level USFDA, 1993 (citado em USEPA, 1997)

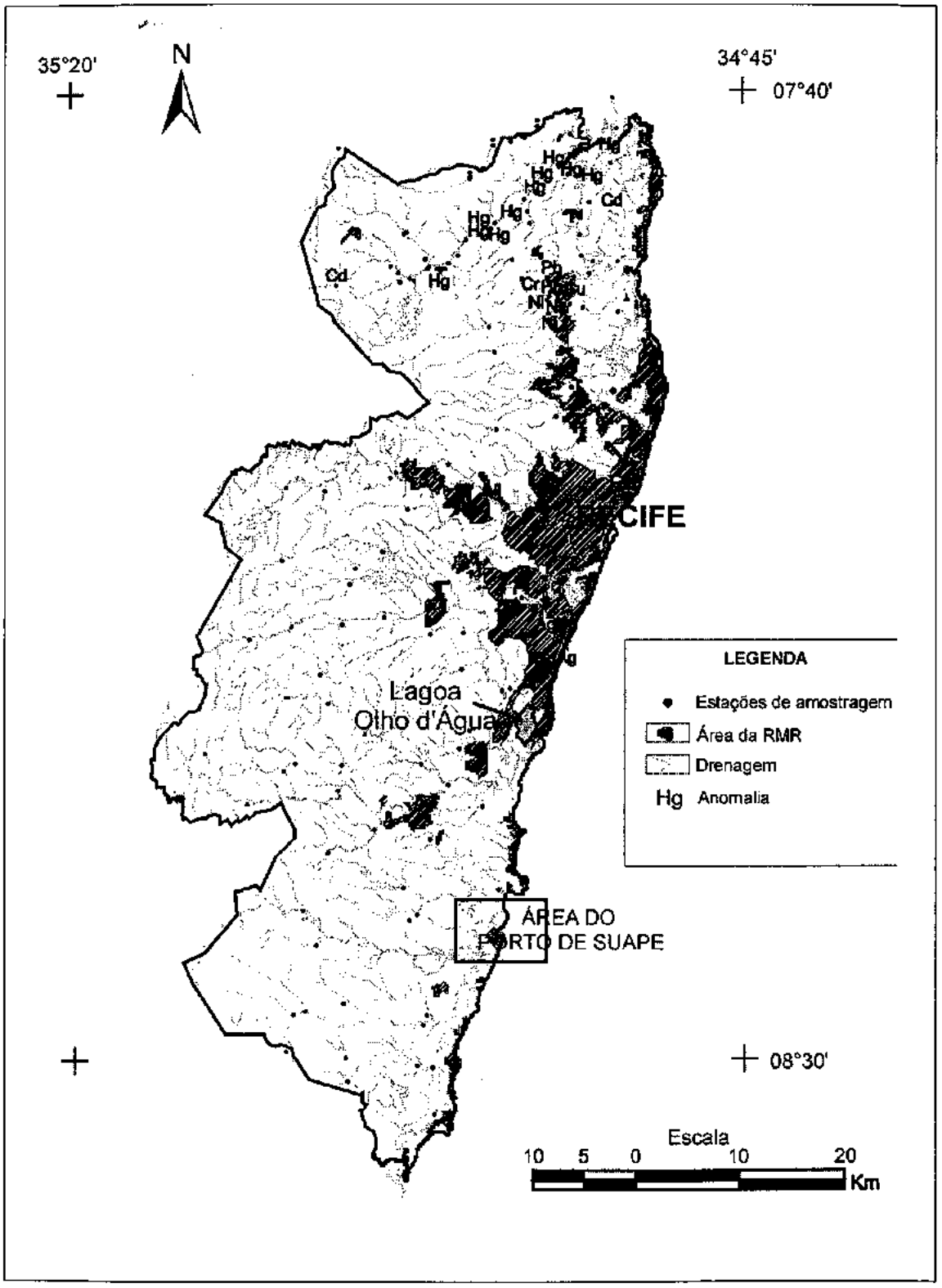


Figura 1. Mapa de amostragem dos pontos anômalos.

MATERIAL ENDURECIDO FERROMANGANESÍFERO CONTENDO ALTAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO - MUNICÍPIO DE SERRA DO NAVIO/AMAPÁ

Santana, P.S.[1,2] & Ribeiro, L.P.[2]

[1]Departamento de Ciências Aplicadas (CEFETBA). Salvador-BA. patyana@cefetba.br;
[2]POS-GEMA, Instituto de Geociências (UFBA). lucedino@ufba.br.

ABSTRACT

The present work was developing in Serra do Navio district, that are a free area to influence direct of anthropogenic mercury from goldmining activities. The study effectuated in the ferrallitic soils, along slope, exhibit mercury accumulation in the superficiais horizon and the hardened elements rich to iron and manganese. The degradation from this hardened elements was dischaging the mercury to migrate in the course of the jusant. Possible, the mercury are being recapture by iron courase in the neoformation, that occur in deep zones more as montant.

INTRODUÇÃO

O presente estudo foi desenvolvido no município de Serra do Navio (AP), em solos lateríticos contendo elementos endurecidos ferromanganesífero com altas concentrações de mercúrio. Um balanço químico, realizado por Melfi *et al.* (1998), indica está havendo uma retenção do mercúrio na cobertura pedológica da área estudada, pois sua saída para o sistema aquático é praticamente zero. A área foi escolhida por seu fácil acesso e principalmente por estar isenta da influência direta dos processos de beneficiamento de ouro, apesar de estar próxima a uma mineração de manganês, ainda assim se situa numa porção conservada.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área estudada se localiza a 8km a montante da cidade de Serra do Navio, seguindo pelo rio Amapari. Geologicamente, ocorrem rochas metassedimentares, nas fácies xisto verde e anfibolito, pertencentes ao Grupo Vila Nova, contendo níveis manganesíferos (BRASIL, 1974). O clima tropical, com altas temperaturas e elevadas precipitações, favorece ao desenvolvimento da cobertura lateríticas, onde são encontrados níveis endurecidos ferromanganesíferos.

As descrições morfológicas foram efetuados por Boulet *et al.* (1994) através de trincheiras (SN1 – montante e SN5 – jusante) locadas ao longo de uma mesma vertente. O material pulverulento e endurecido foram coletados em diferentes níveis de profundidades e enviados para análise química. Com espectrômetro de fluorescência de raios-X foram dosados o Fe_2O_3 e o MnO e para quantificar o mercúrio utilizou-se o espectrômetro de absorção atômica com geração de vapor a frio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A trincheira SN1, locada a montante da vertente, apresenta uma sucessão geral de horizontes divididos da superfície para base em: a) camada superficial basicamente composta de material argiloso; b) nódulos e blocos ferromanganesífero de até 30 cm de diâmetro; material endurecido manganesífero e contínuo no limite da trincheira, penetrado por canais preenchidos por material microagregado; c) nódulos ferruginosos, que diminuem de tamanho em direção a base; uma grande faixa de manchas pretas, vermelhas, violáceas e brancas e d) rocha muito alterada. Foi verificado que com o aumento da profundidade ocorre a diminuição da umidade, materializando uma dificuldade de escoamento vertical, o que acarreta uma migração de fluidos predominantemente lateral.

Na trincheira de jusante (SN5), a maioria dos nódulos são ferruginosos e começam a aparecer desde a superfície, em função de contribuições provindas do material situado nas porções mais altas da vertente. A partir de 220 cm, há influência de um nível freático que dá uma coloração variegada ao material até o nível de 740 cm. Abaixo de 740 cm, parece estar havendo a neoformação de uma couraça com coloração violácea.

No balanço lateral entre as vertentes, observa-se que o material endurecido se revela mais fragmentado e retrabalhado a jusante, com redução do tamanho dos nódulos e predominância da coloração violácea em detrimento da coloração preta, própria do manganês.

As análises químicas, realizadas em amostras de material pulverulento e nódulos ferromanganesífero nas profundidades de 60-70 cm e 110 cm na trincheiras SN1 e nos intervalos de 0-20 cm, 40-50 cm, 140-150 cm, 200 cm, 250 cm, 300 cm, 350 cm e 400 cm na trincheira SN5, identificaram dois principais setores de enriquecimento em mercúrio, os horizontes superficiais e os setores contendo elementos endurecidos ferromanganesíferos (Figura 1 e 2). Em estudos anteriores Melfi *et al.* (1998), confirmaram esta tendência nestes mesmos solos.

Tanto na trincheira SN1 como na SN5, notou-se que o material pulverulento dos horizontes mais superficiais (primeiros 70 cm) exibiam níveis de mercúrio entre 126 à 196 ppb. Estes valores excedem a 100 ppb, considerado por Lacerda *et al.* (1987) como limite para solos não contaminados por mercúrio. Os nódulos, nos primeiros 70 cm da trincheira SN5, geralmente apresentam valores mais baixos em mercúrio que o material pulverulento da profundidade correspondente (Figura 2). O aumento dos

níveis de mercúrio nos horizontes superficiais, não só está vinculada a degradação dos elementos ferromanganesíferos, como sobretudo, está ligada a deposição do mercúrio antrópico transportado pela atmosfera de áreas longínquas, como já sugerido por Oliveira *et al.* (2001).

Vários autores (Melfi *et al.*, 1998, Fadini & Jardim, 2001, Roulet & Lucotte, 1995) perceberam que existe uma forte associação do mercúrio à fase mineral, principalmente com o ferro e às vezes com alumínio, do que à fase orgânica. Nas trincheiras estudadas, os maiores valores em ferro estão associados com as amostras dos nódulos ferromanganesíferos, e geralmente estão relacionados com os mais elevados valores de mercúrio encontrados. No entanto, os percentuais de manganês são muito baixos, inferior a 0,08%, e parecem não estar interferindo na distribuição de mercúrio (Figura 01 e 02).

Na trincheira SN1, os níveis de mercúrio, dosados no nódulo, passam de 371 ppb, no intervalo de 60-70 cm, para 921 ppb, na profundidade de 110 cm. (Figura 01). Estes resultados são reflexos das condições intempéricas mais ativas nos horizontes superficiais favorecendo a degradação dos nódulos mais superficiais. As soluções descendentes migram percolando através dos canais existentes no nível manganesífero contínuo se enriquecendo, dentre outros metais, em mercúrio. À 110 cm, a porosidade tubular favorece o aumento das condições oxidantes, o que desencadeia a imobilização do ferro e do mercúrio.

Na trincheira SN5, o mercúrio nos nódulos ferromanganesíferos se apresenta com valores crescentes de 0-20 cm até intervalo de 140-150 cm, onde é encontrada uma concentração máxima de 895 ppb (Figura 02). O intervalo de 140-150 cm marca a transição das condições oxidantes para redutoras, em função da oscilação do nível freático, o que ocasiona a reprecipitação do ferro juntamente com o mercúrio.

Em zonas mais profundas, amostras a partir de 200 cm, tanto os nódulos e como o material pulverulento da trincheira SN5, exibem níveis decrescentes de mercúrio (Figura 02), em função das condições predominantemente redutoras que possibilitam a desestabilização dos nódulos e mobilização do mercúrio.

CONCLUSÃO

Apesar de não estar sob a influência direta do mercúrio antrópico, Serra do Navio exibe níveis elevados deste metal. No geral, os valores de mercúrio na material pulverulento é mais baixo do que nos nódulos ferromanganesíferos, a exceção dos horizontes superficiais que recebem contribuições de mercúrio de origem antrópica transportado pela atmosfera. Os maiores valores de mercúrio encontrados nos elementos endurecidos ferromanganesíferos estão associados aos maiores percentuais de ferro. Os valores anômalos do metal pesado, dosados em nódulos (faixa entre 868 à 921 ppb), são considerados muito altos para solos não contaminados.

A degradação dos elementos endurecidos ferromanganesíferos, ao longo da vertente, libera o mercúrio, que em função da dinâmica de escoamento lateral, migra em direção a jusante. Apesar de não ser objeto de estudo deste trabalho, é possível que a couraça ferruginosa em neoformação, que ocorre na profundidade de 740 cm na trincheira de jusante (SN5), esteja readsorvendo e imobilizando o mercúrio provindo dos setores a montante e dos horizontes mais superficiais.

REFERÊNCIAS

BOULET, R. *et al.* 1994. *Relatório de campo: Serra do Navio, Xp.* Texto digitado.

FADINI, P.S. & JARDIM, W.F. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?. *The Sci.of the Total Environ.*, 275:71-82.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretária Geral. 1974. *Projeto RADAMBRASIL. Folha NA/NB Macapá. Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra.* Rio de Janeiro, DNPM, (Levantamento de Recursos Naturais, 6).

LACERDA, L.D., *et al.* 1987. Contaminação por mercúrio na Amazônia: avaliação preliminar do rio Madeira, Rodônia. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 1. Anais. Porto Alegre, SBCS, 2:165-169.

MELFI, A.J. *et al.* 1998. *Estudos do Ciclo do Mercúrio no Ecossistema da Floresta Amazônica : avaliação do impacto da mineração de ouro com utilização de mercúrio. Relatório Final.* PADCT/CIAMB-CNPq, 206p.

OLIVEIRA, S.M.B; MELFI, A.J.; FOSTIER, A.H.; FORTI, M.C.; FÁVARO, D.I.T.; BOULET, R. 2001. Amazonian soils as in important sink for mercury. *Water, Air and Soil Pollution*, 26: 321-337.

ROULET, M. & LUCOTTE, M. 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical, rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air and Soil Pollution*, 80:1079-1088.

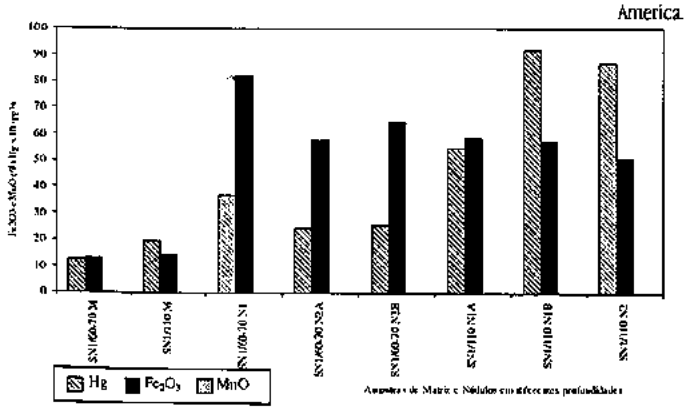


Figura 1. Distribuição de mercúrio na trincheira SN1 em nódulos ferromanganesífero (N1, N1A, N1B, N2) e no material pulverulento (M), em diferentes profundidades (60-70 e 110 cm).

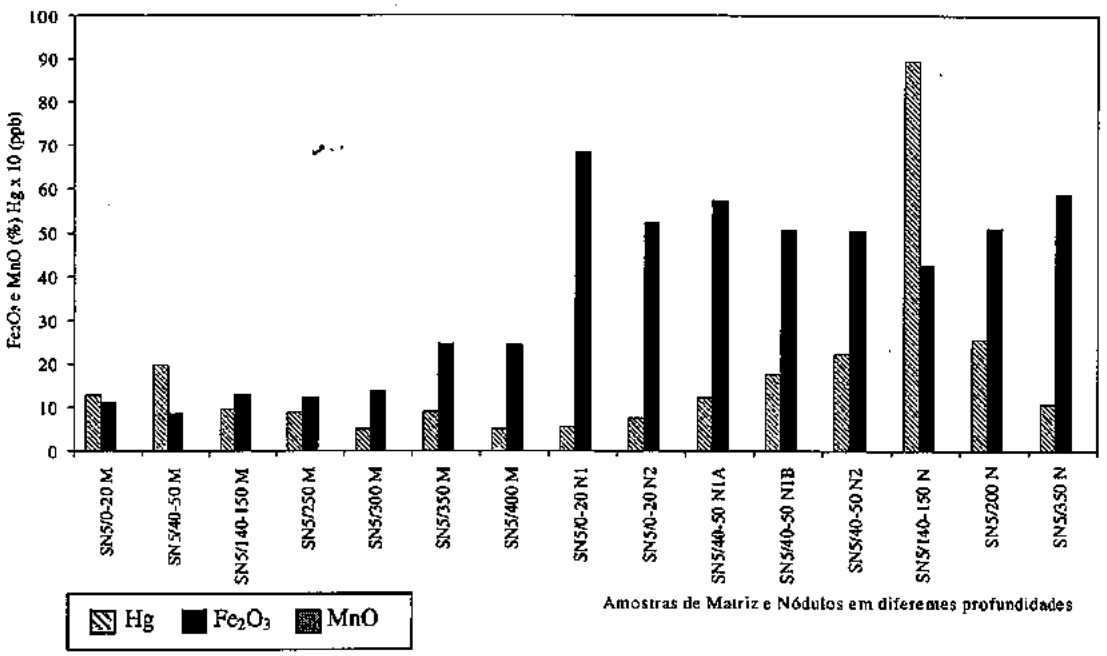


Figura 2. Distribuição de mercúrio na trincheiras SN5 em nódulos ferromanganesífero (N1, N1A, N1B, N2) e no material pulverulento (M), em diferentes profundidades (0-20, 40-50, 140-150,250, 300, 350 e 400 cm)

DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DO ÍON ZINCO PARA O ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DE METAIS EM SOLOS RESIDUAIS

Alamino, R.C.J.[1]; Polivanov, H.[2] & Mendonça, J.G.[3]

[1]Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental, Departamento de Geologia (UFRJ). reyks@hotmail.com;
[2]Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental, Departamento de Geologia (UFRJ). helena@acd.ufrj.br
[3]Setor de Geologia Regional e Econômica, Departamento de Geologia (UFRJ). graciano@geologia.ufrj.br

ABSTRACT

This research is concerned on determinate, through batch tests, the action of the bentonite in the delay process of metal migration in the environment. The investigation of equilibrium time was carried out by using a set of five materials with different ratios of soil and bentonite, and solutions of zinc with a known concentration. The EPA (1992) suggested that the equilibrium time should be the minimum amount of time needed to establish a rate of change of the solute concentration equal or less than 5% per 24-hour interval, and recommend a minimum of four agitation intervals (1, 24, 48 and 72 hours) representing the amount of time the solution and the adsorbent are in contact. The results indicated that equilibrium was given before the initial 24 hours.

INTRODUÇÃO

A proteção do meio ambiente é um importante problema da atualidade e envolve duas questões fundamentais relacionadas à Geologia Ambiental. A primeira, a análise da migração de contaminantes, a partir do local onde os resíduos são dispostos e a segunda, a garantia da estabilidade dos locais usados para a disposição dos resíduos (Tressoldi & Consoni, 1998). A presença de metais pesados no solo é generalizada em condições naturais. Atividades como a mineração e o beneficiamento de metais, a queima de combustíveis fósseis, a aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, a disposição de lodos de esgotos urbanos e industriais, águas residuárias e resíduos de indústrias de beneficiamento químico, adicionam ao solo materiais que contêm esses elementos, podendo atingir concentrações que comprometem a qualidade dos ecossistemas. A avaliação do potencial de risco e da toxicidade de metais em solos requer a

avaliação da quantidade de metal que é móvel. Um dos fatores mais importantes na análise do potencial de risco de áreas contaminadas é o conhecimento das características físicas, químicas e mineralógicas dos solos. Os solos tropicais são, em grande parte, representados por processos de elevado grau de intemperismo, e respondem por aproximadamente 70% do território brasileiro. Em investigações de áreas contaminadas é importante determinar os argilominerais presentes nos solos e os teores de óxido-hidróxidos de Fe e Al, devido à alta afinidade dos metais pela superfície desses materiais. Análises químicas, mineralógicas e físicas são de grande valia, pois revelam a constituição dos solos destacando-se, entre outros fatores, a composição das argilas, já que o comportamento dos metais é variável também em função do tipo de argilomineral predominante.

A execução deste projeto visa o estudo de contaminantes através dos ensaios de Equilíbrio em Lote e o estudo da influência da bentonita no processo de adsorção de íons metálicos no meio físico, permitindo assim eventualmente prever a mobilidade destes contaminantes e os princípios básicos de interação entre estes e o solo.

MATERIAIS E MÉTODOS

O perfil de onde os solos foram coletados está inserido em uma saibreira que cede material para aterro nas regiões circunvizinhas, situado na estrada da Covanca nº 1395, em frente ao clube Vale do Paraíso, em Jacarepaguá, no município do Rio de Janeiro. Este perfil divide-se da seguinte maneira, de acordo com as características dos horizontes: Horizonte A com a espessura de 10cm; Horizonte B com espessura de 40cm e Horizonte C correspondente ao solo residual, com espessura até a cota base de 24m. Neste trabalho foram utilizadas as amostras de solo do Horizonte C, que foram ainda misturadas em laboratório com bentonita (adquirida no comércio local) a proporções de 0, 25, 50, 75 e 100%. As amostras compostas foram designadas Tipo 1C; Tipo 2C, Tipo 3C, Tipo 4C e Tipo 5C, respectivamente.

As soluções (contaminantes) utilizadas nos ensaios foram preparadas através da diluição de padrões de zinco e de $ZnSO_4.7H_2O$ em água deionizada. Foram elaboradas soluções com concentrações de 2000 ppm.

Caracterização do ensaio

O ensaio de equilíbrio em lote tem por objetivo a determinação da adsorção característica do solo com respeito a íons específicos (Shackelford & Daniel, 1991) sendo conhecido também como ensaio de batelada (batch test). Consiste na mistura em série de um volume determinado de solução contendo diferentes concentrações de soluto com uma massa de adsorvente, por um tempo determinado. As suspensões são agitadas e ao término do período de agitação é separado o adsorvente e analisada quimicamente a solução de cada mistura.

Inicialmente, foi preciso determinar o tempo mínimo necessário para que a mistura (sólido+solução) devesse permanecer em contato, para permitir a interação entre o solo e o contaminante possibilitando assim, que a maior parte das reações ocorresse. Este ensaio de "Determinação do Tempo de Equilíbrio" consistiu na mistura do solo com a solução obedecendo a uma razão de 1:4 (solo: solução) que foi previamente estabelecida, segundo as normas EPA (1992). As misturas então, dispostas em tubos de teflon e vedadas, foram colocadas no agitador orbital, e retiradas do sistema de agitação em intervalos específicos: depois da primeira hora, e em seguida, a cada 24 horas até se completar um total de 72 horas. Por fim, os tubos foram levados à centrífuga para a separação das fases sólida e líquida. Alíquotas dos sobrenadantes foram retiradas e a concentração dos contaminantes foi determinada por absorção atômica. Os dados obtidos foram plotados em gráficos de escala linear. A ordenada representando o tempo em horas, e a abscissa representando a concentração no equilíbrio da solução de zinco, como pode ser observado na Figura 1.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos nos ensaios de determinação do tempo de equilíbrio, observa-se que as reações de adsorção de zinco pelo solo residual ocorrem rapidamente, estabilizando-se nas primeiras 24 horas.

Pode-se observar, também, pela posição das curvas que, de acordo com o teor de bentonita presente na mistura, pode-se relacionar que a maior sorção ocorreu para os solos que são compostos unicamente por bentonita.

A bentonita influencia de maneira significativa na retenção de metais, quando estes fazem parte da constituição do solo. Como esperado, quanto maior o teor de bentonita no solo, maior a sorção.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da PETROBRAS, pelo financiamento da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAMINO, R.C.J. 2002. *Estudo da interação da matéria orgânica com íons metálicos e sua influência nos parâmetros de transporte de contaminantes em solos.* Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro/Depto. de Geologia, 71p. Monografia de Graduação em Geologia.

EPA – Environmental Protection Agency. 1992. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. *Technical Resource Document*, EPA/530/SW-87/006-F, Washington, D.C.

MENDONÇA, R.M.G. 2000 *Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do estado do Rio de Janeiro.* Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Coppe, 185p. Dissertação de mestrado.

SHACKELFORD, C.D. & DANIEL, D. 1991. Diffusion in saturated soil I: background. J. *Geothec. Engineering*, 117 (3): 467-484.

TRESSOLDI, M. & CONSONI, A.J. 1998. Disposição de resíduos. In: OLIVEIRA, A.M.S. & BRITO, S.N.A. (Orgs). *Geologia de engenharia*. São Paulo, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, p. 343-360.

ESCOLA DE MINAS - DEGEO/DEMIN

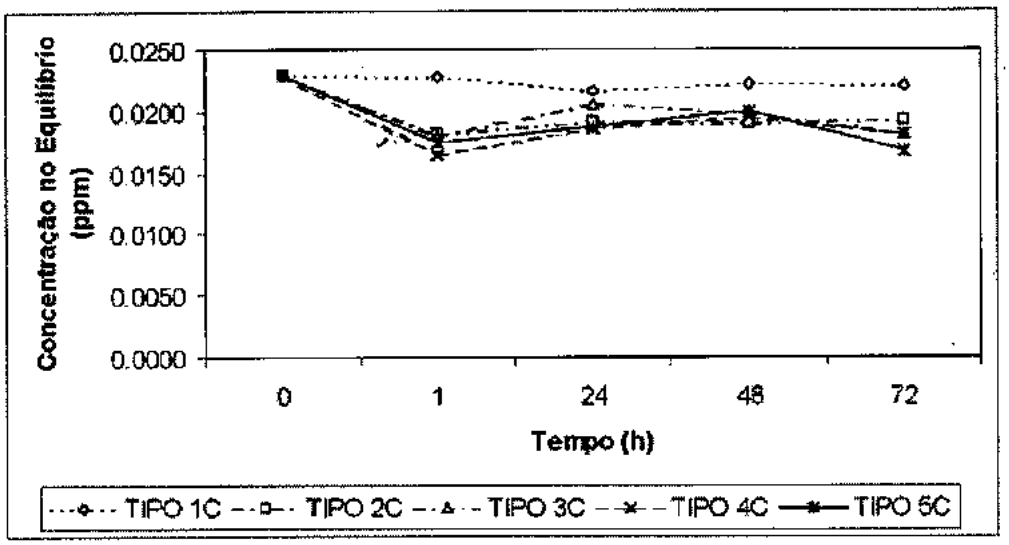


Figura 1. Tempo de equilíbrio do íon Zn.

ESTUDO EXPERIMENTAL DE SORÇÃO E DESORÇÃO DE FENÓIS NA ZONA INSATURADA NA ÁREA DA ALBRAS – BARCARENA (PA)

Pacheco Júnior, A.C.[1] & Souza, E.S.[1]

[1]Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG/UFPA). alvjr@ufpa.br

ABSTRACT

This experimental work has studied the sorption and desorption capacities of phenols in ALBRAS plant soil, described by 1A and 1B samples collected there.

The results using concentration of 25 mg/L of phenol in pH 5 and 8 showed an increasing sorption capacities rising with the time of contact. However, assays taking a concentration of 50 mg/L keeping the same conditions of pH and shaking times didn't show that trend. It should be caused by the limit of saturation being reached during the first 6 hours of shaking.

The rate of phenols adsorbed with the time of shaking for concentrations above (25 and 50 mg/L) showed a fast process of sorption.

All sample is studied have demonstrated that the average of adsorbed phenols correspond to 36% from total, while the desorption assays showed a lower reversible reactions and therefore the amount of phenol retained on soil profile was high.

INTRODUÇÃO

Os estudos experimentais de sorção e desorção de fenóis foram realizados nas amostras de solo 1A e 1B da área da fábrica da Albras (Figura 1).

Os fenóis são compostos orgânicos aromáticos relativamente ácidos ligados diretamente ao núcleo benzênico (Nascimento, 2002). São muito tóxicos aos organismos vivos, podendo prejudicar os processos biológicos de tratamento de esgoto ou a digestão do iodo (Albras, 2002). Concentrações tóxicas para o homem são da ordem de 13 mg/Kg, bem superiores às normalmente encontradas nas águas (Nascimento, 2002) sendo que para estes o valor máximo permissível estabelecido pelo padrão de potabilidade da portaria 1469 do ministério da saúde, de 29/12/2000 não deve ultrapassar 0,0001 mg/L. Na indústria do alumínio os fenóis provêem principalmente das fábricas de anodo onde ocorre em pequenas concentrações, originadas a partir dos resíduos finos da matéria-prima coque e piche (Albras, 2002).

A metodologia adotada neste estudo seguiu aquela do trabalho de Banat *et. al.* (1999) que estudaram os processos de sorção e desorção de fenóis em bentonita. Para a determinação do teor de fenóis após os ensaios de sorção e desorção foram utilizados respectivamente os métodos colorimétrico direto com 4-aminoantipirina (Método A) e colorimétrico com 4-aminoantipirina de extração com clorofórmio (Método B), ambos da ABNT – NBR 10740 (1989). Durante os ensaios foram realizadas 76 análises, sendo 12 para determinação da

concentração natural de fenóis, 48 para determinação da capacidade de sorção e 16 para avaliação da capacidade de desorção das amostras consideradas.

A falta de conhecimento do comportamento de fenóis nos sedimentos da zona instaurada aliada à alta vulnerabilidade de contaminação das águas subterrâneas do aqüífero livre (Rodrigues, 1999) motivou a realização desse estudo na área da Albras, sendo realizados ensaios experimentais de sorção e desorção da espécie química em questão.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ensaios de Sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em quatro etapas nas amostras de solo 1A e 1B na área fábrica da Albras, para concentrações inicias de fenóis de 25 e 50 mg/L, em condições de pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Nos dois primeiros ensaios, para uma concentração inicial de fenóis de 25 mg/L e tempos de contato de 6, 24 e 48 horas, os teores de fenóis sorvidos foram maiores para valores de pH 5 e para a amostra 1A que apresentou maior teor de matéria orgânica (2,27%) em relação a amostra 1B (0,554%). Como exemplo disso os teores de fenóis sorvidos pela amostra 1B que em pH 5 e tempo de contato de 48 horas foi de 11,79 mg/L (0,2 mg/g) enquanto que para pH 8 o teor sorvido foi de apenas 3,96 mg/L (0,08 mg/g). Com relação à influência da matéria orgânica, um exemplo é os teores de fenóis sorvidos pelas amostras 1A e 1B, que em pH 5 e tempo de contato de 6 horas, apresentaram teores de 14 mg/L (0,28 mg/g) e 5,28 mg/L (0,11 mg/g) respectivamente. Nos dois últimos ensaios, para a concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, não foram observadas diferenças significativas nos teores de fenóis sorvidos para os dois níveis de solo estudados, independentemente das condições de pH, tempo de agitação, teor de matéria orgânica, obtendo-se um valor mínimo de 21,86 mg/L (0,43 mg/g) e um máximo de 25,54.(0,51 mg/g). A figura 2 mostra o resultado percentual dos quatro ensaios, destacando uma maior diferença no aumento da capacidade de sorção de fenóis entre as amostras 1A e 1B em concentrações de 25 mg/L sob os valores de pH 5 e 8 e tempos de agitação 6, 24 e 48 h para os dois primeiros ensaios. No caso dos dois últimos ensaios, a figura 2 mostra que não houve uma diferença significativa quanto à maior capacidade de sorção entre as amostras 1A e 1B sob os valores de pH 5 e 8 e tempos de agitação 6, 24 e 48 h.

Ensaios de Desorção

Foram realizados dois ensaios de desorção nas amostras 1A e 1B utilizadas nos ensaios de sorção, a um tempo de agitação de 48 h e pH 5 e 8. No primeiro ensaio de desorção os teores ressolubilizados a partir das amostras 1A e 1B foram bastante baixos, próximos de 0,01 mg/L, tanto em pH 5 como com pH 8. No segundo ensaio, os teores de fenóis ressolubilizados também foram baixos. No entanto para este ensaio, em pH 8 as concentrações foram próximas de 0,02 mg/L, cerca de duas vezes aquelas obtidas para pH 5. Com base nos valores de desorção obtidos, verifica-se que a sorção de fenóis se mostrou praticamente irreversível, embora se constate uma ligeira elevação da desorção em pH básico. Essa elevação só foi constatada no ensaio a partir da amostra cuja concentração original foi de 50 mg/L (Figura 3).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de sorção de fenóis aumenta com o tempo de contato, diminui com o aumento de pH, sendo essa diminuição resultante de picos repulsivos entre os fenóis e os argilominerais, mais intensas em pH elevado. No geral, a amostra 1A teve uma média percentual de sorção de 55%, enquanto que na amostra 1B a média percentual foi de 33%. Essa maior capacidade de sorção de fenóis na amostra 1A foi atribuída à sua maior quantidade de matéria orgânica (média de 2,27 %, enquanto que a 1B apresentou média de 0,55%), uma vez que os fenóis em contato com a matéria orgânica sofrem reações oxidativas de decomposição formando enzimas e polímeros que entram na formação de moléculas de ácidos húmicos.

No caso dos ensaios de desorção observou-se que a quantidade de fenóis que sofreram reações reversíveis foi muito baixa e, portanto, a quantidade dessa espécie química que se manteve no solo ou que sofreu reações irreversíveis foi alta.

Embora a amostra 1B apresente uma maior porcentagem de argila, a caulinita não se mostrou efetiva na adsorção dos fenóis. Essa baixa capacidade de sorção de fenóis em solução pode ser explicada pelo fato desse mineral apresentar cargas negativas que repelem os fenóis os quais também possuem esse tipo de carga, quando em solução aquosa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. 1989. NBR 10740. *Água - Determinação de fenol total.* Métodos colorimétricos direto com 4-aminoantipirina (Método B) e com 4-aminoantipirina de extração com clorofórmio.

ALBRAS. 2002. *Dispõe sobre dados referentes a localização, processo de produção do alumínio e seus principais insumos.* Disponível em: http://www.albras.net/principal.htm. Acesso em: 10 dez. 2002.

NASCIMENTO, L.V. 2002. *Características dos principais parâmetros para a determinação da qualidade da água. CPRM/SUREG/BH.* Agência Técnica da Bacia do Rio do Doce, disponível em: http//www.Mma.gov.br/port/srh/acervo/publica /doc/ zoneamento/anexo2.pdf. Acesso em 20 dez. 2002.

RODRIGUES, S.F.S. 1999. Vulnerabilidade do Aqüífero Livre na área de lançamento de rejeito sólido da Albras e avaliação preliminar dos riscos de contaminação – Barcarena-PA. UFPA/Centro de Geociências. Trabalho de Conclusão de Curso.

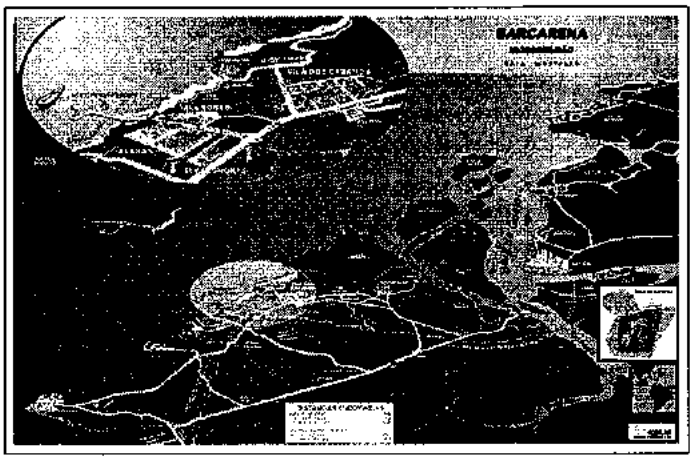


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo no complexo industrial Albras/Alunorte. Fonte: Albras (2002).

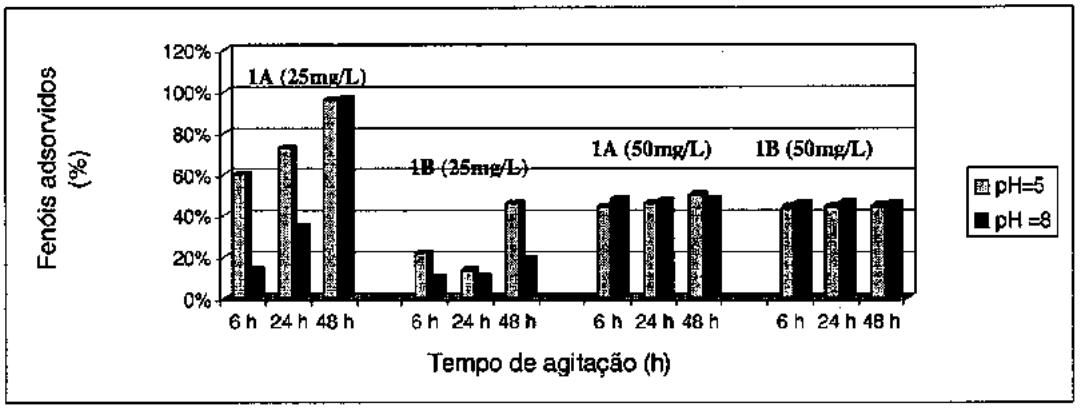


Figura 2. Porcentagem de fenóis sorvidas nos ensaios de sorção.

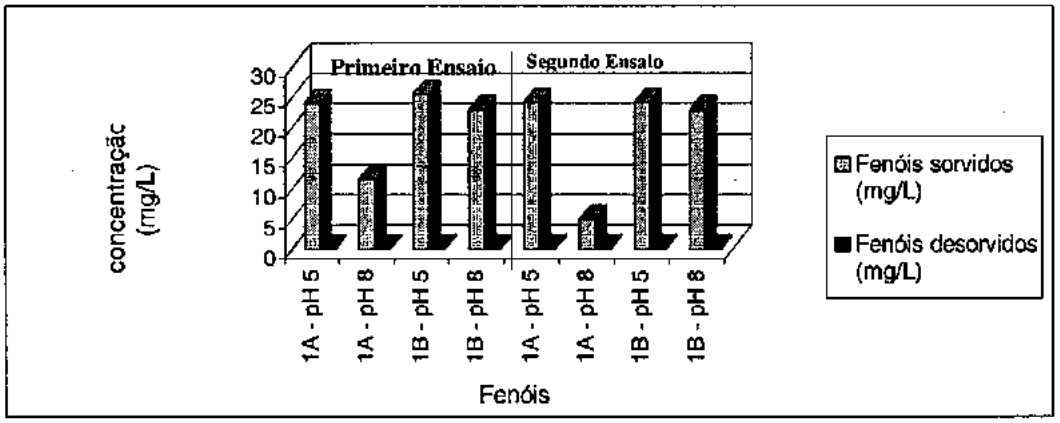


Figura 3. Relação entre a capacidade de desorção de fenóis a partir das amostras sorvidas 1A e 1B, a pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 horas.

HIDROQUÍMICA E QUALIDADE DAS ÁGUAS DE UM TRECHO DO BAIXO CURSO DO RIO AÇU, RIO GRANDE DO NORTE: IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

Melo Júnior, G.[1]; Costa, C.E.F;S.[1] & Cabral Neto, I.

[1]Departamento de Geologia (UFRN). Natal-RN. germano@geologia.ufrn.br

ABSTRACT

Non-filtered water samples from a segment of the Açu River and from two of its tributaries (RN State, Brazil) were sampled in four different occasions (October, 2001 to May, 2003), in order to evaluate the influence of natural and anthropogenic effects on physical, chemical and microbiological analytical data. Calculation of the Water Quality Index (WQI) gave good to excellent water quality for the river and tributaries, irrespective of possible anthropogenic or seasonal variations. Comparison of results with reference values established by the brazilian legislation showed violation for few of the analyzed parameters (e.g. pH, fecal coliforms, ammonia and Al), which may be due to seasonal variations and to changes in anthropogenic/geogenic inputs throughout the four sampling periods. For the remaining parameters, no violation was found. Piper trilinear diagram depicted uniform compositions for the river water and for the tributaries along the four sampling periods, with dominance of sodium and bicarbonate for the river water and of sodium, calcium and chlorine for the tributaries.

INTRODUÇÃO

O Rio Açu tem sua bacia hidrográfica encaixada nos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte, desaguando no litoral norte do Rio Grande do Norte. Em seu médio curso ele é represado por uma barragem que garante a perenização do restante de seu curso (cerca de 90 km), o qual corre no sentido aproximado de SSW para NNE até alcançar o mar. Particularmente após a citada barragem, o rio recebe influência de diversos fatores antropogênicos ao longo de suas margens e próximo a elas, destacando-se a existência de cidades-sede de municípios, povoados, atividade de fruticultura irrigada com utilização de agroquímicos, propriedades agropecuárias de médio e pequeno porte, campos petrolíferos em produção, rodovias e, em seu estuário, atividades de carcinicultura e salineira. Diante desse cenário foi escolhido um trecho de aproximadamente 6 quilômetros do Rio Açu, situado a cerca de 45 quilômetros a jusante da citada barragem, no qual foram avaliada as características hidroquímicas e de qualidade das águas do rio e de dois de seus afluentes de sua margem direita. Nesse trecho, o rio possui vazão média de 5 metros cúbicos por segundo e recebe influência da maioria dos fatores citados acima, excetuando-se apenas as atividades de carcinicultura e salineira. O clima reinante na área é semi-árido, com precipitação pluviométrica média anual de cerca de 650 mm. A estação chuvosa abrange os meses de janeiro a junho, com precipitação máxima mensal de aproximadamente 170 mm em abril, ao passo que a estação seca abrange os meses de julho a dezembro, com precipitação mínima mensal de aproximadamente 1 mm em outubro.

MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 1 mostra o mapa de localização das estações de amostragem. As coletas foram feitas em quatro etapas, desde outubro de 2001 até maio de 2003, de modo a abranger condições climáticas representativas de diferentes períodos. Em todas as coletas, as seis estações do rio foram sempre amostradas, ao passo que os afluentes foram amostrados apenas nas duas últimas etapas de coleta, sendo seis das dez estações amostradas na penúltima etapa e todos as dez amostradas na última. Cerca de 140 parâmetros analíticos foram obtidos para cada estação de amostragem, sejam eles medidos em campo (por exemplo, pH, condutividade e oxigênio dissolvido) ou em sub-amostras não filtradas (por exemplo, coliformes, íons maiores, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos e elementos químicos diversos). Parte desse banco de dados é aqui abordada, com o objetivo de comparar as características hidroquímicas e de qualidade das águas do rio e dos dois afluentes, em diferentes épocas climáticas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 mostra o sumário numérico das quatro etapas de coleta para os parâmetros utilizados no cálculo do Índice de Qualidade das Águas (IQA multiplicativo). Os teores de sólidos dissolvidos totais (não sumarizados na tabela, porém pouco inferiores aos teores de sólidos totais) enquadram as águas do rio como do tipo doce, ao passo que as dos afluentes são do tipo salobro. O IQA assume valores que classificam as águas do rio e dos afluentes como boa a ótima, sendo as variações desse índice creditadas principalmente a variações sazonais, além de possíveis mudanças no grau de impacto ambiental entre diferentes etapas de coleta. A Tabela 2 lista os valores de referência das Classes 2 (água doce) e 7 (água salobra) da Resolução N° 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, para o caso dos parâmetros analíticos que mostraram violação aos valores de referência dessa Resolução, e dá o número de estações que violaram esses parâmetros nas quatro etapas de coleta. Para parte dos parâmetros nessa tabela (exemplo: pH e Cd), as violações são esporádicas. Porém, para outros parâmetros (exemplo: coliformes, amônia, Al e Fe) as violações são mais freqüentes, ocorrendo em quase todas as

etapas de coleta, às vezes no rio e outras nos afluentes. Tal comportamento tanto pode ter origem sazonal quanto pode estar ligado a variações no aporte de constituintes antropogênicos ou geogênicos nos corpos de água amostrados e na partição desses constituintes entre os diferentes compartimentos do meio hídrico (água, sedimento de fundo e biota). Para outros parâmetros citados na Resolução do CONAMA em pelo menos uma das duas classes de água, e que também foram analisados no estudo mas não constam na Tabela 2 (odor, sabor, sólidos dissolvidos totais, nitrito, nitrato, sulfato, cloreto, Ag, As, B, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Se, Sn, U, V, Zn e benzo[a]pireno), não se observou violação. A figura 2 mostra o diagrama trilinear de Piper para as quatro etapas de coleta, plotado para a média das concentrações das amostras de cada etapa. Nesse diagrama, os pontos para as quatro coletas no rio plotam muito próximos entre si e próximos ao limite entre quatro campos, sendo o sódio e o bicarbonato os sais presentes em todos esses quatro campos, com participação importante de cálcio e cloreto. Os pontos para as duas coletas nos afluentes plotam também muito próximos entre si mas em posição diferente daquela do rio. No caso dos afluentes, suas águas nesse diagrama são classificadas como cloretadas cálcico-sódicas.

CONCLUSÕES

Parâmetros analíticos em amostras de água do rio Açu e em dois de seus afluentes mostraram que a qualidade de suas águas é boa a ótima, embora o ambiente estudado seja influenciado por atividades antropogênicas diversas. Para alguns parâmetros, há violações em relação aos valores de referência estabelecidos pelo CONAMA, as quais podem ter origem sazonal, combinada com variações nos componentes antropogênico e geogênico atuando na área de estudo. Com relação aos íons maiores dominantes, tanto as águas do rio quanto a dos afluentes mostram-se muito homogêneas ao longo das quatro etapas de amostragem. No caso do rio, o sódio e o bicarbonato são os íons dominantes. Para os afluentes, suas águas são cloretadas sódico-cálcicas, refletindo portanto regimes hidroquímicos diferentes para os dois tipos de corpos de água (rio e afluentes).

Tabela 1. Sumário numérico para os dados de IQA e para os parâmetros analíticos utilizados no cálculo desse índice. n corresponde ao número de amostras/estações de cada coleta.

Parâmetros Analíticos	Rio Açu, Outubro 2001, n = 6		Rio Açu, Janeiro 2002, n = 6		Rio Açu, Agosto 2002, n = 6		Afluentes, Agosto 2002 n = 6		Rio Açu, Maio 2003 n = 6		Afluentes, Maio 2003 n = 10	
	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor
	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
Temperatura, graus C	25,5	26,1	27,9	29,0	30,2	31,8	26,6	29,9	31,2	31,7	27,6	35,5
Turbidez, UNT	0,7	2,0	3,9	28,9	6,3	7,5	0,8	12,8	12,4	51,5	1,7	14,5
pH	7,88	8,74	7,12	7,72	8,52	8,75	7,71	8,57	7,52	8,02	7,65	8,23
Sólidos totais, mg/L	170,4	196,4	210,2	254,6	180,8	209,2	1974,4	7897,2	182,0	232,0	2295,2	10962
Oxigênio dissolvido, mg/L	5,01	5,99	4,69	5,49	5,10	5,91	4,74	6,76	6,38	8,61	6,08	10,18
DBO_5, mg/L	1,00	2,61	1,00	3,24	1,00	4,52	1,00	12,62	3,46	6,97	2,59	6,16
Coliformes fecais, UFC/100 mL	72	1515	0	793	240	1800	0	2440	0	20	0	1600
N total, mg/L	0,083	0,157	0,040	0,188	0,033	0,140	0,124	0,314	0,467	0,606	0,124	0,868
P total, mg/L	0,005	0,005	0,040	0,060	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,040	0,005	0,005
IQA	68	77	67	80	65	71	59	77	76	84	63	85
	Boa		Boa a ótima		Boa		Boa		Boa a ótima		Boa a ótima	

Tabela 2. Valores de referência para águas das Classes 2 e 7 da Resolução do CONAMA e número de amostras/estações que violaram a esses valores para os resultados analíticos das quatro etapas de coleta. n corresponde ao número de amostras/estações de cada coleta.

Parâmetros Analíticos	Valores de Referência		Outubro 2001	Janeiro 2002	Agosto 2002		Maio 2003	
	CONAMA Classe 2	CONAMA Classe 7	Rio Açu n = 6	Rio Açu n = 6	Rio Açu n = 6	Afluentes n = 6	Rio Açu n = 6	Afluentes n = 10
Cor, mg Pt-Co/L	75	-	0	1	0	-	0	-
Turbidez, UNT	100	10	0	0	0	2	0	3
pH	6 - 9	6,5 - 8,5	0	0	0	2	0	0
Oxigênio dissolvido, mg/L	5	5	0	3	0	2	0	0
DBO_5, mg/L	5	5	0	0	0	2	1	3
Coliformes totais, UFC/100 mL	5000	5000	0	2	0	0	0	0
Coliformes fecais, UFC/100 mL	1000	1000	4	0	2	4	0	1
Amônia, mg/L	0,02	0,4	6	6	4	0	6	1
Fosfato, mg/L	0,077	-	0	6	0	-	4	-
Al, mg/L	0,1	-	6	6	3	-	6	-
Cd, mg/L	0,001	0,005	0	1	0	0	0	0
Fe, mg/L	0,3	-	4	6	0	-	5	-
Hg, mg/L	0,0002	0,0001	0	0	1	0	0	10
Mn, mg/L	0,1	-	6	0	0	-	0	-

AVALIAÇÃO DE MERCÚRIO EM PEIXES À JUSANTE DA REPRESA DA USINA HIDRELÉTRICA DE MANSO (MT)

Neis, E.C.[1]; Mariani, R.L.[2]; Castro e Silva, E.[1]

[1]Depto. de Saúde Coletiva, Universidade Federal do Mato Grosso; [2]Depto. de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense.

ABSTRACT

The main objective of the present study was to evaluate the changes in the aquatic media of Manso River downstream the dam of APM-Manso, in Mato Grosso state after the dammed, making use of mercury concentrations in fish and some physical-chemical aquatic parameters. The mercury levels in carnivorous fish were 527,6 ng.g^{-1} (n=45), and in omnivorous fishes 99,1 ng.g^{-1} (n=26). The results suggest that some parameters have changed and mercury concentration in carnivorous fishes have increased. Thus, it would be convenient monitoring the APM-Manso reservoir and downstream area until mercury levels returned to normal levels.

INTRODUÇÃO

O represamento de rios para construção de hidrelétricas pode ser responsável por inúmeros impactos ambientais. Nas águas alteradas por represamento, devido à mudança das características físico-químicas do meio e ao aumento de matéria orgânica, o mercúrio pode ser transformado em sua forma química mais tóxica, o metilmercúrio e, através da cadeia alimentar bioacumular e biomagnificar, notadamente nos peixes carnívoros. O risco ambiental apresentado pelo mercúrio, é documentado desde a década de 60 e vem sendo bem estudado desde então. A relação entre represamento e aumento do nível de mercúrio em peixes é demonstrada por Verdon *et al.*, 1991, Morrison & Therien, 1995 e Rodon& Perez 1999. No Brasil, Porvari (1995) reporta elevação dos teores de mercúrio em peixes nos reservatórios da Hidrelétrica de Tucurui – Pará. A elevação do nível de mercúrio em peixes, mesmo a jusante de reservatórios, resulta do aumento da mobilidade e biodisponibilidade do mercúrio após represamento dos rios.

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar os impactos decorrentes da construção da barragem do APM – Manso (Aproveitamento Multíplo de Manso), MT. Essa avaliação é baseada na comparação dos teores de mercúrio em peixes à jusante da barragem, e parâmetros físico-químicos característicos das águas, antes e após represamento.

ÁREA DE ESTUDO

A Usina Hidréletrica de Manso – APM Manso localiza-se entre os municípios de Chapada dos Guimarães e Nova Brasilândia, no estado do Mato Grosso e represou os rios Manso e Casca pertencentes à Bacia do Alto Paraguai (Figura 1). Para formação do reservatório foram inundados 427 km^2. O volume acumulado será de 7,3 bilhões de m^3 e volume útil de 2,9 bilhões de m^3. O APM – Manso tem como objetivo principal disponibilizar energia elétrica agregando 210MW de capacidade instalada ao sistema energético local, conjugado a projetos de irrigação e de controle das freqüentes e intensas cheias dos rios da capital mato-grossense, além de promover turismo e lazer (Furnas, 2001).

MATERIAL E MÉTODOS

Os peixes foram capturados no trecho compreendido entre as coordenadas 14°51'07"S a 14°42'53"S e 55°53'31" W a 56°12'40" W, da barragem até a confluência do Rio Manso com o Rio Cuiabazinho. Foram coletados 71 espécimes: 23 pintados, 8 dourados, 9 cacharas, 5 jurupocas (piscívoros) e 26 peixes da espécie curimbatá (onívoros). A amostragem das espécimes foi realizada entre os meses de dezembro de 2000 a setembro de 2001, num total de 8 campanhas. A determinação da concentração de Hg total foi feita em amostras retirada através de corte longitudinal do músculo dorsal, metodologia analítica descrita por Malm *et al.*, (1989), e determinação através de espectofotometria de absoção atômica com gerador de vapor frio. Os parâmetros físico-químicos utilizados para caracterização dos níveis de qualidade da água foram: pH, oxigênio dissolvido, transparência, turbidez, temperatura da água, e concentrações de nutrientes, nitrogênio e fósforo, determinados em quatro pontos desse trecho (denominados MAN1, MAN2, MAN3 e MAN4. Nesses 4 pontos foram coletadas amostras de água, sedimento e material particulado, em duas campanhas desenvolvidas durante as estações de chuva e estiagem. Nos sedimentos foram analisados teor de matéria orgânica e concentração de Hg Total.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 2 são apresentados os dados referentes a oxigênio dissolvido, pH, transparência e turbidez ao longo dos três anos analisados, ressaltando que o ano de 1999 corresponde ao período de construção da represa, 2000 enchimento (dados de FURNAS) e 2001 pós enchimento, obtidos neste estudo. O oxigênio dissolvido apresenta redução no 1° ano, após início do represamento e segue com aparente tendência à recuperação. O pH, da mesma forma, indica um processo de recuperação ao longo dos três anos, sendo que o ponto mais próximo à barragem apresenta ligeira acidez com crescente elevação à medida que se aproxima da foz. Quanto aos nutrientes, estes apresentam diferenças marcantes apenas em termos de sazonalidade. O teor de matéria orgânica nos sedimentos variou entre 2,5 (período

seco) a 4,3% (período chuvoso), não mostrando o aumento que se esperava devido à diminuição do fluxo para o início do enchimento do reservatório e pela submersão de vegetação. A concentração média de Hg total em sedimentos, corresponde à 28,1 ng.g^{-1} com intervalo de confiança, estimado para a = 0,05, de 17,5 < x < 38,7 ng.g^{-1}. Valor abaixo de 50ng.g^{-1} encontrado por Hylander *et al.*, (2000) em região impactada por atividades garimpeiras no Alto Pantanal. Considerando-se concentração média de Hg em sedimentos, antes do represamento como 26,4 ng.g^{-1} e 3,5% para matéria orgânica, relatado por Tropp (2000), e utilizando-se o teste "t" para comparação entre médias, ao nível de 0,05, verifica-se que não houve um aumento significativo nas concentrações referidas após o represamento. A concentração de Hg e de matéria orgânica nos sedimentos coletados, não apresentam correlação linear significativa ao nível de 5% (r=0,56; p=0,89 e n=8).

O valor médio das concentrações de Hg nos peixes foi de 527 ng.g^{-1} e mediana 476,7 ng.g^{-1} para os piscívoros; bem diferente da dos onívoros com média e mediana igual a 99,1 e 99 ng.g^{-1} respectivamente. A figura 3 mostra as médias das concentrações de Hg segundo as espécies analisadas. Considerando-se os limites de concentração de 1000 e de 500 ng.g^{-1}, estabelecidos pela Legislação Brasileira, os resultados deste estudo mostram que apenas 3% dos peixes psívoros ficaram acima dos valores limítrofes. Porém, estudos relatam concentração total de Hg em peixes menor que 200 ng.g^{-1} em áreas consideradas não poluídas (Malm *et al.*, 1997; UNGAR 1998). Nesse caso, tomando como novo parâmetro comparativo o valor de 200 ng.g^{-1}, 96% das amostras de piscívoros apresentaram concentração superior, enquanto a concentração nos onívoros manteve-se abaixo, ainda assim.

As médias das concentrações dos peixes das espécies piscívoras (pintado, dourado, cachara e jurupoca) analisadas diferenciaram significativamente ao nível de 5%, da média obtida antes do represamento de 237 ng.g^{-1} (Tropp, 2000), apontando indícios que com o represamento houve aumento das concentrações de Hg nos peixes.

CONCLUSÕES

Através deste estudo, pode-se detectar indícios que o aumento de concentrações de mercúrio em peixes capturados à jusante da barragem seja decorrente do represamento do Rio Manso para construção do APM- Manso. Considerando-se, também, a expectativa de aumento desses níveis de mercúrio com o decorrer dos anos, é importante que se proceda um monitoramento contínuo, visando prever ou até impedir possíveis danos à saúde das populações que têm como hábito diário o consumo de pescados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FURNAS. (2000). *Centrais Elétricas S. A.* Folheto Informativo 2000a.

HYLANDER, L.D. *et al.* 2000. Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil; influence of season and water parameters. *The Sci. of Total Environ.*, 261:9-20.

MALM *et al.* 1997. Mercúrio na Amazônia: evolução da contaminação ambiental e humana. *Ciência Hoje*, São Paulo, v.22,n.128,p.16-22.

MORRISON, K. & THERIEN, N. 1995. Changes in mercury level in Whitefish and Norther Pike in the LG2 reservoir floodin. *Water, Air Soil Poll.*, 80:819-828.

PORVARI, P. 1995. Mercury levels of fishes in Tucuruí hydroelectric reservoir and in River Mojú in Amazonia, state of Para, Brazil. *The Sci. of Total Environ.*, 175(2):09-117.

TROPP, M. 2000. Mechanism for and effects of elevated mercury levels in fish after flooding of hydroelectric reservoir a literature study and baseline data for APM-Manso, Brazil. Norbyvägen, Uppsala University, Department of Limnology Evolutionary Biology Centre. Bachelor thesis.

VERDON *et al.*, 1991. Mercury evolution in fishes of the La Grand hydroeletric complex, Quebec, Canada. *Water Air Soil Poll.*, 56:405-17.

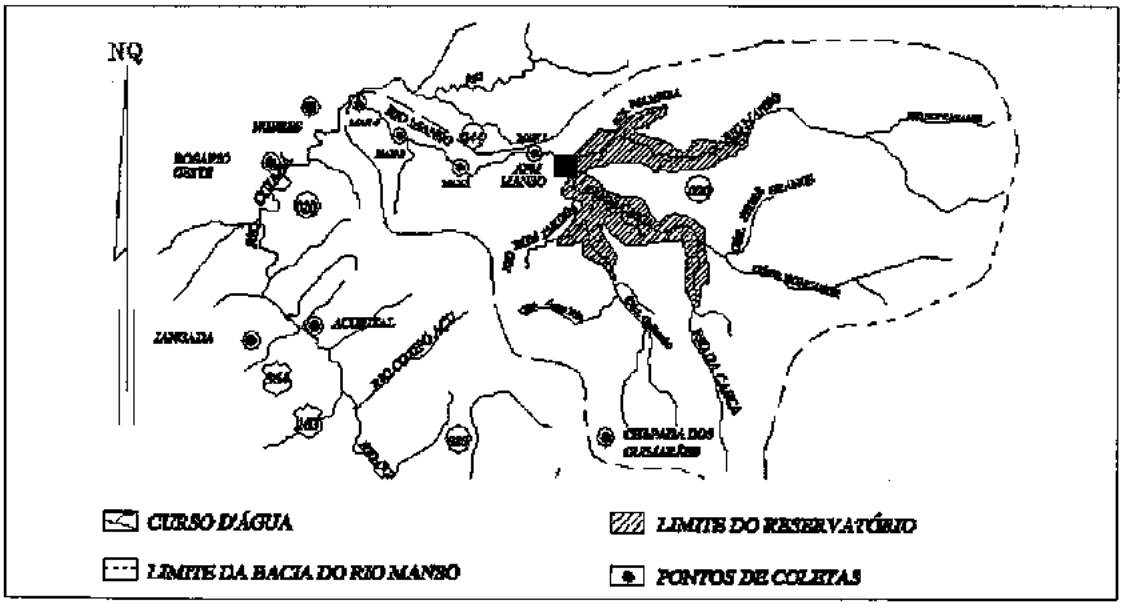


Figura 1. Localização da represa no contexto hidrográfico do Rio Manso.

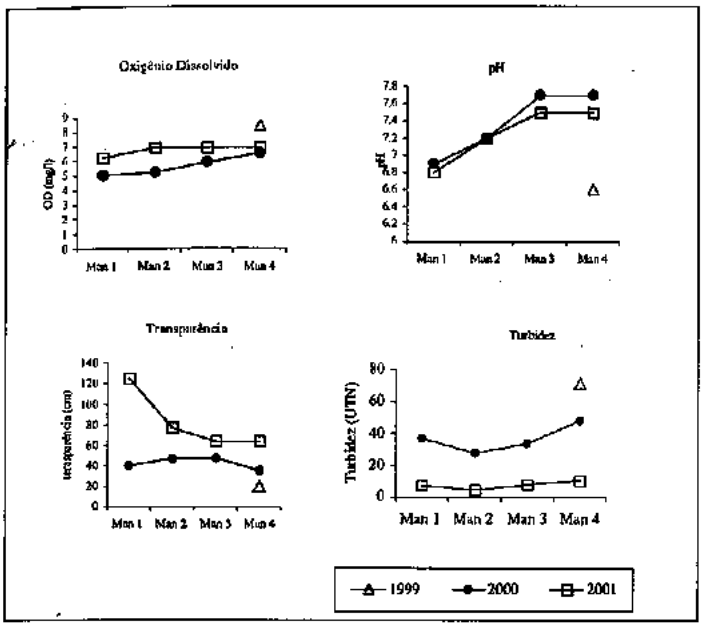


Figura 2. Parâmetros físico-químicos da água medidos no rio Manso à jusante da barragem.

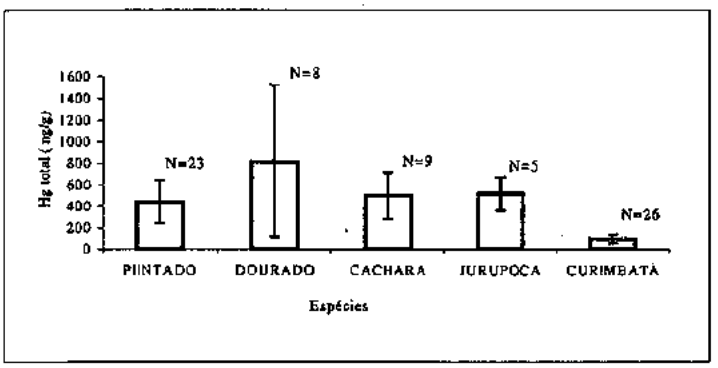


Figura 3. Médias das concentrações de Hg total nos peixes amostrados no rio Manso à jusante da barragem após o enchimento da represa de Manso.

DATAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE METAIS DOS SEDIMENTOS DA LAGOA DO MEIO, PANTANAL DA NHECOLÂNDIA, MATO GROSSO DO SUL

Damatto, S.R.[1]; Fávaro, D.I.T.[2]; Sakamoto, A.Y.[3], Mazzilli, B.P.[1]

[1]Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN). Butantã-SP. damatto@ipen.br; [2]Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN/ IPEN); [3]Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (DCH/CPTL). Três Lagoas-MS

ABSTRACT

Using radiometric measurements and neutron activation analysis, the radioactive ^{210}Pb and the elements As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn and Zr were determined in two sediment cores collected in 2001 at Meio Lake, Pantanal da Nhecolândia, MS. The objectives of these measurements were to verify possible changes in a natural ecosystem that has been affected due to urban contamination, irregular use of the land, tourism without control, excessive agricultural defensive utilization, etc. A mean sedimentation rate of 0.61cmy^{-1} was found, that is in agreement with data from literature for this kind of ecosystem. The element concentrations ranged from mg kg^{-1} to %. The majority of the elements and rare earths analyzed showed concentrations lower when compared with shale and earth crust values. Only the elements Br, Hf e Zr showed concentrations slightly higher, probably due to variations on water level in flooding periods.

ESCOLA DE MINAS - DEGEO/DEMIN
BIBLIOTECA

INTRODUÇÃO

O Pantanal Mato-grossense é uma das maiores extensões úmidas contínuas do planeta. Localizado nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (até o Paraguai) na bacia hidrográfica do Alto Paraguai possui uma área aproximada de 140.000 km². A região é uma planície aluvial influenciada por rios que drenam a bacia do Alto Paraguai, onde se desenvolve uma fauna e flora de rara beleza e abundância. A maior parte dos solos do Pantanal é arenoso e suportam pastagens nativas utilizadas pelos herbívoros nativos e pelo gado bovino, introduzido pelos colonizadores da região (Alho *et al.*, 1988).

O rio Paraguai e seus afluentes percorrem o Pantanal e devido à baixa declividade da planície no sentido norte-sul e leste-oeste, a água que cai nas cabeceiras do rio Paraguai, chega a gastar quatro meses ou mais para atravessar todo o Pantanal, formando diversos tipos de ecossistemas como campos inundáveis e ambientes aquáticos, com lagoas de água doce ou salobra, rios, vazantes, etc.

Segundo Embrapa Pantanal o Pantanal Mato-grossense é dividido em 11 pantanais (sub-regiões), cada um com características próprias de solo, vegetação e clima e, entre eles encontra-se o Pantanal da Nhecolândia, que representa 17,8% da área do Pantanal.

A região da Nhecolândia é localizada aproximadamente no centro do Pantanal e sofre grande influência das enchentes, formando grandes lagos de água salobra conhecidos por salinas. Nas últimas décadas, toda a região do Pantanal vem sofrendo agressões pelo homem, pela ausência de um planejamento de ocupação do solo, pela implantação de projetos continentais de desenvolvimento, pela expansão da agricultura e da pecuária, pela utilização excessiva de agrotóxicos e fitosanitários, pela poluição urbana, pela exploração de ouro e diamante, pelo turismo não controlado, etc (Sakamoto *et al.*, 1997).

Apesar da importância do Pantanal e do grande número de pesquisas já realizadas, ele continua sendo um meio pouco conhecido o que aumenta a possibilidade de sua degradação decorrente de ocupação e usos inadequados. O presente trabalho é parte de um projeto maior que visa conhecer o funcionamento do ecossistema da Nhecolândia, uma sub-região do Pantanal (Barbiério *et al.*, 2000; Queiroz Neto *et al.*, 2000) e tem como objetivos apresentar dados da composição química (elementos traços, As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr, concentrações variando de mg kg^{-1} a %) e da idade e taxa de sedimentação de dois testemunhos coletados na Lagoa do Meio, Pantanal da Nhecolândia, em novembro de 2001.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem e pré-tratamento das amostras

Foram coletados manualmente dois testemunhos na Lagoa do Meio, um na área marginal e outro no centro da lagoa com uma lâmina d'água de aproximadamente 70cm, utilizando-se um tubo de PVC. O testemunho da margem da lagoa foi identificado como SM1 e o do centro da lagoa como SM2. Os testemunhos foram seccionados a cada dois centímetros, as amostras foram pesadas e secas em estufa a 60ºC e peneiradas em malha 0,0090 mm com água desmineralizada.

Métodos

Os elementos traços foram determinados pela técnica de ativação neutrônica instrumental (AANI) para o testemunho SM1. Para a análise, cerca de 200 mg das amostras de sedimentos (duplicatas) e 150 mg dos materiais de referência foram pesados juntamente com padrões sintéticos dos elementos de interesse e foram submetidos à irradiação por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos do reator de pesquisas do IPEN. Para validação dessa metodologia foram utilizados os materiais de referência Buffalo River Sediment SRM 2704 (NIST) e Soil-7 (IAEA) (TORO *et al.*, 1990) (Larizzatti *et al.*, 2001).

A taxa de sedimentação e idade dos sedimentos foi determinada pelo método do ^{210}Pb no testemunho SM2. Um grama em duplicata de cada fatia do testemunho foi dissolvida em digestor de microondas com ácidos minerais (HNO_3 conc.+ HF 40%) e H_2O_2 30%, submetido a um procedimento radioquímico para a determinação de ^{226}Ra e ^{210}Pb e cálculo das idades, segundo Moreira *et al.* (2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os resultados de datação e taxa de sedimentação obtida para o testemunho SM2 em função da profundidade. A coluna sedimentar analisada, 53cm, apresentou uma taxa de sedimentação média de 0,61cm ano^{-1} e idade de 87anos, que corresponde ao ano de 1914.

A tabela I apresenta os resultados obtidos nas análises das amostras de sedimentos por AANI, os valores médios da crosta (Taylor & McLennan, 1985) e do folhelho médio (Turekian & Wedepohl, 1961) para o testemunho SM1. Comparando-se os valores médios de concentração dos elementos analisados nas amostras de sedimentos com os valores da crosta e/ou folhelho médio, observou-se que, em geral, a maioria dos elementos se encontra empobrecidos, inclusive os elementos terras raras (ETR). Somente os elementos Br, Hf e Zr, apresentaram-se ligeiramente enriquecidos, Entre os elementos maiores, o Fe apresenta teores entre 0,29 e 0,51 % e o Na, entre 0,24 a 0,67%.

Quando se analisa a variação de concentração dos elementos com a profundidade observa-se que os elementos Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zr e ETR, mostram uma tendência de aumento de concentração com a profundidade. Esse comportamento poderia ser explicado por flutuações no nível d'água, que ocasionam variação na composição mineralógica do sedimento, resultante do maior ou menor influxo de componentes clásticos.

Para os elementos As, Br e Cr, observou-se aumento de concentração nos primeiros 10 cm de profundidade e um decréscimo com a profundidade. O elemento Zn apresentou picos de concentração no intervalo entre 5 e 13 cm, o Ba, um pico entre 15 e 20 cm de profundidade e o Co, entre 10 e 20 cm. A análise do testemunho SM2, que está em curso no momento, poderá mostrar se esses dados representam de fato anomalias geoquímicas ou são apenas flutuações aleatórias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHO, C.J.R., LACHER, T.E., GONÇALVES, H.C. 1988. Environmental degradation in the Pantanal ecosysthem. *Bioscience*, 38(3): 164-171.

BARBIÉRIO, L.; QUEIROZ NETO, J.P.; CIORNEI, G.; SAKAMOTO, A. & CAPELLARI, B. 2000. Geoquímica das águas de superfície e dos lençóis freáticos da Nhecolândia, Pantanal de Mato Grosso (MS, Brasil). *Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal. Os desafios do novo Milênio*, 3. Corumbá, 27-30 nov.

LARIZZATTI, F.E.; FÁVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P. & PIOVANO, E.L. 2001. Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates using Pb-210 Dating Method at Laguna Del Plata, Córdoba, Argentina. *J. Radioana. and Nuclear Chem.*, 249(1), 263-268.

MOREIRA, S.R.D.; FÁVARO, D.I.T.; CAMPAGNOLI, F. & MAZZILLI, B.P. 2002. Sedimentation Rates and Metals in Sediments from the Reservoir Rio Grande, São Paulo, Brazil. In: P. WARWIC, P. (ed.). *Environmental Radiochemical Analysis II*. Loughborough University, UK. in press..

QUEIROZ NETO, J.P.; LUCATI, H.M. & SAKAMOTO, A.Y. 2000. Granulometria dos solos arenosos da lagoa do Meio (Fazenda Nhumirim, Emprapa Pantanal). *Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal. Os desafios do novo Milênio*, 3. Corumbá, 27-30 nov.

SAKAMOTO, A.Y.; FERNANDES, E.; QUEIROZ NETO, J.P.; LUCATI, H.M. & CAPELLARI, B. 1997. Configuração e Dinâmica Hidrológica do pantanal da Nhecolândia (MS). *Simpósio Brasileiro de Geografia Aplicada*, 7. Curitiba, 11-16 out.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Palo Alto, Blackwell Scientific, p. 25-27.

TORO, E.C., PARR, R.M., CLEMENTE, S.A. 1990. *Biological and Environmental Reference Materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants*. Vienna, IAEA/RL/128, p.48-49.

TUREKIAN , K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am.Bull.*, 72:175-191.

(http://www.cpap.embrapa.br/unidade.html).

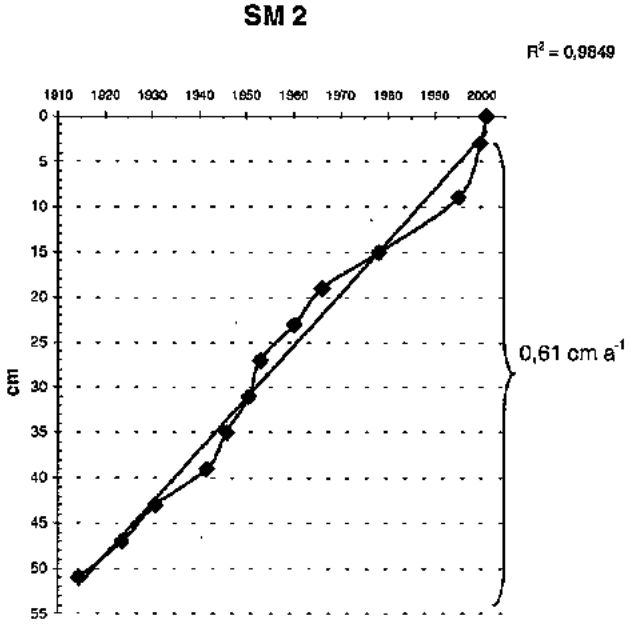


Figura 1. Datas e taxa de sedimentação para o testemunho SM2.

Tabela 1. Elementos traços determinados por ativação neutrônica no testemunho SM1 (mg kg^{-1}), Lagoa do Meio.

amostras	Prof (cm)	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf (%)	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
SM1-1	3	2,2	432	10,0	8,6	3,29	19,4	0,67	0,22	0,32	10,2	3,8	0,19	3506	3,1	36,0	0,15	1,06	0,8	0,47	0,10	1,6	1,0	1,2	18,6	233
SM1-2	5	1,9	382	10,9	9,0	2,68	23,4	0,65	0,21	0,29	11,6	3,7	0,22	3781	4,8	38,9	0,20	1,01	0,8	0,65	0,15	1,9	1,2	1,0	17,4	265
SM1-3	7	3,6	388	13,9	8,5	2,96	35,0	0,71	0,19	0,33	16,4	3,4	0,22	4663	4,4	33,3	0,15	1,10	0,6	0,61	0,21	1,6	1,5	1,4	35,8	301
SM1-4	9	3,1	543	11,7	10,0	3,58	28,0	0,71	0,22	0,34	18,0	4,1	0,25	4356	3,1	29,8	0,25	1,22	0,8	0,46	0,14	1,7	1,2	1,3	104,1	625
SM1-5	11	1,6	529	9,9	14,6	3,23	22,9	0,65	0,23	0,35	23,3	6,3	0,37	3548	5,1	31,5	0,23	1,41	1,1	0,54	0,17	2,8	1,6	1,8	21,3	751
SM1-6	13	1,3	498	9,5	13,6	4,17	21,1	0,70	0,27	0,39	24,6	5,3	0,36	3460	7,1	32,9	0,27	1,52	1,1	0,65	0,26	2,6	1,6	1,7	159,3	844
SM1-7	15	1,3	579	10,4	16,7	4,88	14,9	0,70	0,31	0,40	24,3	6,4	0,34	3862	8,2	28,1	0,21	1,60	1,4	0,95	0,27	2,8	1,7	1,7	20,9	780
SM1-8	17	1,4	1291	7,4	21,2	5,77	14,4	0,78	0,39	0,46	28,8	8,6	0,32	4225	6,9	32,2	0,20	1,80	1,7	1,01	0,28	4,4	1,8	2,2	36,1	599
SM1-9	19	0,8	1100	4,1	19,4	4,50	21,2	0,71	0,37	0,43	32,4	7,5	0,30	2390	7,0	36,5	0,20	1,93	1,6	1,01	0,29	4,0	2,2	2,5	17,9	636
SM1-11	23	1,2	935	4,5	16,4	3,25	13,5	0,77	0,32	0,39	31,2	6,9	0,34	2471	7,2	39,9	0,24	1,88	1,3	1,11	0,22	3,8	2,1	2,5	14,3	623
SM1-12	25	1,0	661	4,7	15,8	2,98	12,9	0,84	0,31	0,35	27,6	6,8	0,34	2400	5,8	44,3	0,26	1,75	1,4	1,07	0,29	3,5	2,0	2,5	9,2	559
SM1-13	27	1,0	576	6,8	20,9	3,27	16,2	0,82	0,31	0,38	29,2	8,6	0,43	2971	9,0	37,2	0,25	1,99	1,7	1,12	0,27	4,1	2,1	2,5	18,4	765
SM1-14	29	0,8	540	6,5	18,6	3,04	12,1	0,67	0,31	0,33	27,0	8,6	0,43	3024	6,9	37,0	0,24	1,78	1,5	0,89	0,28	3,7	1,5	2,3	15,3	714
SM1-15	31	1,2	591	7,7	19,4	3,18	16,3	0,85	0,34	0,36	26,8	8,2	0,44	3175	9,2	41,7	0,24	1,94	1,7	0,98	0,29	3,9	1,8	2,4	10,7	688
SM1-16	33	0,9	503	8,9	23,9	3,73	17,7	1,00	0,35	0,42	28,0	10,8	0,59	3662	8,2	45,0	0,25	2,31	1,9	1,24	0,28	4,6	1,6	2,6	10,1	732
SM1-17	35	1,6	521	13,2	24,7	3,52	16,7	0,85	0,30	0,39	28,6	10,3	0,44	4396	11,9	47,0	0,30	2,10	1,9	1,12	0,32	4,9	2,1	2,5	21,6	701
SM1-18	37	1,0	443	9,9	18,3	3,34	13,3	0,79	0,34	0,36	22,3	7,5	0,36	4302	5,8	44,4	0,22	1,80	1,2	1,02	0,26	3,4	1,7	2,0	11,6	566
SM1-19	39	1,0	447	12,0	20,2	3,53	13,3	0,83	0,32	0,38	26,8	8,4	0,45	4911	5,7	45,7	0,31	1,97	1,6	1,08	0,34	4,0	2,1	2,4	12,4	691
SM1-20	41	1,4	469	11,9	21,7	3,60	17,4	0,93	0,35	0,39	29,4	8,7	0,44	5055	6,3	47,2	0,30	2,02	1,9	1,10	0,27	4,7	2,3	2,3	27,6	739
SM1-21	43	1,0	395	15,0	20,1	3,50	18,1	0,86	0,32	0,37	24,4	8,0	0,39	4604	12,2	41,7	0,27	1,90	1,5	1,09	0,24	4,0	1,7	2,3	14,0	710
SM1-22	45	0,9	511	17,2	23,1	3,92	13,8	0,95	0,35	0,42	27,4	9,1	0,45	5087	11,1	46,1	0,30	2,23	1,3	1,25	0,28	4,5	1,9	2,7	17,8	791
SM1-23	47	1,4	495	15,9	26,0	4,16	16,9	0,95	0,37	0,43	26,3	10,0	0,51	5026	9,4	47,0	0,35	2,36	1,1	1,25	0,37	4,7	2,5	3,0	20,9	810
SM1-24	49	1,3	506	10,6	23,0	4,16	17,1	1,03	0,37	0,42	26,5	9,2	0,43	4330	10,2	46,7	0,30	2,25	1,8	1,28	0,31	4,0	2,3	2,8	12,5	839
SM1-25	51	1,5	421	9,2	22,8	4,24	13,3	0,91	0,36	0,41	26,1	9,7	0,40	4410	10,8	45,7	0,31	2,15	1,4	1,10	0,32	3,9	2,1	2,6	33,6	810
SM1-26	53	1,3	523	10,2	30,1	5,01	15,6	0,95	0,42	0,44	23,9	11,7	0,40	5216	10,8	46,4	0,33	2,27	2,2	1,19	0,31	4,5	2,0	2,3	14,2	757
SM1-27	55	1,9	547	10,5	32,2	5,95	13,1	0,94	0,45	0,44	25,7	13,0	0,42	5138	11,7	47,3	0,34	2,54	2,3	1,32	0,38	5,0	2,3	2,6	8,8	616
SM1-28	57	1,4	504	10,7	25,9	5,82	15,1	0,99	0,43	0,50	27,1	10,7	0,44	5445	9,7	51,0	0,39	2,47	1,9	1,18	0,33	4,5	2,3	2,7	9,2	663
SM1-29	59	1,5	461	14,4	28,7	6,36	14,2	0,96	0,43	0,51	25,4	11,8	0,46	6710	10,3	48,6	0,31	2,58	2,0	1,20	0,38	4,9	2,1	2,7	11,0	611
Média		1,5	564	10,3	19,8	4,0	17,4	0,83	0,33	0,39	25,0	8,1	0,38	4147	7,9	41,0	0,26	1,89	1,5	1,00	0,27	3,7	1,9	2,2	25,9	658
Crosta		1,0	250	2,5	33,0	29,00	185,0	1,00	1,10	7,07	3,0	16,0	0,30	2,3 (%)	16,0	32,0	0,20	30,00	3,5	1,00	0,60	3,5	0,91	2,2	80,0	100
Folhelho		13,0	580	4,0	59,0	19,00	90,0	5,00	1,00	4,72	2,8	92,0	0,70	1(%)	24,0	140,0	1,50	13,00	6,4	0,80	1,00	12,0	3,7	2,6	95,0	160

QUALIDADE HIDROQUÍMICA DO ARROIO RECEPTOR DOS EFLUENTES DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO EM RIO GRANDE (RS)

Santos, I.R.[1] ; Freitas, U.[2]; Oda, S.E.[2]; Costa, R.C.[3] & Fillmann, G.[2]

[1,2,3]Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Departamento de Oceanografia, Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática. Rio Grande-RS; [1]Departamento de Geoquímica, Instituto de Química (UFF). Niterói-RJ; isaacrsantos@yahoo.com.br; [3]NEMA-Núcleo de Educação e Monitoramento Ambiental. Rio Grande do Sul-RS

ABSTRACT

The quality of the waters of Vieira Creek was assessed through hydrochemical data from a series of 18 samplings conducted in the year 2002. Vieira Creek is a small watercourse which receives raw and treated effluent from a secondary-treatment sewage plant in the city of Rio Grande. The treated sewage dumped from the plant highly elevates the rates of nutrients in the water, particularly ammonium and phosphate. The organic influx is of lesser importance. Water-quality criteria set by Brazilian legislation are frequently exceeded. The risk of eutrophication in neighboring ecosystems is emphasized.

INTRODUÇÃO

Os esgotos domésticos constituem uma das mais antigas formas de contaminação ambiental e são caracterizados por conterem uma grande variedade e quantidade de contaminantes. Os esgotos tratados também podem causar danos ambientais, como eutrofização, visto que introduzem altas cargas de nutrientes em ambientes aquáticos (Windom, 1992).

No estuário da Lagoa dos Patos, situado na zona costeira do Rio Grande do Sul, desembocam vários arroios do município de Rio Grande. Dentre esses, destaca-se o Arroio Vieira, que é receptor dos efluentes brutos e tratados da única estação de tratamento de esgotos (ETE) do município, cujo tratamento é secundário (lodo ativado). O arroio desemboca no Saco da Mangueira, uma enseada rasa do estuário da Lagoa dos Patos com elevada importância para o ecossistema estuarino (Castello, 1985) e que já se encontra em um estado eutrofizado (Baumgarten *et al.*, 1995). O arroio Vieira encontra-se enquadrado na Classe 2 das águas-doces (FEPAM, 1995), segundo a legislação ambiental brasileira (CONAMA, 1986).

Este trabalho tem por objetivo analisar a influência dos efluentes da ETE sobre a qualidade hídrica do arroio, a influência desse aporte no estuário da Lagoa dos Patos, bem como seus aspectos legais e possíveis riscos ambientais.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizadas 18 campanhas para amostragem de água no arroio, em quatro estações de coleta, entre os dias 20/06 e 21/11 de 2002. A estação 1 (Figura 1) está localizada a montante dos efluentes, e assim reflete as condições naturais do ambiente. A estação 2, à jusante do ponto de lançamento do efluente bruto, sendo seus parâmetros físico-químicos representativos do impacto causado por este efluente. Na estação 3, é avaliado o impacto causado pelo efluente tratado, visto que localiz-se à sua jusante. Já na estação 4, a aproximadamente 700m à jusante de ambos efluentes, foi avaliada a capacidade de autodepuração do arroio.

A água destinada às análises hidroquímicas foi coletada em superfície. A temperatura foi determinada em campo, enquanto o pH e a condutividade foram medidos em laboratório imediatamente após as coletas. Os nutrientes e oxigênio dissolvido foram determinados segundo procedimentos descritos por Baumgarten *et al.* (1996). A análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) seguiu APHA (1989).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de oxigênio dissolvido mantiveram-se normalmente acima do limite mínimo estabelecido pela legislação ambiental (5 mg/L). Em geral, os teores mais baixos estão associados à ocorrência de altas temperaturas e teores elevados de nutrientes, especialmente fosfato e amônio (Figura 2), o que reflete uma mineralização da matéria orgânica.

Em relação à DBO_5, em apenas duas situações, nas estações 3 e 4, o limite legal (5mg/L) foi ultrapassado. Nestas situações, pode ter ocorrido lançamento do efluente bruto momentos antes da amostragem ou a eficiência do tratamento pode ter sido reduzida momentaneamente.

Considerando os nutrientes inorgânicos dissolvidos, os teores de nitrito e nitrato estão sempre de acordo com o estabelecido pela legislação ambiental (71 mM $N\text{-}NO_2^-$ e 714 mM $N\text{-}NO_3^-$, respectivamente).

Apesar dos elevados teores do íon amônio, em razão dos baixos valores de pH observados (sempre abaixo de 7,0), as concentrações de amônia, que é tóxica, não ultrapassaram a legislação. Em ecossistemas com pH baixo, a grande parte do nitrogênio amoniacal se encontra sob a forma do íon amônio (NH_4^+), em detrimento da amônia (NH_3).

Para o fosfato, cujo valor máximo permissível segundo a legislação é de 0,806 mM, os teores são geralmente inferiores nas estações 1 e 2 e superiores nas estações 3 e 4, o que evidencia que a liberação do efluente tratado causa importantes alterações na qualidade das águas do Arroio Vieira. Este padrão é observado para todos os nutrientes, uma vez que aportes significativos da

ETE (efluente tratado) ocorreram à jusante da estação 3, e o efluente bruto raramente foi liberado durante o período de estudo. Na estação 4, os teores de nitrogênio amoniacal e fosfato foram levemente superiores aos encontrados na estação 3, enquanto os teores de nitrito e nitrato foram bastante superiores. O incremento de nutrientes entre as estações 3 e 4 pode ser atribuído aos processos de remineralização da carga orgânica nesse trecho do arroio.

Nas estações 3 e 4, as razões N/P foram bastante superiores a 16. Isto significa que nas águas a jusante do efluente tratado o fósforo é o elemento mais limitante para a produção primária. Já no Saco da Mangueira, onde deságua o Arroio Vieira, as médias de fosfato são três vezes acima das outras áreas marginais do estuário com baixas razões N/P, inferiores a 16 (Baumgarten *et al.*, 1995; 2001). Deste modo, o maior aporte em nutrientes nitrogenados em relação aos fosfatados do arroio para o Saco da Mangueira traz importantes riscos de eutrofização, podendo magnificar os problemas ambientais.

CONCLUSÕES

Foi demonstrado que em algumas situações o lançamento dos efluentes tratados da ETE causa alterações na qualidade das águas do Arroio Vieira além dos níveis permitidos pela legislação ambiental. Este fato é agravado pela ETE ser uma fonte de contaminação pontual e crônica. Além disso, o ano de 2002 foi extremamente chuvoso, o que favorece a diluição dos efluentes, mascarando impactos ambientais mais evidentes. Embora não se tenham dados biológicos, há riscos de eutrofização, considerando que o Arroio Vieira aporta altas quantidades de nutrientes nitrogenados ao Saco da Mangueira, o qual é um ambiente altamente enriquecido em fósforo.

Apesar do tratamento secundário de esgotos diminuir consideravelmente a carga orgânica e bacteriana, permanecem altos teores de nutrientes no efluente. Portanto, é necessário que se faça um controle maior das fontes de lançamentos de nutrientes, seja através da realização de tratamento terciário dos efluentes, ou pelo fechamento desta unidade e envio dos seus efluentes à nova ETE que está sendo implementada na cidade do Rio Grande e possuirá tratamento terciário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M.T.A.; BAUMGARTEN, M.G.Z. & RODRIGUES, R.M.S. 1993. *Identificação das possíveis fontes de contaminação das águas que margeiam a cidade do Rio Grande-RS*. Rio Grande, FURG, 36p. Documento Técnico, 6.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. 1989. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: 1193 p.

BAUMGARTEN, M.G.Z; ROCHA, J.M.B. & NIENCHESKI, L.F.H. 1996. Manual de análises em Oceanografia Química. Rio Grande, Editora da FURG, 132 p.

BAUMGARTEN, M.G.Z.; NIENCHESKI, L.F. & KUROSHIMA, K.N. 1995. Qualidade das águas estuarinas que margeiam o município do Rio Grande (RS, Brasil): nutrientes e detergentes dissolvidos. *Atlântica*, 17:17-34.

BAUMGARTEN, M.G.Z., NIENCHESKI, L.F. & VEECK, L. 2001. Nutrientes na coluna d'água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica (RS, Brasil). *Atlântica*, 23: 101-116.

CASTELLO, J.P. 1985. The ecology of consumers from dos Patos Lagoon Estuary Brazil. In: YANES-ARANCIBIA, A. (ed.). Fish comunity ecology in estuaries and coastal lagoons: towards an ecosystem integration. *DR (R) UNAM Press: Mexico Chap.*, 17: 383-406.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1986. *Resolução número 20*. D.O.U. de 30/07/1986.

FEPAM-Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Roessler. 1995. Enquadramento dos recursos hídricos da parte sul do Estuário da Laguna dos Patos. *D.O. U. Portaria SSMA, 7 de 24/05/95*. Norma Técnica 003/95.

WINDOM, H.L. 1992. Contamination of marine environment from land-based sources. *Mar. Pollut. Bull.*, 25: 32-36.

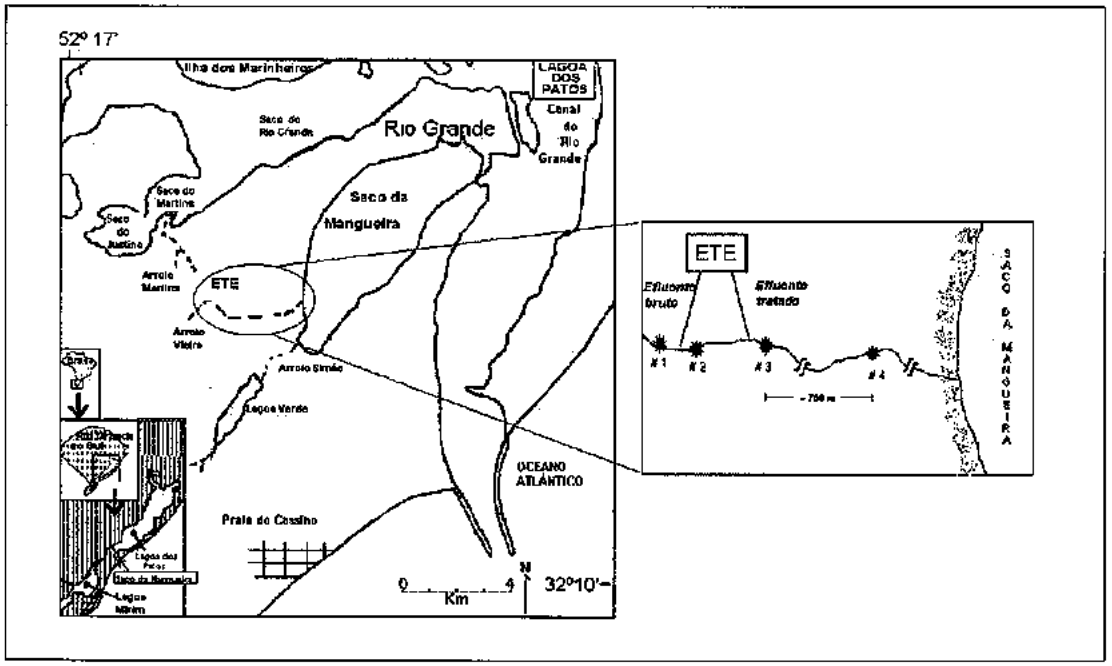


Figura 1. Localização das estações de amostragem.

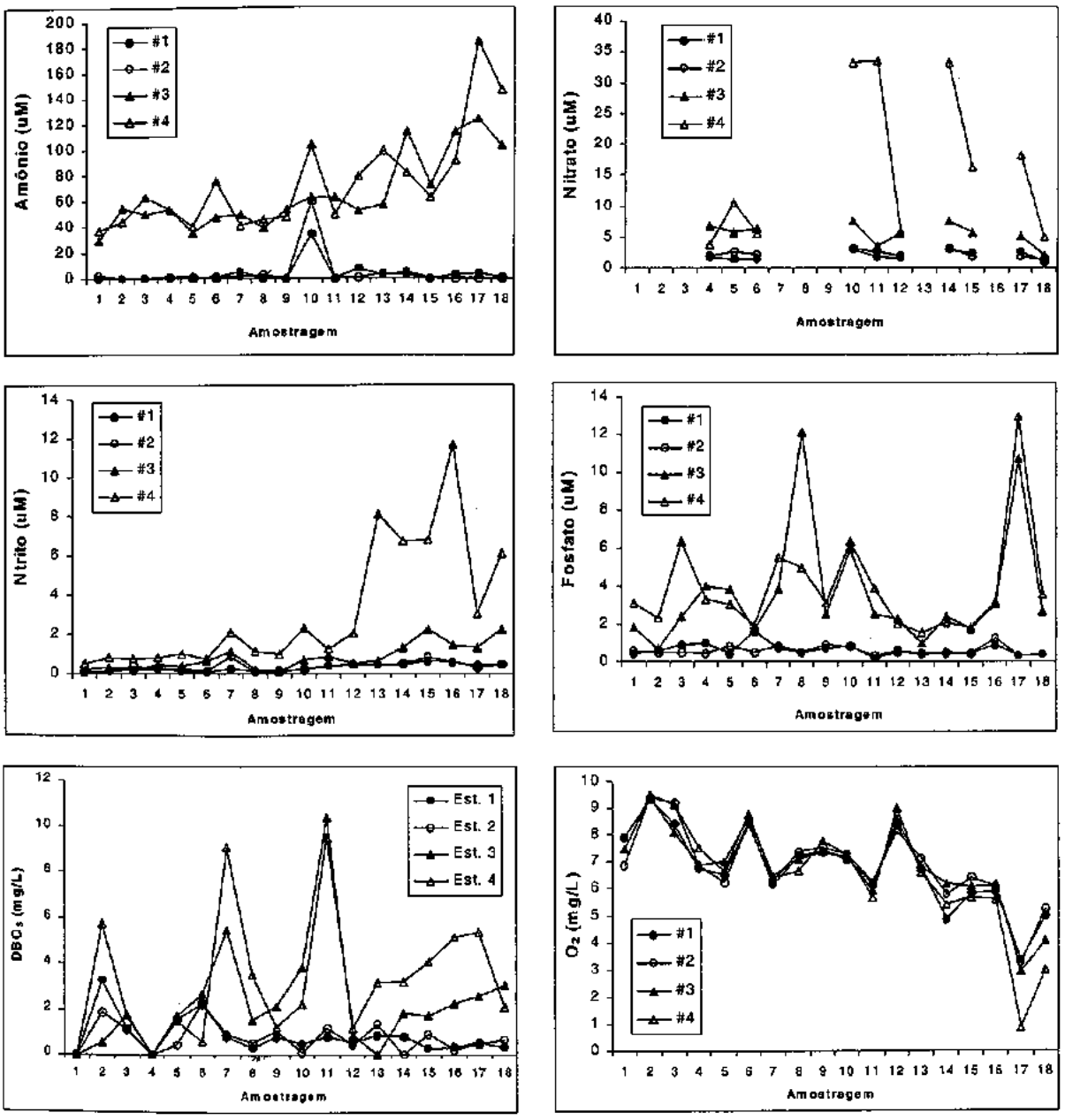


Figura 2. Distribuição espaço-temporal de alguns parâmetros físico-químicos.

CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS PROVENIENTES DO CANAL SÃO JOAQUIM (SISTEMA HIDROGRÁFICO DO UNA - BELÉM/PA)

Cristino, M.G.G.[1]; Mendes, A.S.[2]; Filho, G.N.R.[2]; Siqueira, G.W.[2]; Mescouto, C.S.T.[3]; Mergulhão, E.P.[3]; Pinto, L.G.C.[3]

[1]Pós-Graduação em Química (UFPA). cristino@ufpa.br; [2]Departamento de Química (UFPA).
[3]Curso de Graduação em Química Industrial (UFPA)

ABSTRACT

This work was performed in the São Joaquim channel, one of the tributaries of the Una hydrographic system. The levels of the metals lead, nickel, zinc, copper and chrome were measure. The samples were collected in June and July of 2002. The results suggest an anthropic contamination in some points of that system, attributed to domestic drain and probably an industrial effluent of a paper industry. Geochemistry associations were observed among the pairs of metals Ni-Cr, Pb-Zn e Zn-Cu (r>0,80) and intermediary correlations among Ni-Zn, Ni-Cu e Cr-Zn (r>0,50), indicating similarity mechanisms of contaminations with those metals in this area.

INTRODUÇÃO

A Região Metropolitana de Belém (RMB) possui cinco bacias hidrográficas que ajudam na drenagem natural das águas residuárias e pluviais. Cada bacia é constituída de vários igarapés e canais, que influenciados pelos ciclos de marés alagam permanentemente uma grande faixa de terras da cidade, que são ocupadas por milhares de famílias de baixa renda, principalmente originarias do interior do Estado. Nesses locais, denominados de "*baixadas*", o saneamento básico é precário e a coleta de lixo ainda é irregular, acarretando entre outros males, a proliferação de diversas doenças.

O sistema hidrográfico do Una é o maior de todos e abrange cerca 36,44 km² que corresponde a 6,0% do total das áreas das bacias de drenagem existentes no núcleo urbano de Belém, compreende uma porção de terra que se prolonga deste a baía do Guajará, até as áreas de ocupações próximas a rodovia BR-316 e a avenida Augusto Montenegro, o restante pertence às demais bacias. Nas cercanias desta bacia, vive uma população de aproximadamente, 543.000 habitantes (38% da população de Belém), deste universo 34% moram em 7,94 km² de áreas alagadas.

Os canais São Joaquim, Galo e Una são os mais importantes. Dentre estes, o São Joaquim pela sua extensão e volume de água, assume um importante papel dentro dessa bacia.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar, os aspectos geoquímicos do sistema do Una, oferecendo assim uma contribuição à comunidade científica a respeito das concentrações de metais pesados (chumbo, níquel, zinco, cobre e crômio) nos sedimentos de fundo provenientes do canal São Joaquim.

Este trabalho faz parte de um projeto maior intitulado "*Diagnóstico ambiental de uma micro bacia hidrográfica no sistema do Una, baseados em parâmetros físicos, químicos, geológicos, biológicos e sócio-econômicos - Belém (PA)*", financiado pelo Fundo Estadual de Ciência e Tecnologia do Estado Pará (FUNTEC), via Secretaria Executiva de Ciência Tecnologia e Meio Ambiente (SECTAM).

MATERIAL E MÉTODOS

A presente pesquisa foi desenvolvida a partir da análise de sedimentos de fundo coletados em 15 pontos localizados no canal São Joaquim (Figura 1). Os pontos foram georeferenciados com auxílio de um GPS portátil da marca Garmin.

Em cada ponto foram amostrados em duplicata aproximadamente 450g de sedimentos, com auxílio de um "pegador" pontual do tipo "Van Veen". Essas amostras foram retiradas com uma concha de plástico, acondicionadas em sacos plásticos inertes, codificadas e mantidas refrigeradas em caixas de isopor com gelo em torno de 4°C. Uma vez no laboratório, as amostras foram secas em estufa com corrente de ar a 60°C, desagregadas, pulverizadas, homogeneizadas, quarteadas, peneiradas e novamente acondicionadas em frascos plásticos escuros.

Os teores de metais pesados foram determinados nas frações menores que 0,063 mm com análise de 1±0,001g da amostra seca, em cadinho de teflon de 50 mL e digerida com uma mistura de ácidos fortes (HCl; HNO_3; HF+$HCLO_4$), esse procedimento está descrito em trabalhos realizados por que utilizaram a metodologia para abertura de amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Ensino e Pesquisa do Departamento de Química da UFPA e Laboratório de Hidrocarbonetos da Universidade Estadual do Pará. Para as determinações quantitativas dos metais chumbo, níquel, zinco, cobre e crômio a ICP/AES foi à técnica empregada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As cargas atuais de poluentes encontrados nos canais de drenagem da cidade de Belém são provenientes basicamente da indústria e do comércio (madeireiras, industrias de pesca, cerâmica e outros), serviço de abastecimento de combustíveis e das atividades domésticas.

Algumas variações ocorrem nas concentrações de chumbo nas amostras coletadas, o maior teor foi determinado no ponto 12

com valor de 146 mg/g (localizado próximo a foz do canal), na maioria dos pontos de coletas o nível de concentração oscilou entre 30 a 76 mg/g, apresentando uma grande magnitude para a região de estudo. Observou-se, que o chumbo ultrapassou o valor da crosta da Terra de 15 mg/g em 69 % dos pontos estudados.

O maior valor de zinco foi determinado na amostra coletada no ponto 12 com valor de 352 mg/g, com destaque também para os pontos 3, 5, 7, 9 e 11, que apresentaram valores acima de 100 mg/g. A concentração média de zinco é 1,4 vezes maior que o valor relatado para crosta da Terra de 65 mg/g contra 96 mg/g.

Os maiores teores de níquel foram detectados em amostras dos pontos 5 e 6, estas apresentam valores que variam de 50 a 54 mg/g, estes pontos estão localizados na área de influência da fábrica de papel, portanto esses locais recebem carga de efluentes despejadas por essa indústria no leito do canal. Nos demais pontos as concentrações oscilaram entre 1 a 40 mg/g. O teor médio determinado deste metal de 18 mg/g, ficou abaixo do valor editado para crosta da Terra de 56 mg/g.

As concentrações de cobre avaliadas nas amostras de sedimentos sofreram grande oscilações, variando de um mínimo de 2 mg/g no ponto 0 (localizado sob a ponte da avenida Júlio César) até um valor de 244 mg/g no ponto 12. Destaca-se, o ponto 5 que atingiu valor acima de 100 mg/g. A concentração média de cobre é 2,2 vezes maior que o valor relatado para crosta da Terra de 25 mg/g contra 56 mg/g.

Os teores para o crômio variaram espacialmente ao longo do canal São Joaquim, os locais que apresentaram os maiores níveis de concentração foram os pontos 5 e 6, com valores maiores que 100 mg/g. O primeiro detalhe de importância observado, é que há uma tendência de estabilização nos patamares de concentração para esse metal no sentido da saída do canal São Joaquim, para um decaimento brusco em seus teores em sua foz (passagem Estélio Maroja). Observou-se, que 90 % das amostras analisadas ficaram abaixo do valor de referência para crosta da Terra de 126 mg/g.

A análise de correlação não paramétrica foi escolhida para ser aplicada, devido ao pequeno volume de amostras, e conseqüentemente de cálculos apresentados. Dessa forma, utilizou-se o coeficiente de correlação de Spearman, que associou as variáveis duas a duas numa escala ordinal. Os resultados mostram uma excelente associação geoquímica entre os pares Ni-Cr; Pb-Zn; Pb-Cu e Zn-Cu ($r>0,80$) e correlações intermediárias entre Ni-Zn; Ni-Cu e Cr-Zn ($r>0,50$), sendo que suas concentrações são proporcionais nos pares estabelecidos. De certa maneira, essas correlações entre estes pares de metais, pressupõem uma origem comum e/ou que foram sujeitos a semelhantes mecanismos de enriquecimentos a que essa região estaria submetida. A tabela 1 mostra os resultados de regressão, a partir da matriz da correlação para os metais estudados.

CONCLUSÕES

As altas concentrações de chumbo, zinco e cobre determinadas nos sedimentos de fundo para alguns pontos do canal São Joaquim, comprovam a influência de despejos domésticos e/ou industriais que afluem para o leito desse canal.

Como provável causa da poluição orgânica predominante na área sugere-se que a carga que está favorecendo esse fenômeno seja oriunda dos despejos contínuos de esgotos domésticos no leito desse canal ao passar por inúmeros bairros da região metropolitana de Belém com ênfase para os abrangentes da área em estudo (Val-de-Cans e Sacramenta).

Esse canal apresentou amostras de sedimentos com elevação nos teores dos metais pesados níquel e crômio o que é um indicativo de que, as atividades da indústria papeleira estão contribuindo para o aporte dessas substâncias tóxicas no meio, fato comprovado pelos resultados analíticos da amostra no ponto 6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FÖRSTNER, U. & SALOMONS, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of source and intensities. *Environm. Techno. Letter*., 494-505.

NASCIMENTO, F.N.; FENZL, N.; KRALIK, M.; MORAIS, A.C. & BENTES, M. H. 1998. Dinâmica de distribuição de poluentes metálicos e orgânicos nos sedimentos de fundo dos canais de Belém (PA). *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, sér. Ciên. da Terra*, 10:29-43.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BRISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851.

WEDEPOHL, K.H. 1996. The composition of the continental crust. Geochimica Cosmochimica. *Acta*, 59(7): 1277-1232

Tabela 1. Matriz de correlação para os cinco metais pesados estudados.

	Ni	Pb	Cr	Zn	Cu
Ni	1,00				
Pb	0,49	1,00			
Cr	**0,89**	0,48	1,00		
Zn	*0,67*	**0,89**	*0,51*	1,00	
Cu	*0,69*	**0,85**	0,46	**0,97**	1,00

Negrito = correlação ³ 0,80 *itálico* = correlação ³ 0,50

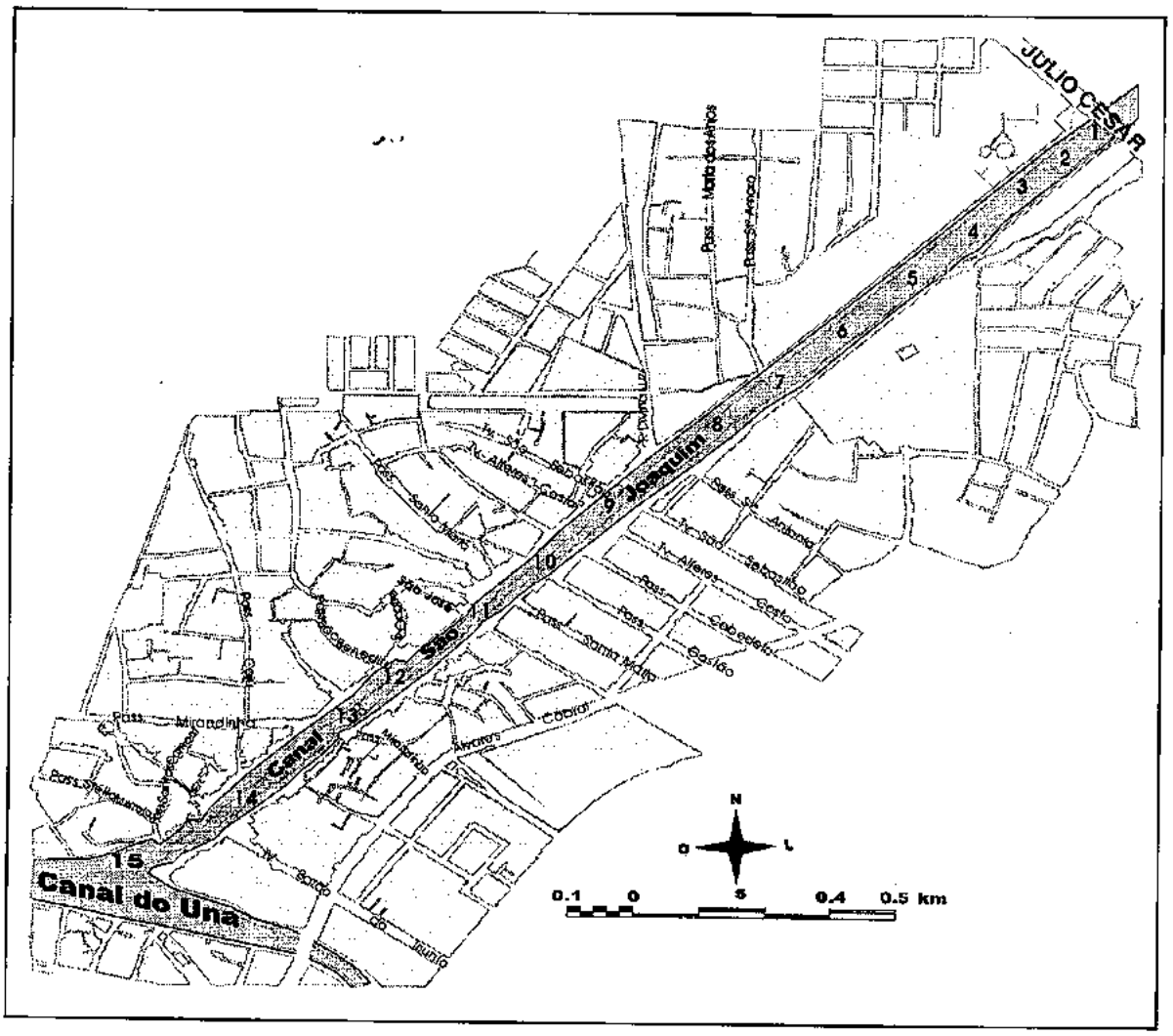


Figura 1. Mostra a distribuição dos pontos de coleta ao longo do canal São Joaquim.

SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM EFLUENTES AQUOSOS PELA ZEÓLITA NATURAL ESCOLECITA

Mincato, R.L.[1] & Carvalho, W.A.[1]

[1]Faculdade de Química; CEATEC; Pontifícia Universidade Católica de Campinas. Campinas–SP.
mincato@puc-campinas.edu.br; wagneracr@puc-campinas.edu.br.

ABSTRACT

The cation exchange capacity of a Brazilian natural zeolite, identified as scolecite, were evaluated to application in wastewater control. We investigated the process of sorption of chromium(III), nickel(II), cadmium(II) and manganese(II) in synthetic aqueous effluents, including adsorption isotherms of single-metal solutions at 25°C by batch experiments, and the studies of ion selectivity in a binary combination solution. Adsorption of metals from the single-metal solutions were in the order of Cr > Mn > Cd > Ni, and followed Lewis acid-base principle. The adsorption of chromium is suppressed by the presence of cadmium, probably because cadmium has a hydrated radius and a hydration enthalpy lower than chromium.

INTRODUÇÃO

As zeólitas consistem numa grande família de minerais silicáticos hidratados, que mostram grandes semelhanças entre si, tanto na composição como em suas associações e modo de ocorrência. Basicamente, são aluminossilicatos hidratados de sódio e cálcio, que lembram muito o grupo dos feldspatos. Formam um grupo de minerais sobre os quais existe um grande interesse econômico (Holmes, 1994). Estes minerais são formados por cadeias de anéis tetragonais de SiO_4 e tetraedros de AlO_4, ligadas por cátions intersticiais (Na, Ca, K, Sr, Ba e Mg) (Dana & Hurlbut, 1970). As cadeias formam uma estrutura aberta com grandes canais nos quais a água e outras moléculas podem alojar-se. O grande interesse pelas zeólitas está ligado exatamente à presença desses canais espaçosos que permitem uma grande mobilidade e substituição dos íons. Este processo é altamente seletivo e dependente da estrutura particular de cada espécie de zeólita e do tamanho das moléculas, daí serem, industrialmente, conhecidas como peneiras moleculares (Gaspard *et al.*, 1983).

Nos basaltos da Formação Serra Geral, por terem se formado nas fases tardias do magmatismo, as zeólitas são consideradas como minerais secundários. No Brasil apesar de não serem exploradas comercialmente, ocorrem de forma expressiva em vários locais dessa Formação, principalmente preenchendo cavidades e fraturas de vários derrames de basaltos e de corpos intrusivos sub-vulcânicos de diabásios. Neste trabalho, lidamos com amostras de zeólitas naturais do Município de Morro Reuter, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Estas zeólitas ocorrem na porção vesicular do topo de derrames basálticos da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná. Em etapas anteriores do trabalho, as zeólitas foram caracterizadas mineralógica e químicamente, e submetidas a teste preliminares de troca iônica. Por Difratometria de Raios X, foi identificada a variedade Escolecita como a mais abundante.

Considerando as propriedades inerentes ao tipo de material utilizado no estudo, foram promovidos testes de aplicação baseados na capacidade de troca iônica dos seus cátions com cátions de metais de transição que podem estar presentes em efluentes de empresas de vários segmentos da indústria química. O descarte desses efluentes contendo metais pesados pode trazer grandes danos ao meio ambiente, o que poderia ser minimizado com a utilização de processos de troca iônica (Adrian *et al.*, 1999).

RELATO DO TRABALHO

Os testes de troca iônica para os íons cromo(III), manganês(II), níquel(II) e cádmio(II) foram realizados em sistemas contendo 1,0 g da zeólita em contato com 60 mL das soluções dos metais de interesse, em concentrações variando de 10 a 5000 $mg.L^{-1}$. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 24 h, e filtrado a vácuo utilizando papel quantitativo. As concentrações finais das soluções resultantes foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Foram realizados testes para verificar a competitividade entre dois íons diferentes, tendo sido testadas as duplas manganês x níquel e cádmio x cromo. As soluções contendo 50 $mg.L^{-1}$ de cada um dos metais, foram adicionadas em diferentes volumes, somando um total de 60 ml, e postas em contato com 1,0 g de zeólita sob agitação magnética. Após os intervalos de tempo de 1, 2, 3, 4, 5 e 24 horas, alíquotas do meio reacional foram retiradas em seringa de vidro dotada de filtro RC15 com 0,2 mm de diâmetro de poro e diluídas para a quantificação dos metais.

A adsorção de íons de metais pesados é influenciada pela natureza do substrato, pela natureza e concentração do adsorvato, pelo tempo de residência do íon metálico na superfície e pela presença de íons ou ligantes complexantes ou competidores no processo de troca (Winkels, 1998). Portanto, a afinidade de cada metal pesado pela escolecita foi avaliada em sistemas monocomponente de troca iônica, enquanto sistemas multicomponentes foram utilizados para verificar a afinidade de cada metal na presença de poluentes competidores.

Os dados relativos à retenção de cromo, manganês, cádmio e níquel em função da concentração inicial no meio reacional são apresentados na figura 1.

Os testes de troca iônica indicaram um elevado poder de adsorção do mineral. A quantidade de soluto adsorvida, a uma temperatura constante, aumenta com a concentração da solução. No caso do cromo(III), houve remoção total do cátion em concentrações de até 50 ppm, sendo que a retenção atingiu 96,5% quando o efluente continha 100 ppm do metal. A retenção de cádmio(II), níquel(II) e manganês(II) também é praticamente total em baixas concentrações e atinge cerca de 75% com 50 ppm do metal. A baixa quantidade de níquel retido não deve estar relacionada ao seu raio iônico, uma vez que o cromo(III) hidratado apresenta um raio iônico hidratado de 4,61 Å, superior ao do níquel(II), com um raio de 4,04 Å. Portanto, a maior carga iônica do cromo, trivalente, deve estar favorecendo o processo de adsorção em relação ao íon níquel, divalente. A dimensão dos poros da escolecita é de 2,6 x 3,9 Å, enquanto os raios dos cátions hidratados apresentam-se superiores. Portanto, o processo de troca iônica que ocorre por interação dos cátions metálicos com sítios de troca situados no interior dos poros da zeólita só pode ocorrer mediante a remoção de parte das moléculas de água que compõem a estrutura dos cátions hidratados.

A competição entre cátions no processo de adsorção foi avaliada para dois pares de cátions, Cr(III)/Cd(II) e Ni(II)/Mn(II). Foram analisadas as cinéticas de adsorção em várias relações de concentração, mantendo-se a concentração total da solução em 50 mg.L^{-1}. A preferência da zeólita por um dos cátions envolvidos na reação é expressa pelo fator de separação α^{A}_{B}, definido por:

$$\alpha_B^A = \frac{X_{A(z)} \cdot X_{B(s)}}{X_{B(z)} \cdot X_{A(s)}} \qquad (1)$$

onde $X_{A(s)}$ e $X_{A(z)}$ são as frações equivalentes do cátion A na solução e na zeólita, respectivamente (definições semelhantes para o cátion B).

Se o cátion A é preferido, $\alpha^{A}_{B} > 1$. Caso o cátion B seja preferido, isto implica $\alpha^{A}_{B} < 1$. Logo, pode-se concluir que quanto maior o valor do fator de separação, maior será a preferência da zeólita pelo cátion A. Esta consideração é bastante importante na escolha de uma determinada zeólita para uma aplicação particular, pois quanto maior for o valor de α^{A}_{B}, menor deverá ser a quantidade de zeólita a ser utilizada nos processos de remoção e, por conseguinte, menor deverá ser a altura do leito da coluna de troca iônica ou maior a vazão da solução a ser tratada.

Os valores de α foram calculados para os pares Cr(III)/Cd(II) e Ni(II)/Mn(II) em diversas relações de concentração, e são apresentados na Tabela 1.

No caso do par Cr(III)/Cd(II), os valores de α^{α}_{Cd} são inferiores a 1, com exceção do sistema no qual havia um grande excesso de Cr(III) em relação ao Cd(II). Isto demonstra a elevada preferência da escolecita pelo cátion cádmio(II). Por outro lado, no par Ni(II)/Mn(II), não é observada preferência pronunciada por um dos cátions, exceto nos sistemas contendo grande concentração de Ni(II), que indicam a preferência da escolecita por este cátion. No par Cr(III)/Cd(II), temos um favorecimento do cátion cádmio(II) no que se refere ao raio hidratado (4,61 e 4,26 Å, respectivamente) e à entalpia de hidratação (-4402 e -1806 kJ.mol^{-1}, respectivamente), enquanto a carga iônica favorece o cromo(III). Para o par Ni(II)/Mn(II), além das cargas iônicas serem iguais, o fator raio hidratado favorece o níquel(II) (4,04 e 4,38 Å, respectivamente) enquanto o fator entalpia de hidratação favorece o manganês(II) (-2106 e -1845 kJ.mol^{-1}, respectivamente).

CONCLUSÕES

Zeólitas naturais são importantes trocadores iônicos naturais com aplicação potencial em vários campos da proteção ambiental. O uso de zeólitas naturais para a remoção de metais pesados presentes em efluentes aquosos apresenta resultados promissores. A principal dificuldade está na complexidade dos efluentes que, muitas vezes, contêm uma série de cátions e requerem uma avaliação detalhada da seletividade da zeólita no processo de adsorção, que deve levar em consideração fatores como o raio iônico hidratado e a energia de hidratação dos metais. A principal área de aplicação restringe-se a efluentes que contêm poucos cátions perigosos, para os quais a zeólita é bastante seletiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIAN, D.D.; BAILEY, S.E.; OLIN, T.J. & BRICKA, R.M. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 33:2469-2479.

DANA, J. D. & HURLBUT Jr, C.S. 1976. *Manual de Mineralogia*. Trad. R.R. Franco; Livros Técnicos e Científicos, 667p.

GASPARD, M.; NEVEU, A. & MARTIN G. 1983. Utilisation de la clinoptilolite en potabilisation des eaux—elimination de l'ion NH_4^+: Clinoptilolite in drinking water treatment for NH_4^+ removal. *Water Res.*, 17:279-288.

HOLMES, D.A. 1994. Zeolites. In: CARR, D.D. (ed.). *Industrial Mineral and Rocks*. Littleton - CO, Society for Mining Metallurgy, and Exploration, Inc., p.1129- 1158.

WINKELS, H.J.; KROONENBERG, S.B.; LYCHAGIN, M.Y.; MARIN, G.; RUSAKOV, G.V. & KASIMOV, N.S. 1998. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. *Appl. Geochem.* 13:581-591.

Tabela 1. valores de a para os pares Cr(III)/Cd(II) e Ni(II)/Mn(II).

Concentrações iniciais (ppm)	Cr(III)/Cd(II)	Ni(II)/Mn(II)
41,7 / 8,3	1,236	9,307
33,3 / 16,7	0,437	2,377
25,0 / 25,0	0,001	1,167
16,7 / 33,3	0,029	1,011
8,3 / 41,7	0,001	0,901

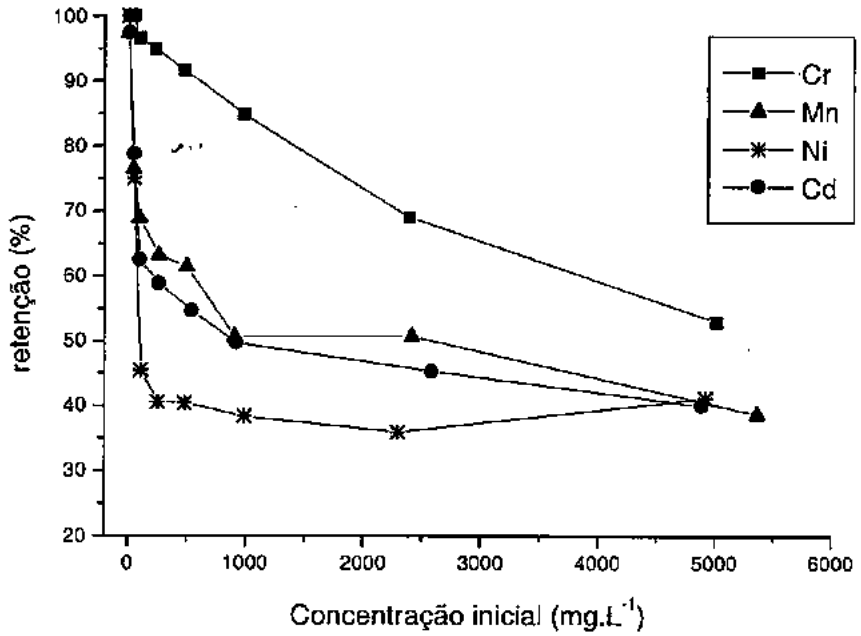


Figura 1. Retenção dos metais em função da concentração inicial.

ANÁLISE HIDROQUÍMICA E ISOTÓPICA NA IDENTIFICAÇÃO DE EFEITOS AMBIENTAIS ANTRÓPICOS NO VALE DO CARIRI NA BACIA SEDIMENTAR DO ARARIPE

Machado, C.J.F.[1]; Santiago, M.M.F.[1]; Mendonça, L.A.F.[2]; Frischkorn, H.[1] & Mendes Filho, J.[3]

1Universidade Federal do Pará, Campus de Santarém, machado@fisica.ufc.br; 2Universidade Federal do Ceará, Depto. de Física. Fortaleza-CE. marlucia@fisica.ufc.br; 3Universidade Federal do Ceará, Depto. de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Fortaleza-CE. cariri@ufc.br

ABSTRACT

Using hydrochemistry and environmental isotopes, we made a characterization in groundwaters in Crato-Juazeiro Graben area of the Sedimentary Araripe Basin, in the south of Ceará State. Oxigen-18 and deuterium show that rain waters suffer strong evaporation during rainfall. In the combination, the environmental isotopes ^{18}O, D and ^{14}C reveal that groundwaters of the region constitutes mixtures from young waters with old ones, uprising in a regional flow system. In urban areas, where local infiltration is reduced , the old component becomes more important than in areas with elevated recharge, where young waters prevail. Hydrochemical analysis show aquifer contamination trough chlorine and nitrate from wastewater in the cities os Crato and Juazeiro do Norte.

INTRODUÇÃO

É notável a atuação do homem como elemento modificador do meio ambiente em que vive desde os primórdios da civilização. A partir da Revolução Industrial, entretanto, esta inserção antrópica vem tomando proporções cada vez maiores, atuando como elemento de degradação do meio ambiente, fácil de constatar na sociedade moderna, seja desenvolvida ou em vias de desenvolvimento, provocada pelo tratamento inadequado de águas servidas, de lixo das mais diversas origens, de rejeitos radioativos e de gases, principalmente gerados por combustão.

Todos estes fatores podem afetar a qualidade das águas subterrâneas haja vista que o ciclo hidrológico implica passagem da água pelos seus diversos estados físicos, como líquida, nos oceanos, rios, lagos e depósitos subterrâneos; na atmosfera, na forma de vapor d'água, e como gelo nas geleiras e neve. É certo, então, que toda atividade biológica, humana ou não, está relacionada, de uma forma ou de outra, localmente ou regionalmente, com o ciclo hidrológico porque a água é o elemento fundamental para a existência da vida no planeta – sem água não existe vida.

É importante, então, ter métodos que possam analisar e quantificar os processos físico-químicos que acontecem na evolução da água, de modo a gerenciar a qualidade das águas para os seus mais diferentes usos.

Na região aqui pesquisada, nas cidades do Crato e Juazeiro do Norte, os rios e riachos do sistema de drenagem natural foram convertidos em esgotos abertos. Devido aos solos, que facilitam a infiltração, esta situação apresenta um alto risco de contaminação das águas subterrâneas.

As concentrações relativas dos isótopos ambientais de oxigênio e hidrogênio, medidas em delta por mil, do oxigênio-18 ($\delta^{18}O‰$) e do deutério ($\delta^{2}H‰$), e as concentrações dos íons maiores em amostras d'água retiradas de poços situados, principalmente, no Graben Crato-Juazeiro, foram utilizadas para identificar mecanismos e processos naturais de recarga. Outrossim, foi identificada uma forte degradação no meio ambiente na área de afloramento das formações geológicas armazenadoras de água da região, principalmente no aqüífero rio da Batateira, que representa o principal aqüífero explorado na área metropolitana dos municípios de Crato, Juazeiro do Norte e Barbalha.

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Bacia Sedimentar do Araripe é localizada na região compreendida pelo sul do estado do Ceará, noroeste do estado de Pernambuco e sudeste do Piauí, sendo o Ceará o detentor da maior área da Bacia, na sua parte setentrional. É formada por um planalto, a Chapada do Araripe, e por uma planície, o Vale do Cariri, e detém a mais importante reserva de água subterrânea do Estado do Ceará.

A metodologia empregada envolveu a coleta e análise de amostras d'água da região em estudo. As medidas de oxigênio-18 (46 amostras) e deutério (23 amostras), foram realizados no CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP Campus de Piracicaba). As medidas de carbono-14 (23 amostras) foram realizadas no Laboratório de Carbono 14 do Departamento de Física da UFC. As análises químicas (41 amostras) foram efetuadas nos laboratórios de análises químicas da CAGECE (Companhia de Água e Esgoto do Ceará) e no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física da UFC (Universidade Federal do Ceará).

Identificamos efeitos antrópicos através de uma análise da hidroquímica e de isótopos ambientais da água subterrânea na região do Graben Crato-Juazeiro. A região de estudo situa-se na Bacia Sedimentar do Araripe, localizada na região compreendida pelo sul do Estado do Ceará, noroeste do Estado de Pernambuco e sudeste do Piauí, sendo o Ceará o detentor da maior área da Bacia, na sua parte setentrional. É formada por um planalto, a Chapada do Araripe, e por uma planície, o Vale do Cariri, e detém a mais importante reserva de água subterrânea do Estado do Ceará.

A coluna estratigráfica da Bacia do Araripe repousa sobre o embasamento de rochas precambrianas e é constituída, do topo para a base, pelos grupos *Araripe*, *Vale do Cariri* e formação *Mauriti*. O grupo Araripe é constituído pelas formações Exu, no topo, Arajara, Santana e Rio da Batateira, na sua base (Ponte & Appi, 1990). O grupo Vale do Cariri é constituído pelas formações Abaiara, Missão Velha e Brejo Santo.

A figura 1 mostra a região em estudo, que compreende partes dos municípios do Crato, Juazeiro do Norte e Barbalha, representados no mapa pelas correspondentes sedes.

A reta de correlação entre $\delta^{18}O‰$ e $\delta^{2}H‰$, para amostras da região do Graben apresenta um coeficiente angular de 5,6, significativamente menor que o da reta meteórica mundial, igual a 8 (Craig, 1961), indicando forte evaporação cinética. Como os isótopos mostram esta mesma relação também em áreas de infiltração extremamente rápida, como na Chapada do Araripe (Mendonça, 2001) onde um sistema de drenagem superficial é praticamente inexistente, conclui-se que a evaporação acontece já durante a queda da chuva em uma atmosfera seca. Santiago *et al.* (1997) e Mendonça *et al.* (1997) mostraram que as águas subterrâneas de uma bateria de poços em Juazeiro do Norte representam misturas de águas novas, de recarga local, com águas antigas ascendentes no Vale que fazem parte de um fluxo regional. O componente velho, com idade de carbono-14 superior a 10.000 anos, é marcado pelo paleoclima, 5°C mais frio que o atual, e apresentam $\delta^{18}O$ menor que $-5,0‰$, enquanto as chuvas atuais tem valores em torno de $-3,2‰$. Então, os valores para água subterrânea se situam entre estes limites, dependendo da razão de mistura dos dois componentes.

De um modo geral, o valor médio de $\delta^{18}O$ na região do Graben é de $-3,3‰$, portanto, representa praticamente as chuvas da região. Isto significa que a recarga atual predomina. Porém, na área urbana de Juazeiro do Norte, a média é significativamente mais baixa: $-3,5‰$.

Interpreta-se estes valores como resultante de um aumento da contribuição do paleo-componente, causada por uma redução do componente novo pelo impacto da ação humana que reduz a infiltração das águas pluviais por impermeabilização da área urbanizada. Igualmente, a explotação excessiva por poços particulares nesta área pode facilitar a ascensão das paleo-águas pela redução da carga no aqüífero explorado.

Por outro lado, uma análise dos dados hidroquímicos revela altas concentrações de Cl^- e NO_3^- e elevada correlação entre estes íons em amostras d'água da região urbana do município de Juazeiro do Norte indicando contaminação do aqüífero com água servida: o Cl^- é principalmente originário da utilização de sal de cozinha (NaCl) como condimento na alimentação humana, e o nitrato, produto direto da degradação química de compostos orgânicos nitrogenados, como as proteínas, compostos orgânicos que contem nitrogênio. Eles sofrem, no meio ambiente, devido à ação de bactérias, o processo chamado de nitrificação, transformando-se de amônio em nitrito e a seguir em nitrato, que é a forma mais estável e fim deste processo. Uma alta condutividade elétrica, nestas condições, pode ser, portanto, um indicativo de contaminação por esgotos domésticos (água servida).

Desta maneira, uma relativamente alta condutividade elétrica, maior que 400 mS/cm, associada com uma alta concentração de cloretos, ao redor de 60 mg/L, indica a possibilidade de se estar manuseando água com valores de nitrato acima do limite aceito pelo CONAMA (1986), igual a 45 mg/L.

Os valores de pmC, percentual de carbono moderno, no município do Crato são os mais elevados e indicam recarga recente do aqüífero, infiltração fácil de águas pluviais e superficiais e, assim, alto risco de contaminação.

A julgar pela alta correlação entre cloretos e o sódio na região do município do Crato, parece admissível que boa parte da água de recarga infiltra rapidamente no aqüífero, contaminada por água servida, o que é corroborado pelo fato de que é também alta a correlação entre os cloretos e o nitrato.

CONCLUSÕES

Os isótopos ambientais se mostraram uma excelente ferramenta para identificação de ações antrópicas na região do Graben do Crato-Juazeiro, na Bacia Sedimentar do Araripe. A relativa diminuição de entrada de água recente e a exploração de águas provenientes de aqüíferos mais profundos foi constatada claramente através de isótopos ambientais e hidroquímica.

Por outro lado, é preocupante a contaminação do aqüífero rio da Batateira, poluído em áreas urbanas principalmente por águas servidas, constatado pela alta concentração de nitatos e cloretos nas cidades de Crato e Juazeiro do Norte, onde os rios e riachos do sistema de drenagem natural foram convertidos em esgotos abertos. Como os solos, bastante arenosos, facilitam a infiltração, esta contaminação não é só esperada, mas também certa, como é constatado neste trabalho. Saber a extensão desta contaminação e a evolução temporal deste processo é uma tarefa que deveria preocupar os órgãos competentes responsáveis pelo abatecimento de água das respectivas regiões metropolitanas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1986. *Resolução Nº 20 de 18/08/1986.*

CRAIG, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133:1702-1703.

MENDONÇA, L.A.R. 2001. *Recursos Hídricos da Chapada do Araripe.* Ceará Universidade Federal do Ceará/ Centro de Tecnologia. Tese de doutorado.

MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; PITOMBEIRAS, E.S.P. & SANTIAGO, M.M.F. 1977. Detecção de conexão hidráulica entre aqüíferos utilizando o MODFLOW. *Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, 7. Vitória: 93-100.

PONTE, F.C.& APPI, C.J. 1990. Proposta de revisão da Coluna Estratigráfica da Bacia do Araripe, XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia, 36. Natal, 1:211-226.

SANTIAGO, M.M.F.; SILVA, C.M.S.; MENDES FILHO, J. & FRISCHKORN, H. 1997. Characterization of groundwater in the Cariri/Ceará/Brazil by environmental isotopes and electric conductivity. *Radiocarbon*, 39(1):49-60.

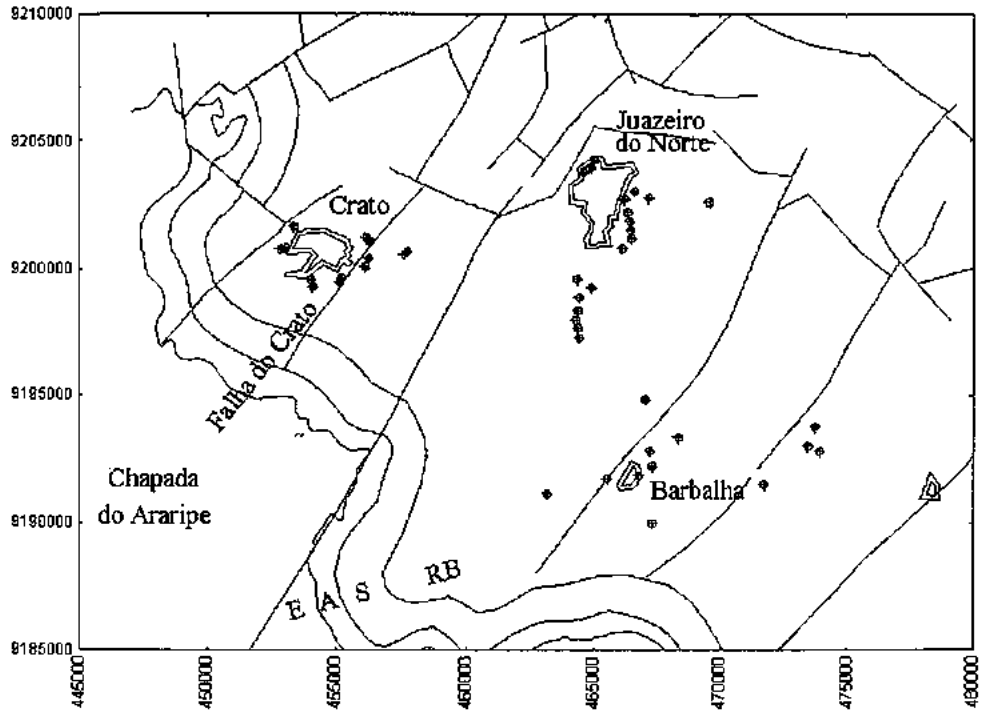


Figura 1. Mapa geológico da região mostrando as falhas geológicas (os traços linearizados), os limites dos afloramentos das formações Exu (E), Arajara (A), Santana (S) e Rio da Batateira (RB) (respectivamente, as três linhas onduladas à esquerda do mapa), e as cidades do Crato, ao oeste, de Juazeiro do Norte, ao norte, e Barbalha, no centro sul do mapa. Os pequenos círculos cruzados representam a localização geográfica dos poços de onde foram coletadas amostras d'água para análise hidroquímica e/ou isotópica.

IMPACTO AMBIENTAL NOS MANGUEZAIS E O PLANO DE CONTINGÊNCIA PARA OS DERRAMENTOS DE ÓLEO E SUBSTÂNCIAS TÓXICAS

Maranhão, R.A.[1]

[1]Biólogo, Divisão de Gestão Ambiental da Base Naval de Val-de-Cans. Belém-PA. romeroalbuquerque@bol.com.br

ABSTRACT

The Brazil coast's owns longs mangroves that are ecosystems of the abundant biologic rich ness, as much in the fauna as much in the flora. The environmental impact in the mangrove caused for the spill of the oil and toxic substance can to cause alteration in the biogeochemical cycles of the determinate ecosystem and problems for the population. For this reason the study suggest the establishment of the plan of the contingence integrated that connected the dimensions social, environmental and economic with the local geochemical, sighting to reduce the contamination of the zone and the possibles effects for the environment.

INTRODUÇÃO

Os manguezais encontram-se distribuídos ao longo de praticamente todo o litoral do Brasil e são considerados como um dos ecossistemas mais produtivos do planeta. Por serem ecossistemas complexos, altamente resistentes, estão entre as zonas úmidas de importância no contexto da Convenção de Ramsar (1971). Mas, estão expostos à poluição marinha por petróleo, seja por fontes naturais, seja por ações antropogênicas. A quantidade de petróleo lançada nos mares e oceanos, anualmente, é difícil de ser estimada pela falta generalizada de dados causada por omissão dos poluidores, ou pela incapacidade dos sistemas fiscalizadores e, portanto, os valores abordados são aproximados (ITOFP,2003; EPA,2003). Os órgãos de defesa ambiental dos Estados Unidos calculam que esse valor oscile entre 5 e 7 milhões de toneladas de óleo ao ano, enquanto o "Greenpeace", atualmente, estima entre 6 e 7 milhões de toneladas.

Com isso, torna-se de vital importância estabelecer um Plano de Contingência para as áreas de mangue, tendo em vista que o plano possa contemplar mapas de sensibilidade ambiental com a classificação do tipo de costa, conforme escala de sensibilidade – atribuída na legislação ambiental vigente, persistência do óleo e facilidade de limpeza, os recursos biológicos, como fauna sensível ao óleo, habitats e tipo de vegetação, além dos recursos sócio-econômicos, como unidades de conservação e locais de captação de água (NOAA,1997).

O presente trabalho aponta à necessidade de um plano de ação integrado – plano de contingência, segundo a Lei nº 9.966, de 2000 – para as organizações que operam com óleos e substâncias nocivas ou perigosas, dentre elas as Bases e Estações Navais da Marinha do Brasil, alcançando ainda as instalações portuárias, estaleiros, terminais e dutos não associados a plataformas, marinas e locais similares. Tal plano deve ser estabelecido pela instituição causadora de poluição com a participação da comunidade e deve abranger os fatores físicos e químicos envolvidos nos processos biológicos.

DEGRADAÇÃO AMBIENTAL NOS MANGUES

A partir da década de 50, as áreas estuarinas e de mangue começaram a ter uma utilização intensa para fins de implantação de indústrias e expansão imobiliária. Os manguezais foram cortados para implantação de pólos industriais e minero-metalúrgicos. Nesses empreendimentos não houve somente a degradação de um dos ecossistemas mais produtivos da biosfera, mas um empobrecimento ainda maior das populações tradicionais que dependem dele para sobreviver (Diegues, 1991).

Grande parte dos problemas de degradação está associada às indústrias e áreas portuárias. As atividades portuárias movimentam mais de 10 milhões de toneladas de mercadoria. A Baía de Guanabara comporta nada menos de 16 terminais marítimos de petróleo, que operam substâncias tóxicas, gases e inflamáveis.

Para dimensionar esse risco vale lembrar que a Petrobrás até 1991 tinha nove terminais marítimos de petróleo, derivados de gás, com capacidade em tanques da ordem de 9.513.729 metros cúbicos e uma rede de dutos de 8.306 km de extensão. A ocorrência de acidentes envolvendo derramamento de óleo representa foto do conhecimento nos sítios em que estão instalados, ou seja, Pernambuco, Sergipe, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (CIMA,1991).

Porém, no contexto atual há uma área maior de exploração de petróleo e gases, inclusive em outros estados que mesmo não produzindo em plataformas conseguem degradar os mangues via fluvial, de acordo com a tabela 1 que expõe as unidades federativas e sua capacidade de produção – isto é, reservas provadas de Petróleo e Gás natural em terra e no mar. Sendo por intermédio dessas operações de desembarque/embarque de óleo e derivados nos terminais brasileiros, que a probabilidade de ocorrer um problema ambiental é significativa. E a magnitude desse acidente é que vai determinar respostas coordenadas e em tempo escasso, estabelecidas em um plano sistemático e de fácil implementação.

PLANO DE CONTINGÊNCIA

Na perspectiva de cumprir uma determinação da legislação, as instalações poluidoras devem estabelecer um plano de ação que possa ser inserido no gerenciamento costeiro integrado de determinada região. Deve conter aspectos sociais, ambientais e econômicos de maneira interligada e contextualizada.

Segundo a ITOFP (The International Tanker Owners Pollution Federation Limited), o planejamento de um plano de contingência requer interligações de todos os setores envolvidos, ou seja, da sociedade – comunidade, do agente acusador e do ecossistema envolvido. Atendendo aos apontamentos de Capra (1996), num prisma multidisciplinar e com uma visão sistêmica, propondo a interligação de todas as partes, pois sem essa coesão e ligação não haverá uma troca energética, tal como apresentado na figura 1. Nela os seres vivos interagem com os fatores físicos e químicos existentes no mangue e ao mesmo tempo sofrem o impacto das substâncias nocivas, que possuem composição físico-química de acordo com a classe do óleo poluente. É possível imaginar que o organismo interage com a substância tóxica, principalmente os organismos heterotróficos (bactérias, fungos) já que apresentam altas taxas de metabolismo e de renovação (Odum, 1971).

CONCLUSÕES

A contaminação dos mangues é uma característica comum de muitos derramamentos de óleo. Os efeitos na biota são basicamente em função da natureza física do composto e seus componentes químicos. Algumas espécies de animais sobrevivem acumulando taxas de substâncias tóxicas que podem ser retransmitidas ao homem, realizando um ciclo maléfico à sua saúde em conseqüência das próprias ações. Cabe ao ser humano prevenir tais danos, interagindo com possíveis instituições poluidoras no estabelecimento de um plano de contingência que contemple hipóteses, variáveis e respostas rápidas.

Neste contexto, é necessário realizar estudos que enfatizem a geoquímica ambiental desses ecossistemas, para que seja possível avaliar o impacto causado e suas implicações para a biota e a elaboração de cartas e mapas de sensibilidade ambiental que possam contemplar tais informações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPRA, F. 1988. *O ponto de mutação*. 7. ed. São Paulo, Cultrix, 440p.

CIMA (1991) *Subsídios técnicos para elaboração do relatório nacional do Brasil para a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento*. Brasília, 172p.

DIEGUES, A.C. 1991. Comunidades humanas e os manguezais do Brasil. In: CPRH,1991. *Alternativas de uso e proteção dos manguezais do Nordeste*. Recife, Série Publicações Técnicas, 003:38-45.

NOAA. 1997. *Environmental sensitivity index guidelines, version 2.0*. Seathe, NOAA Technical Memorandum NOS ORCA, 79p.

ODUM, E.P. 1971. *Fundamentos de Ecologia*. 4. ed. Lisboa, Fundação Caloustre Gulbenkian, 390p.

RAMSAR. 1997. *Convenção de Ramsar – sobre zonas úmidas de importância internacional, especialmente como habitat de aves aquáticas*. v.3. Série Entendendo o meio ambiente - SP/SEMA, 24p.

http://www.anp.gov. Acesso em: 10/01/2003.

http://www.epa.gov/grtlakes/seahome. Acesso em: 15/04/2003.

http://www.itofp.com/statistics. Acesso em: 15/04/2003.

Tabela 1. Reservas Provadas de Petróleo e Gás Natural em Terra e no Mar - Ano 2001

	Petróleo e Condensado (10^6bbl)		Gás natural ($10m^3$)	
Estado	Terra	Mar	Terra	Mar
AM	131,757	-	-	-
CE	6,649	64,712	44.402	1.595
RN	270,766	68,764	-	16.841
AL	12,825	1,422	3.837	1.272
SE	210,125	27,915	5.961	4.861
BA	208,149	1,384	789	4.126
ES	68,761	6,177	20.786	5.477
RJ	-	7.375,641	2.826	103.515
SP	-	5,208	-	4.669
PR	-	25,034	-	43
TOTAL / Terra	909,031		78.601	
TOTAL / Mar		7.576,167		142.398
TOTAL	8.485,197		220.999	

Reservas Totais de Petróleo e Gás Natural (2001)		
Petróleo (10^6bbl)	Gás natural ($10m^3$)	Reservas
12.982,019		Medidas/Indicadas/Inventariadas
	332.373	Inferidas/estimadas

Fonte: Agência Nacional do Petróleo (ANP).

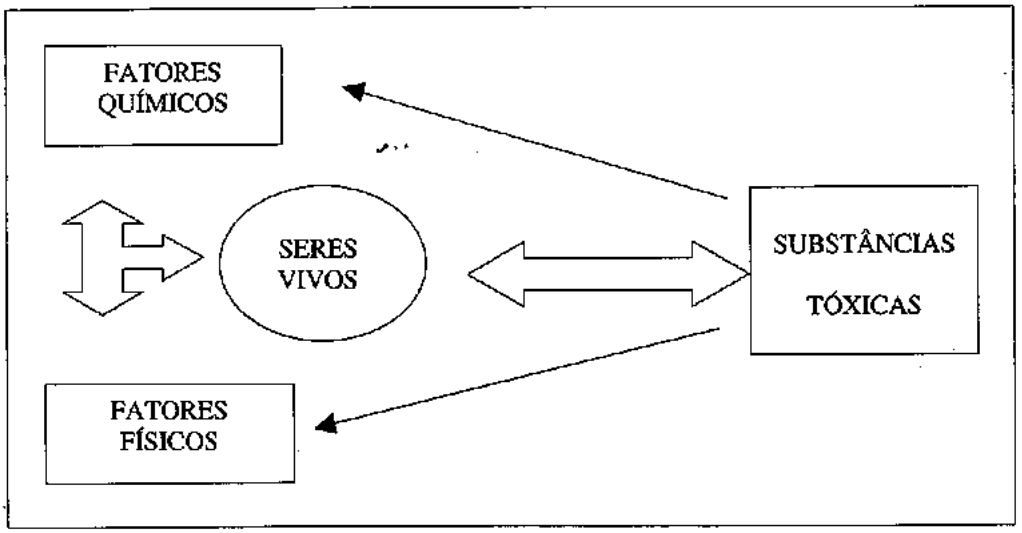


Figura 1. Quadro esquemático das interações organismos e fatores em relação as substâncias tóxicas presentes no ecossistema.

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção II
Geoquímica de Superfície

ESTUDO GEOQUÍMICO DE METAIS EM SEDIMENTOS DO LAGO PARANOÁ – BRASÍLIA-DF

Maia, P.D.[1] & Boaventura, G.R.[1]

[1] Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. poliana@unb.br; grbunb@unb.br

ABSTRACT

The studies of sediments provide information about the level of metal contamination. The research on distribution of trace-element (Sr, V, Cu, Cr, Mn, Ba, Zn e Hg) and Ca, Mg, Fe, Al of the sediments from Lake Paranoá and their source are herein presented. To determine the concentration of the elements we used a Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP/OES) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The results of Mg, Sr, V, Cr, Mn and Fe are from natural geological source. The elements Ca, Al and Cu are from natural and others source, Zn, Ba and Hg are only domestic source.

INTRODUÇÃO

O sedimento é um material não-consolidado, distribuído ao longo do sistema de drenagem, orientado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão. Portanto, o sedimento representa a integração dos processos que ocorrem na bacia de captação e tem sido investigado para elucidar a poluição ambiental atribuída aos elementos-traço e/ou a substâncias tóxicas orgânicas, uma vez que a disponibilidade de compostos na coluna d'água é restrita e os sedimentos armazenam essa informação por um período maior, contribuindo para avaliação do grau de alteração no ambiente. O presente trabalho refere-se ao estudo geoquímico da distribuição dos elementos-traço (Sr, V, Cu, Cr, Mn, Ba, Zn, Hg) e dos elementos Ca, Mg, Fe e Al em sedimento de fundo na região do lago Paranoá, tecendo considerações sobre as prováveis fontes.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo abrange a bacia do lago Paranoá, localizada na região central do Distrito Federal (DF), entre as latitudes 15°35 e 15°59' Sul e longitudes 47°47 e 48°05 Oeste, numa área de aproximadamente 1.034,07 km², correspondendo cerca de 18% do DF. O lago Paranoá pertence à bacia hidrográfica do rio São Bartolomeu, que por sua vez está inserida na região hidrográfica do rio Paraná. A bacia de drenagem do lago Paranoá formou-se pelo fechamento da barragem do rio Paranoá, no ano de 1959, represando águas dos ribeirões Riacho Fundo, Gama e Torto, e dos córregos Cabeça de Veado e Bananal. Além de outros pequenos tributários, ainda recebe drenagens pluviais urbanas e efluentes de duas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE Sul e Norte) (Ferrante *et al.*, 2001).

GEOLOGIA DA REGIÃO DO DISTRITO FEDERAL

Geologia Geral

O Distrito Federal está localizado na região central da Faixa de dobramento Brasília, na zona de transição entre as porções interna e externa dessa faixa. As rochas que ocorrem no DF são metasedimentares, pertencentes aos Grupos Paranoá, Canastra, Araxá e Bambuí, distintas principalmente pelas correlações regionais com outras áreas da Faixa Brasília, pela intensidade de deformação e metamorfismo das unidades e a natureza dos litotipos (Faria, 1997; Campos & Freitas,1998).

Parte Experimental

Foram realizadas coletas de sedimentos de superfície, totalizando 41 pontos de amostragem no lago Paranoá e 13 nos tributários. Os elementos foram determinados na fração <0,045mm. A decomposição do sedimento para determinação de Ca, Mg, Fe, Al, Sr, V, Cu, Cr, Mn, Ba e Zn foi realizada usando a mistura ácida ($HF/HNO_3/HClO_4/HCl$) (Boaventura, 1991) e a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES) marca *Spectroflame*, modelo FVM03. Para o Hg utilizou-se a decomposição ácida parcial com HNO_3/HCl, modificada de Roulet (1998) e determinação através da redução do extrato ácido com $SnCl_2$ 5% em Espectrofotômetro de Absorção Atômica, com geração de vapor frio modelo *Mercury Monitor 3200, Elemental Mercury Detector*. Estudos granulométricos, mineralógicos e determinação de matéria orgânica foram desenvolvidos para verificar a relação dos metais com essas variáveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a correlação de *Person* (Tabela 1) nota-se que os elementos não apresentaram correlação significativa ($R^2 \geq 50\%$) com as frações mais grossas (AM e AF). Os metais Mg e Ba, e a matéria orgânica, apresentaram correlações significativas com a fração silte (S). Já o Al, apresentou correlação significativa com a fração argila (Ar). A matéria orgânica apresentou correlação significativa com o Mg, Al, Ba e Hg. De acordo com os valores médios obtidos para cada elemento (Tabela 2) e com as correlações, verificou-se que os elementos Mg, Sr, V, Cr e Mn são de origem geológica. O Ca é de origem geológica proveniente das lentes de calcário e também de origem antrópica, pois no DF faz-se a prática da calagem para correção da acidez do solo, assim como o Cu, o qual apresenta origem geológica, pois pode ocorrer nos

dolomitos presentes na área de estudo e também de origem antrópica, pois foi utilizado como sulfato de cobre (algicida) para o controle de floração de algas. O Fe e Al são provenientes dos alumosilicatos presentes na área de estudo, porém Al também apresenta uma origem antrópica, proveniente do tratamento de esgoto local, que utiliza o sulfato de alumínio como floculante. Os elementos Zn e Hg são de origem antrópica, proveniente de esgoto doméstico, hospitalar, urbano e rural.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, foi possível avaliar a procedência dos elementos. Os elementos Mg, Sr, V, Cu, Cr, Mn e Fe são de origem geológica, o Ca, Cu e Al de origem geológica e antrópica e o Zn e Hg de origem antrópica. A separação granulométrica foi importante para alguns metais, tais como: Mg, Ba e matéria orgânica, associados à fração silte; Al encontra-se associado à fração argila (Ar). Os metais Al, Ba e Hg possuem uma associação direta com a matéria orgânica proveniente do esgoto.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e a CAESB pelo auxílio nas coletas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOAVENTURA, G.R. 1991. Performance do espectrômetro de emissão com plasma (ICP), Spectroflame FVM03, para determinação de 20 elementos químicos nas amostras de referência geoquímica DNC-1, W-2, UNB-B1 e UNB-G1. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 3. Resumos. São Paulo, SBGq: 423-426.

ROULET, M. 1998. The geochemistry of mercury in central Amazonian soil develop on the Alter-do-Chão formation of lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil. *The Sciene of Total Environmental*, 223: 1-24.

FARIA, A. 1997. *Mapas geológicos do Distrito Federal*. Brasília: DNP/UnB.

FERRANTE, J.E.T.; RANGAN, L. & NETTO, P.B. 2001. *Olhares sobre o Lago Paranoá*. Brasília: SEMARH.

FREITAS, S. & CAMPOS, J.E.G. 1998. *Geologia do Distrito Federal*. Brasília: IEMA/SEMATEC/UnB.

Tabela 1. Correlação de Person em %.

N=54	MO	AM	AF	S	Ar
Ca	4,2	35,0	-14,1	-22,9	-8,9
Mg	43,4	-32,7	-52,6**	51,2**	24,1
Fe	34,0	-16,8	-37,7	19,7	43,6
Al	52,0**	-36,0	-45,4	37,8	52,7**
Sr	27,9	-3,1	-52,6**	27,1	10,6
V	45,6	-27,4	-46,3	34,3	48,1
Cu	10,6	19,0	-6,6	-14,9	1,0
Cr	17,0	-13,2	-27,9	12,7	43,7
Mn	-4,2	14,8	10,3	-25,6	29,5
Ba	54,8**	-48,4	-63,6**	66,2**	35,9
Zn	35,9	-28,0	-27,9	28,8	34,0
Hg	55,0**	-28,0	-24,5	38,6	9,0
MO	100	-52,2**	-50,3**	66,0**	31,9
AM		100	28,9	-84,4**	-54,4**
AF			100	-64,3**	-46,1
S				100	38,2
Ar					100

(MO) matéria orgânica; (AM) areia media; (AF) areia fina; (S) silte; (Ar) argila.
**nivel de significancia de 1%.

Tabela 2. Resultados médios dos elementos, granulometria e matéria orgânica.

n=54	mínimo	máximo	média	std. Devi
Ca %	0,008	0,209	0,102	0,046
Mg %	0,070	0,472	0,187	0,080
Fe %	1,310	10,684	5,441	1,968
Al %	1,679	19,470	11,077	4,148
Sr (mg/Kg)	8,300	34,960	21,337	6,612
V (mg/Kg)	48,400	238,930	121,227	39,489
Cu (mg/Kg)	17,275	209,155	48,021	29,435
Cr (mg/Kg)	34,770	371,520	92,870	46,540
Mn (mg/Kg)	22,255	1280,575	221,665	217,736
Ba (mg/Kg)	92,300	686,500	299,903	136,448
Zn (mg/Kg)	16,370	131,051	57,797	27,991
Hg (mg/Kg)	17,760	264,200	82,521	50,183
MO %	0,700	17,480	5,863	3,113
AM %	0	68,500	13,008	18,357
AF %	0	79,700	14,796	16,078
S %	2,500	81,200	49,697	25,257
Ar %	3,700	44,300	19,738	11,099

(MO) matéria orgânica; (AM) areia média; (AF) areia fina; (S) silte; (Ar) argila.

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO NOS SEDIMENTOS DOS RIOS CUBATÃO E MOGI, SÃO PAULO, BRASIL

Silva, P.S.C.[1] & Mazzilli, B.P.[1]

[1]Laboratório de Radioproteção Ambiental. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo-SP. pscsilva@net.ipen.br

ABSTRACT

Estuaries can accumulate material transported by rivers, including substances of natural or industrial origin, such as major and trace elements. The fate of these substances is a great concern in environment studies. As pollutants are redistributed in the environment due to human activities they tend to associate to the adjacent compartments. Santos Basin, located in Southwest Brazil, comprising the counties of Santos, São Vicente and Cubatão, is considered the most important industrial region of São Paulo State. However, such activities represent a potential threat to the surrounding environment. Its estuarine system is responsible for transport and deposition of a considerable amount of pollutant material discharged by the local industrial activity – chemical, steel and phosphate among them. The aim of this work is to analyze the concentration of the elements Al, Ca, Cu, Hg, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn in sediments of Cubatão and Mogi Rivers and to determine possible anthropogenic contributions that raise the natural levels of those elements.

INTRODUÇÃO

Estuários são ambientes com grande capacidade de acumulação de substâncias, transportadas por rios, como elementos maiores e traço, de origem natural ou antrópica. O destino destas substâncias é de grande interesse para estudos ambientais. A Baixada Santista é uma das mais importantes regiões industriais do estado de São Paulo, cuja localização na zona costeira exerce uma influência direta como pressão desestabilizadora dos ecossistemas aquáticos. Deve-se considerar ainda a urbanização descontrolada, os portos, as atividades de cultivo aquático e o aporte de águas fluviais contendo fertilizantes e defensivos agrícolas. Como conseqüência, esta que é a área de maior ocorrência de manguezais no litoral central de São Paulo encontra-se altamente impactada (Prefeitura Municipal de Cubatão, 1974; Cetesb, 1981; Cetesb 2001). Este trabalho tem por objetivo investigar a distribuição de elementos Cu, Li, Ni, Pb, Zn, Hg, Al, Mg, Ca e Mn nos sedimentos dos rios Mogi e Cubatão.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As amostras foram coletadas nos rios Cubatão e Mogi (Figura 1) por meio de coleta manual utilizando-se testemunhos com 3cm de diâmetro e 20cm de comprimento. Uma vez abertos os testemunhos, as amostras foram pesadas e secadas em estufa a 65°C, até peso constante, em seguida as amostras foram moídas em moinho de bolas, em uma granulometria de 150 mesh, homogeneizadas e quarteadas para análise da amostra total. As análises foram realizadas pelo laboratório Lakefield Geosol sendo que as concentrações dos elementos Cu, Li, Ni, Pb, Zn e Hg foram determinadas por absorção atômica (o mercúrio por geração de vapor frio) e os elementos Al, Mg, Ca e Mn, por fluorescência de raios-X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 1 juntamente com os valores de carbono orgânico (C.O.) e da fração inferior a 200 mesh (FF). A maioria dos elementos apresenta distribuição relativamente uniforme, sendo que as maiores variações são observadas para Hg, Zn e Cu.

A variação na concentração de metais em sedimentos de superfície de sistemas estuarinos está relacionada à textura e quantidade de matéria orgânica, mistura de sedimentos de diferentes origens e contaminação pelas diversas fontes de poluição sendo que geralmente estão associados a compostos de Fe e Mn (óxidos/hidróxidos) e a sulfetos.

O Brasil não dispõe de legislação que qualifique os sedimentos e a CETESB (2001), em seu relatório sobre o sistema estuário de Santos e São Vicente, adotou como parâmetros de comparação os critérios estabelecidos pela agência ambiental canadense (Environmental Canadá, 1999a) e FDEP (1994). Adotando-se o mesmo critério, para os resultados obtidos neste estudo, verifica-se que os elementos Cr, Cu e Ni estão acima do valor de TEL (nível limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica) em todos os pontos amostrados; o mesmo ocorre para o Zn nos pontos RC1, RC2, RM7 e RM8 e Hg no ponto RC4.

Comparando-se os resultados obtidos para os sedimentos analisados neste trabalho com valores encontrados em literatura para ambientes não poluídos (Taylor, 1976; Santos, 1997) e poluídos (Batista Neto, 2000; Ruiz, 2001; Silva, 2002), com relação aos primeiros, as concentrações obtidas para estes sedimentos são consideravelmente maiores, enquanto que com relação aos últimos observa-se que a variação encontrada para os sedimentos dos rios Mogi e Cubatão está contida em seus intervalos de concentração.

Normalizando-se os resultados com os valores médios da crosta continental superior (Taylor & Mclennan, 1995; Wedepohl, 1995) observa-se o enriquecimento do Hg no ponto RC4 assim como maiores valores de fator de enriquecimento para este elemento nas amostras do rio Cubatão. Os elementos Cu, Pb e Zn possuem fatores de enriquecimento superiores a 1, sendo

são freqüentemente associados às descargas de esgotos e atividades antrópicas. A análise de correlação mostrou coeficientes significantes entre C.O., Cu e Zn (0,64 0,55) e entre Al, Zn e FF (0,71 e 0,67). Excetuando-se a correlação entre Cu e C.O., este elemento, juntamente com o Pb não apresentou valores significativos de correlação com nenhum dos outros analisados, salientado seu caráter anômalo nestes sedimentos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que os níveis de concentração de metais traço nos sedimentos dos rios Cubatão e Mogi são relativamente maiores que aqueles observados em ambientes não contaminados e concordam com valores obtidos em regiões com influência antrópica.

Comparando-se os resultados obtidos com os valores de referência Cr, Cu e Ni (todos os pontos) Zn (4 pontos) e Hg (1 ponto) estão acima do valor do TEL. Fatores de enriquecimentos maiores que 1 foram obtidos para Cu, Pb e Zn em todos os pontos e para Hg no ponto RC4. Os coeficientes de correlação mostram a associação entre Cu e C.O. e entre Al, Zn e FF. A forte correlação positiva entre Cu e C.O. e valores relativamente elevados deste elemento juntamente com Zn e Pb são freqüentemente associados a atividades antrópicas. Os resultados apresentados indicam que o acúmulo de Cu nos sedimentos da região é controlado principalmente pelo teor de matéria orgânica, o de Zn pelo teor de fração fina, enquanto que o de Pb mostra um padrão de distribuição mais complexo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CETESB pelo fornecimento da amostas, à FAPESP pelo financiamento da bolsa de doutoramento Nº 99/06952-4 e ao CNPq pela bolsa 300835/95-7.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J. & McALLISTER, J.J. 2000. Heavy metal concentration in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. *Enviornm. Poll.*, 109: 1-9.

CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1981. *Metais pesados na baía de Santos e estuário de Santos e São Vicente.*

CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente.* Relatório técnico. CD-Rom.

ENVIRONMENTAL CANADA. 1999a. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Summary Tables.* http://www.ec.gc.ca

FDPE. 1994. *Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters. Development and evaluation of sediment quality guidelines.* v.1. Florida Department of Environmental Protection, Office of Water Police, Tallahasee, FL, By MacDonal Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia.

PREFEITURA Municipal de Cubatão. 1974. *Poluição ambiental da Baixada Santista*, 128p.

RUIZ, F. 2001. Trace metal in estuarine sediments from the southwestern Spain cost. *Mar. Poll. Bull.*, 42(6): 482-490.

SANTOS, A.L.F.; QUEIROZ, A.F.S. & MASCARENHAS, L.S. 1997. Concentrações de metais pesados em sedimentos de manguezais do estuário do rio Joanes – BA, subsídios para estudos de monitoramento em regiões do litoral norte do estado da Bahia. *Sitientibus*, 17: 197-204.

SILVA, M.R.C. 2002. *Estudo dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Mogi-guaçu, com ênfase na determinação de metais.* São Carlos, USP/Instituto de Química, 113p. Dissertação de mestrado.

TAYLOR, D. 1976. Distribution of heavy metals in the sediment of an unpolluted estuarine environment. *The Sci. of Total Environm.*, 6: 259-264.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN S.M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, 33: 241-265.

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

Tabela 1. Concentração dos elementos analisados nas amostras de sedimento, em mg kg-1 (elementos traço) e % (elementos maiores).

	C.O.(%)	FF(%)	Hg	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Zn	Al(%)	Mg(%)	Ca(%)	K(%)	Mn(%)
RC1	2,92	69	0,071	72	35	22	32	26	126	9,5	1,1	0,4	2,5	0,06
RC2	1,91	48	0,074	69	43	18	29	34	131	8,9	1,1	0,5	2,4	0,10
RC3	1,38	55	0,084	56	36	17	27	27	96	7,4	0,9	0,5	1,9	0,09
RC4	1,15	19	0,143	56	30	22	27	23	109	7,0	1,1	0,4	2,1	0,06
RC5	1,58	28	0,094	64	37	16	33	24	94	7,8	0,9	0,3	1,8	0,05
RM1	1,06	25	0,050	69	28	19	27	21	106	8,7	1,3	0,5	2,8	0,09
RM2	1,0	34	0,050	54	31	31	23	23	102	8,5	1,1	0,5	3,0	0,09
RM3	0,35	6	0,050	55	28	26	20	31	71	7,7	0,8	0,5	3,8	0,09
RM4	1,09	52	0,050	65	32	31	29	26	107	9,0	1,2	0,5	2,8	0,07
RM5	1,55	61	0,062	54	32	40	23	41	111	9,2	1,0	0,4	3,2	0,07
RM6	2,09	48	0,050	65	37	24	26	29	117	8,2	1,1	0,8	2,8	0,07
RM7	1,46	72	0,050	54	42	28	24	28	126	8,9	1,1	0,7	2,9	0,07
RM8	0,62	62	0,050	77	26	27	31	34	125	9,8	1,6	0,9	3,2	0,07
RM9	0,94	78	0,050	59	28	31	23	31	108	9,6	1,0	0,5	3,5	0,06

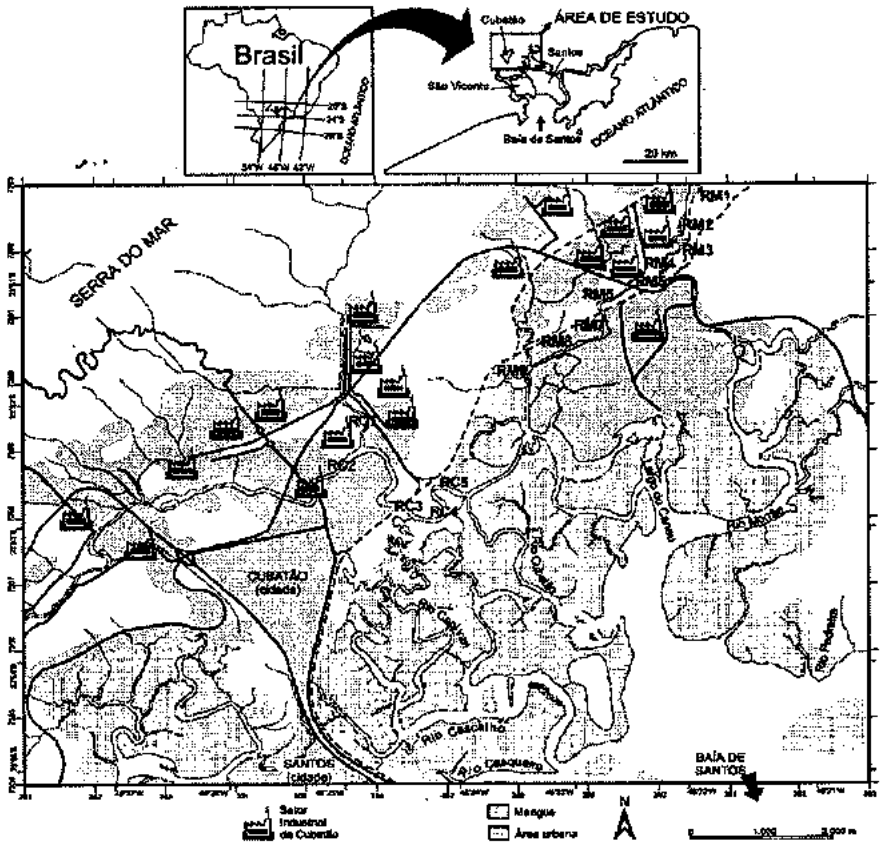


Figura 1. Região de estudo e localização dos pontos de amostragem.

OS ABACAXIS GIGANTES DE TARAUACÁ-ACRE (ABACAXI DE 15 KG) E SUA RELAÇÃO COM A GEOQUÍMICA NATURAL DOS SOLOS

Pereira, P.F.[1,3]; Costa, M.L.[2,3] & Siqueira, N.V.M.[3]

[1]Bolsista AT/CNPq, patfp@zipmail.com.br; [2]Bolsista PQ/CNPq , mlc@ufpa.br;
[3]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GG/UFPA)

ABSTRACT

The soils of Tarauacá and Feijó are rich in K, P and Ca and the cultivated pineapples they get to weigh 15Kg. To evaluate the transfers of those nutritious ones in the system soil-pineapple we carried out chemical analyses for K, P, Ca, Mg, Mn, Na and Fe in the peel, pulp and crumb of the giant pineapple of Tarauacá and compared with values of the literature for the traditional pineapple. High values were observed mainly of K, P and Ca reflecting its values contained in the soils of the area. The assimilation of the phosphor and of the potassium of those soils for the pineapples is possibly the responsible process for the exaggerated growth of that fruit.

INTRODUÇÃO

O Estado do Acre e mais precisamente a região de Tarauacá (Figura 1) são conhecidas pela boa fertilidade de seus solos (Brasil, 1976; Costa, 1985; Costa & Costa, 1988). Esta fertilidade é refletida no crescimento anormal de certos cultivares destacando o "abacaxi de 15 Kg" que chega a pesar 15 Kg (Costa, 1985; Costa & Costa, 1988). É relevante ressaltar que a estes solos não são adicionados nenhum tipo de adubo, e que o cultivo desta fruta se faz em escala de subsistência, com o excedente comercializado nas pequenas feiras do município. Estes frutos anômalos já foram inclusive notícia de programas rurais de televisão, em rede nacional. Fato interessante ainda é

que os mesmos só atingem tal expressão em localidades situadas entre Feijó e Tarauacá (Costa, 1985; Costa & Costa, 1988).

Costa & Costa (1988) pesquisando uma possível explicação inorgânica para a origem do gigantismo destes abacaxis constatou nas proximidades da área de cultivo desta fruta, a ocorrência de seqüências argilosas e síltica intercaladas com carbonatos e contendo fragmentos de vertebrados fósseis constituídos de hidroxi-apatita. Esses sedimentos formam solos de pH ligeiramente ácidos a neutros, contendo concentrações elevadas de K, P, Ca+Mg e valores baixos de Al trocável (Tabela 1).

Para avaliar a possível influência desses solos férteis nos abacaxis de Tarauacá, considerando que não se trata de uma nova variedade de abacaxi, se faz necessário uma análise química de frutos deste cultivar.

O abacaxizeiro, planta cujo nome científico é *Ananas comosus L. Merril*, pertence à família das bromélias e o fruto abacaxi de polpa saborosa e ligeiramente ácida tem um valor nutritivo comparado ao das melhores frutas tropicais (www.dafruta.com.br). A polpa é rica em açúcares, em *sais minerais* (cálcio, fósforo, magnésio, potássio, sódio, cobre, iodo e ferro) e vitaminas (C, A, B_1, B_2, niacina), além de fibras e enzimas digestivas; 100g de polpa contêm cerca de 45 calorias. O peso médio desta fruta é de 2 kg e o pH encontrado na polpa é em média 3,8 (www.dafruta.com.br).

O abacaxi ajuda a dissolver coágulos sangüíneos, a reduzir inflamações, a acelerar a cicatrização de tecidos e a digestão. É antiviral, antibacteriano e previne a osteoporose e fraturas ósseas, devido ao seu teor de Mn. (www.bemzen.com.br). O abacaxi tradicionalmente cultivado desenvolve-se bem nos diferentes tipos de solos, porém preferem os de textura média (areno-argilosa), ou leve (arenosa), com pH em torno de 5,0 e normalmente necessita de adubação, (www.embrapa.com.br). O abacaxizeiro atinge profundidades de 15 a 20 cm no solo (Luis Epstein,1999).

O potássio, responsável pela qualidade do abacaxi, é também o nutriente mais exigido em termos de quantidade, seguido pelo nitrogênio, cálcio, magnésio, enxofre e fósforo. Os micronutrientes obedecem à seguinte ordem decrescente de exigência: ferro, manganês, zinco, boro, cobre e molibdênio (www.dafruta.com.br).

O fósforo (www.embrapa.com.br) é o macronutriente acumulado em menor quantidade pelo abacaxizeiro; mesmo com essa exigência relativamente baixa, quase sempre são constatadas respostas positivas à adubação com esse nutriente, seguramente em função da baixa disponibilidade de fósforo na maioria dos solos cultivados. O fósforo (www.dafruta.com.br) melhora a qualidade dos frutos, aumentando-lhes o teor de vitamina C, a firmeza da polpa e o seu tamanho. Sua deficiência acarreta a formação de frutos pequenos, com coloração avermelhada ou arroxeada. O excesso causa a diminuição dos açúcares e da acidez, com perda de sabor. O fósforo também aumenta a assimilação do potássio pelo abacaxi. Portanto as condições de fertilidade dos solos, bem como as climáticas, provocam grandes variações na composição química do fruto do abacaxi.

MATERIAS E MÉTODOS

O fruto do abacaxi, coletado em Tarauacá foi fotografado, medido, pesado e degustado. O pH foi medido apenas na polpa. As diferentes partes do fruto (casca, polpa e miolo) foram calcinadas em mufla à 1000ºC e o resíduo submetido à abertura ácida ($HClO_4$-HF + HCl). As determinações químicas de P foram feitas em espectrofotômetro pelo método do azul de molibdênio e as de K, Na, Ca, Fe, Cu, Zn por absorção atômica. Os resultados das análises químicas foram comparados aos dados da literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O exemplar de "abacaxi gigante" (Figura 2), analisado, tinha forma cônica, pesou 6.490 g, relativamente leve para os padrões do abacaxi de Tarauacá, porém 3 vezes o peso de um abacaxi comercial; seu comprimento ou altura foi de 33 cm (sem coroa) e a sua circunferência maior foi de 67cm. O pH da polpa foi de 4,2, acima do valor do abacaxi comercial que é de 3,8 em média. O "abacaxi gigante" apresentou ainda sabor com doçura e acidez menores do que um abacaxi comercial.

Os resultados das análises químicas mostraram que as diferentes partes do abacaxi estudado (casca, polpa e miolo), são ricas em K, P e Ca, exceto o miolo pobre em P e Ca. Os valores de P na polpa são cerca de 4 vezes a média encontrada na polpa dos abacaxis comercializados, enquanto os de Ca e K são 2 vezes mais. No próprio abacaxi as concentrações dos elementos determinados se concentram preferencialmente na casca, sendo que o Fe está somente nela (Figura 3).

Os teores dos elementos encontrados no miolo (exceto Fe) estão na ordem de grandeza da polpa dos abacaxis comercializados, alguns abaixo ou ligeiramente acima (Figura 3).

Com base na ordem de exigência nutricional do abacaxi tradicional, era de se esperar que o teor de P no "abacaxi gigante" fosse menor que os teores de Ca e Mg, fato não observado. O fósforo está abaixo apenas do teor de K, que é o nutriente mais exigido pelo abacaxi.

Como já mencionada anteriormente, a região de cultivo do abacaxi gigante, situada nos municípios de Tarauacá e Feijó, é caracterizada por apresentar localmente solos de alta fertilidade (Tabela 1), em que se sobressaem os altos teores de K, P e Ca. Portanto, o abacaxi de Tarauacá reflete a composição química de seus solos, onde os altos conteúdos de K e P, entre outros, possivelmente deram origem ao tamanho anormal desses frutos. Outros cultivares como banana, mamão, feijão e milho, tem apresentado bom desenvolvimento nestas terras de Tarauacá e Feijó, confirmando a sua alta fertilidade, como vem demonstrando os trabalhos de Costa *et al.* (2003) e Almeida *et al.* (2003).

CONCLUSÃO

A formação anômala do abacaxi de Tarauacá foi propiciada pela boa fertilidade dos solos dessa região, principalmente pelos seus altos conteúdos de K, P e Ca, nutrientes fundamentais para o bom desenvolvimento do cultivar. O excesso de fósforo deve ter contribuído, por sua vez com a diminuição da acidez do fruto de Tarauacá em relação ao comercial. O abacaxi, entre outros cultivares, pode ser utilizado para identificar a fertilidade natural dos solos da região do Acre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de AT e o apoio financeiro através do projeto SelenMerAs (Proc. 476.874/01-7) e ao Sr. Luciano do IEC pela coleta do abacaxi.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, H.D.E; COSTA, M.L.; REGO, J.A.R.; COSTA, A.M.; MARTINS, M.M.M.; OLIVEIRA, M.S.; ANGÉLICA, R.S. 2003. Contribuição mineralógica e química a fertilidade dos sedimentos praianos no estado do Acre. Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9. Resumo. Belém.

BRASIL-Departamento Nacional da Produção Mineral. 1976. *Projeto Radambrasil*. Folha SC.19. Rio Branco: I Geologia.

COSTA, M.L.; ALMEIDA, H.D.A.; REGO, J.A.R; VIANA., E.C.A.; MARTINS, M.M.M.; ANGÉLICA, R.S.; MIRANDA, M.C.C. 2003. Point bar sediments (river sands) from the acre state and their use for subsistence agriculture: granulometric, mineralogical and chemical parameters. Latinamerican Congress sedimentology, 3. Abstracts. Belém:87.

COSTA, M.L. 1985. Contribuição à geologia dos lateritos do Acre e sua importância para a construção civil. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 2. Anais. Belém, 1985. Belém, SBG/NN:297-311

COSTA, M.L. & COSTA, W.A.M. 1988. Os fosfatos do Acre. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 35, Belém, SBG: 242-255.

LUIS EPSTEIN. 1999- www.seagri*.ba.gov. br; www.embrapa.br; www.dafruta.com.br; www.ufla.com.br; www.bemzen.com.br

Tabela 1. Parâmetros de fertilidade dos solos do Acre (valores em ppm).

	Tarauacá			Rio Branco		
P	24,0	315,0	44,0	3,0	2,0	2,0
K	148,0	2145,0	396,0	55,0	113,0	94,0
Ca+Mg	20,1	7,0	25,5	1,2	3,5	2,5
Al	0,0	0,0	0,0	2,5	2,4	2,1
pH	6,2	7,4	6,1	4,5	4,7	4,1

Fonte: Costa & Costa (1988).

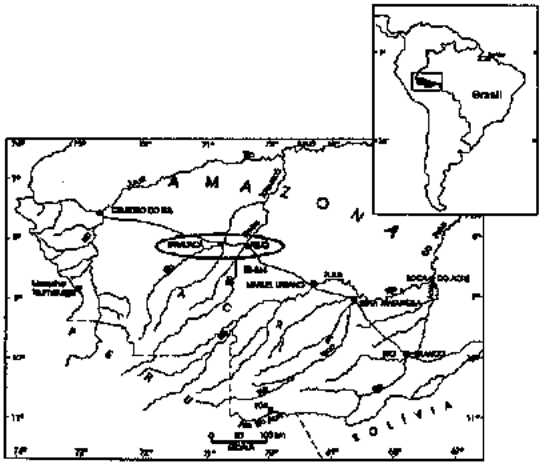


Figura 1. Localização do Estado do Acre com destaque para a região Tarauacá-Feijó.



Figura 2. O exemplar de abacaxi de Tarauacá investigado, nas mãos de M.L. da Costa e C.T. Cassini.

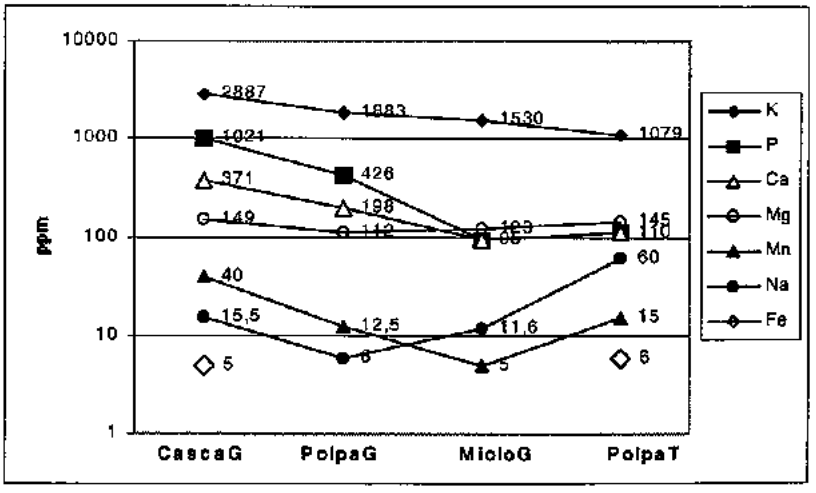


Figura 3. Distribuição dos conteúdos (ppm) dos nutrientes em diferentes partes do fruto do abacaxi gigante de Tarauacá(G) e da polpa do abacaxi tradicional (T)

INTERAÇÃO DE METAIS PESADOS (Cu, Zn, Cr, Ni, Fe E Mn) COM ORGANISMOS FITOPLANTÔNICOS DE SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO DE AMBIENTE LACUSTRE DO PARQUE ECOLÓGICO DO TIETE - RMSP

Sígolo, J.B.[1]; Pinheiro, C.H.R.[2] & Guimarães, V.[2]

[1]Depto. de Geologia Sedimentar e Ambiental (IGc-USP) jbsigolo@usp.br;
[2]Doutoranda, Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica (IGc-USP).

ABSTRACT

This paper present the main relationship between phytoplankton and heavy metals (Cu, Zn, Cr, Ni, Fe and Mn) in lacustrines suspended sediments. The Ecologic Tiete Park is located in east of São Paulo City. Filters collected the samples and qualitative chemical analyses by SEM/EDS were made in them. A large kind of diatomaceous alga is found in these analyses and some of them presented heavy metals in their body structure. So, the energy dispersive spectrum show concentration of Zn, Mn, Cr, Ni, Cu and Fe, associated with Si, Al, S, O, P and Ca in different organic sites of the algae material investigated.

INTRODUÇÃO

A interface sedimento-água caracteriza-se pelo aumento marcante na concentração de partículas e um decréscimo na velocidade do transporte por difusão, comparada com a lâmina de água acima. Diversos compostos metálicos tendem a estar concentrados nessa interface, adsorvidos por essas partículas tanto de origem orgânica quanto inorgânica. Dentre as de natureza orgânica encontram-se espécies de diatomáceas cujas frústulas podem ser utilizadas para relacionar esses organismos a variáveis químicas como pH, concentração de nutrientes e contaminantes como metais pesados podendo, com alguma restrição serem considerados biomonitores ambientais, (Hakansson *et al.*, 1998; Medley & Clements, 1998). As frústulas diatomáceas se preservam nesses sedimentos e constituem verdadeiros registros das condições ecológicas e da composição química do corpo d'água lacustre. A utilização do EDS (*energy dispersive spectrum*) acoplado a microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a realização de análises químicas qualitativas e semi-quantitativas pontuais utilizadas para o diagnóstico ambiental, e capazes de orientar estudos mais detalhados desses ambientes impactados.

A presente investigação foi realizada no lago principal do Parque Ecológico do Tietê – Centro de Lazer Engenheiro Goulart (PET) localizado na zona leste da cidade de São Paulo, à margem esquerda da Rodovia Ayrton Senna, sentido capital interior. Esse lago faz parte do complexo lacustre que teve sua origem em cavas de extração de areia localizados na várzea do rio. Esse ambiente lacustre encontra-se ligado ao Tietê por canal, permitindo o estravazamento das águas do rio durante o período das chuvas (dezembro a março).

MATERIAIS E MÉTODOS

Em 16 diferentes estações de amostragem, definidas a partir de um critério de distribuição espacial regular de 50 m entre essas estações, foram determinados parâmetros físico-químicos a partir da leitura de pH, CE e OD efetuadas com o analisador Acquacheck, da marca Cole Parmer, modelo 51600, procurando assegurar a mínima perturbação desses sedimentos de fundo. Em associação com sedimentos de fundo foram coletadas amostras da água da interface juntamente com sedimentos em suspensão utilizando-se amostrador *piston-core* tipo Kajak cujos resultados encontram-se em Pinheiro (2001).

Os sedimentos particulados em suspensão presentes nessa água foram separados utilizando filtros Millex, da marca Millipore, de porosidade 0,8, 0,45 e 0,22μm, acoplados a uma seringa de 60 mL da marca BD. As amostras de água para a análise de cátions, incluindo metais pesados foram preservadas em pH<2 com HNO_3 e encaminhadas para determinação dos teores por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) e as concentrações dos ânions por cromatografia líquida, ambas realizadas pelo Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS/GSA-IGc-USP).

Os dispositivos filtrantes Millex de 0,8 μm e 0,45 μm contendo os particulados existentes na água da interface foram secos a 40°C e cuidadosamente abertos de maneira a se obter o filtro intacto. Esses filtros foram examinados e submetidos à análises químicas pontuais qualitativas e semi-quantitativas em MEV/EDS (marca JSM, modelo 560LV), utilizando baixo vácuo, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL-USP).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se que dentre os metais analisados na água da interface que somente o Zn^{2+}, Fe^{total} e Mn^{2+} apresentaram concentrações acima do limite de detecção. A condutividade elétrica encontrada mais elevada foi de 212 μS/cm, porém muitas estações de coleta apresentaram valores mais baixos (média de 75 μS/cm) decorrentes das chuvas que antecederam as coletas. O valor médio de pH da água da interface foi 7,96, sendo superior ao dos sedimentos de topo (6,85). Algumas das estações apresentaram valores de pH mais elevados, variando entre 8,5 e 9,0. Essa elevação ocorre como conseqüência da aceleração do processo de decomposição da matéria orgânica dos sedimentos promovida pela oxigenação da coluna d'água por ação de ventos e chuva antecedentes ao dia da coleta. A presença

de espécies químicas ligantes, de natureza orgânica ou inorgânica, é preponderante no processo de adsorsão dos metais liberados a partir dos sedimentos, tanto decorrente da ressuspensão quanto da decomposição da matéria orgânica. Nas análises qualitativas realizadas com o auxílio do EDS acoplado ao MEV para os particulados em suspensão, presentes na interface dos sedimentos com a coluna d'água, observou-se diversas estruturas orgânicas e inorgânicas com conteúdos metálicos apontando para a possibilidade desses estarem assim biodisponíveis.

Diversas espécies de diatomáceas foram observadas com o auxílio do MEV, nos particulados em suspensão retidos nos filtros Millex. A diversidade desses organismos pode ser verificada na imagem em *split* da Figura 1. Observa-se na imagem à direita a grande variedade de algas diatomáceas com formas variadas. Fragmentos de diatomáceas podem ser observados na porção sudeste (estrutura circular perfurada) e a leste da imagem (estrutura pinada ou fusiforme). Quando observada com o recurso de elétrons retrodifusos, imagem à esquerda, verifica-se a presença de metais pela luminosidade exibida por algumas estruturas. O ponto 1 da Figura 1 trata-se provavelmente de organismo do grupo dos cloroflagelados, do gênero *Trachelomonas*. Beyruth (1993) identificou esses organismos nesse ambiente lacustre em trabalhos realizados entre 1986 e 1987. As altas concentrações de sais de Fe e Mn em solução podem ter impregnado suas células na forma de hidróxidos. A presença de metal como o Zn, e elementos como Ca e O também podem ser verificadas no espectro EDS desse ponto 1 (Figura 2). Os demais pontos identificados na Figura 1 exibem as presenças dos metais pesados Cr, Ni, Mo e Mn, mas não puderam ser associados a estruturas biológicas identificáveis. A estrutura observada na imagem do MEV da Figura 3 trata-se possivelmente de valvas que compõem a frústula de uma diatomácea cêntrica e que se dispõe de forma radial, ou a vista valvar de uma forma pinada cujas estrias, dispostas em duas séries ao longo do eixo longitudinal, são separadas por uma área mediana sem ornamentos. Verifica-se no espectro EDS obtido para a análise da camada mais externa (Figura 4) a presença do Si, Al, C, O e Fe, acompanhados de Ti e K. O Si e O devem-se à composição silicosa característica da frústula. Seguindo para o interior da estrutura, a análise química qualitativa pontual realizada para a primeira série de estrias exibiu a presença de metais Cu e Zn e de S, além dos constituintes da camada mais externa (espectro EDS da Figura 5). A presença desses metais e S na camada mais interna revela o grau de interação desses elementos no metabolismo desses organismos. Foram observadas diatomáceas com células cêntricas, envolvidas numa possível espécie de mucilagem (Figura 6). O espectro EDS (Figura 7) do ponto 9 (Figura 6) revela a presença de Fe, Cu, Zn e As, sendo que os três últimos foram detectados pelo equipamento, porém não exibiram todos os picos característicos.

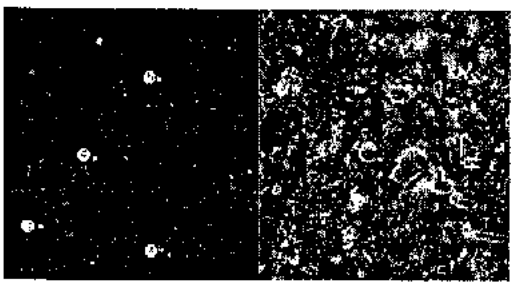


Figura 1. Imagem em *split* apresentando diversidade de estruturas de organismos presentes nos particulados em suspensão. Lado direito imagem normal. Lado esquerdo imagem com eletron retro difuso

CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos pode-se afiançar que:

1. Esse ambiente lacustre de baixa profundidade responde de forma bastante imediata às alterações climáticas (chuva, vento) ocasionando consideráveis modificações das variáveis físico-químicas: pH e Eh que controlam a disponibilidade de metais nos particulados em suspensão.
2. As frústulas de diatomáceas, por preservarem suas estruturas nos sedimentos, constituem registros valiosos da composição química desses ambientes, como pôde ser verificado com o auxílio do EDS acoplado ao MEV. Esse recurso permitiu verificar que metais presentes nos sedimentos de fundo também são encontrados nas estruturas dos organismos encontrados no particulado em suspensão. Análises químicas por técnicas convencionais só se tornam possíveis com quantidade de organismos difíceis de serem coletadas, por isso o recurso analítico do EDS mostrou-se de grande valia na identificação da interação da biota lacustre com os metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEYRUTH, Z. 1993. Fitoplancton em lagos do Parque Ecológico do Tietê, São Paulo. 1986/1987. Estudo para reabilitação. *Rev. DAEE SABESP*, 172: 11-13.

HAKANSSON, H.; OLSSON, S.; JIANG, H. & GARBE-SCHÖNBERG, C.-D. 1998. The sediment diatom association and chemistry of surface sediments of lake Belauer see, Northern Germany. *Diatom Research*, 13 (1): 63-91.

MEDLEY, C.N.; CLEMENTS, W.H. 1998. Responses of diatom communities to heavy metals in streams: the influence of longitudinal variation. *Ecological Applications*, 8(3): 631-644.

PINHEIRO, C.H.R. 2001. Análises de diferentes fatores na disposição de metais pesados em sedimentos lacustres no Parque Ecológico do Tietê. São Paulo,

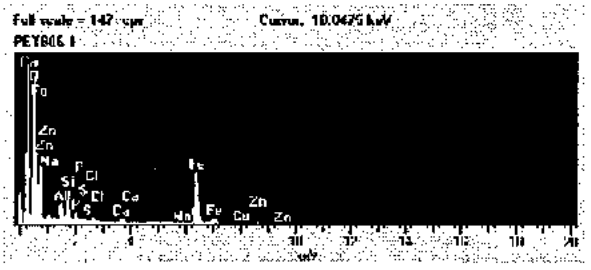


Figura 2. Espectro EDS do ponto 1 da Figura 1

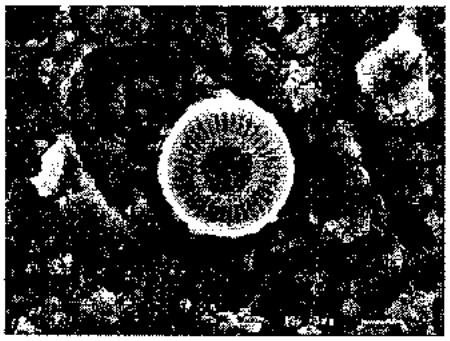


Figura 3. Imagem da frústula de diatomácea.

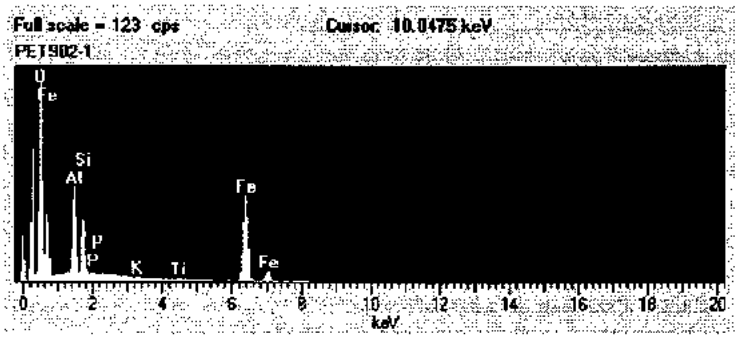


Figura 4. Espectro EDS da camada mais externa da frústula da diatomácea exibida na Figura 3

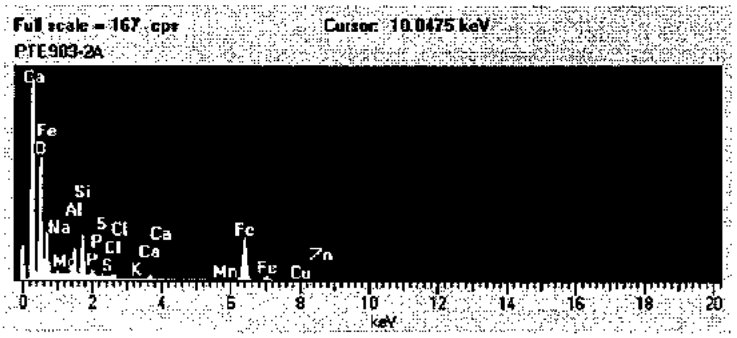


Figura 5. Espectro EDS da camada mais interna da frústula da diatomácea exibida na Figura 3

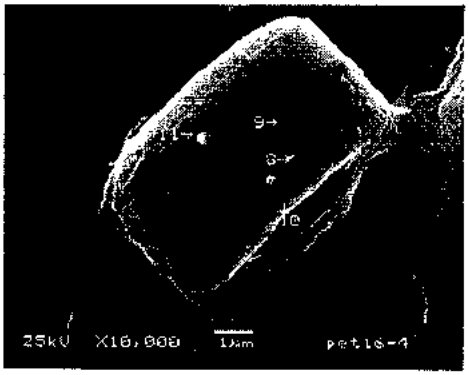


Figura 6. Imagem MEV de diatomácea presente nos particulados em suspensão da estação de coleta 16. Foram realizadas análises dos pontos assinalados.

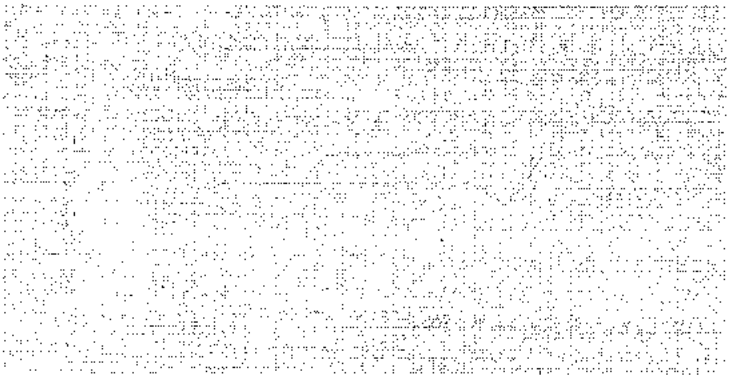


Figura 7. Espectro EDS do ponto 9 da Figura 6.

DIFUSIVIDADE EFETIVA DE RADÔNIO EM SOLOS DE MATA ATLÂNTICA

Barreto, R.C.[1] & Maddock, J.E.L.[2]

[1]Bolsista CNPq. renata@geoq.uff.br; [2]Departamento de Geoquímica (UFF), Instituto de Química. Campus do Valonguinho, Niterói-RJ.

ABSTRACT

Radon is a noble gas produced by nuclear decay of radium element, existent in soils and underlying rocks, and its generation rate do not depends of environmental conditions of soils, being constant. Vertical radon concentration profiles in soil and fluxes of the gas were measured in the soil of the Mata Atlântica humid subtropical forest, in the Tinguá Nature Reserve. The effective diffusivity of radon can be used to calculate soil permeability and thus help to predict the fluxes of others gases, such as the greenhouse gases, between the soil and the air.

INTRODUÇÃO

As concentrações dos principais gases do efeito estufa vêm aumentando na atmosfera e, portanto, estudos relativos a esses gases são de extrema importância (Andrae, 1989). O solo é uma importante fonte de N_2O e fonte de CO_2, e também atua como sumidouro de metano (Johnson *et al.*, 1993; Wuebbles & Tamresis, 1993; Khalil & Ramusses, 1993). Os fluxos desses gases entre o solo e a atmosfera dependem de vários fatores, entre eles a sua difusão no solo.

O gás nobre radônio é gerado por decaimento nuclear do elemento rádio, existente no solo e em rochas subjacentes e, portanto, a sua taxa de geração independe das condições ambientais do solo, sendo constante. Por outro lado, o radônio é suficiente solúvel em água para dissolver-se totalmente em solos muito úmidos, dificultando as medidas do seu fluxo e perfil quando o solo encontra-se muito molhado (Weigl, 1978). A independência do radônio de reações químicas e/ou processos biológicos, torna-o muito conveniente para medir a permeabilidade do solo, e também auxiliará no estudo dos processos biogeoquímicos que afetam os fluxos de gases do efeito estufa.

Medições das difusividades efetivas dos gases do efeito estufa no solo, utilizando o radônio (222) como traçador de transporte, explicam, em parte, os fluxos destes gases. Esta difusividade efetiva depende da permeabilidade e da tortuosidade do solo e pode ser inferida pelo fluxo de radônio que é emitido pelo solo e de seu perfil de concentração vertical. Os dois se relacionam pela lei de Fick (Jamal, 2000).

O estudo da difusividade efetiva no solo e sua permeabilidade a gases, usando o radônio, foi realizado em floresta de Mata Atlântica, situada na Reserva Biológica de Tinguá (~22°35'S e 43°22'W), controlada pelo IBAMA, a qual tem a maior parte da sua extensão dentro da região metropolitana do estado do Rio de Janeiro.

O trabalho foi realizado em somente um ponto de amostragem, de floresta primária, com altitude de 170 m, clima tropical quente e úmido de 1 a 2 meses secos, pluviosidade entre 2000 a 2250 mm anuais, temperatura média anual de 20° a 22°C, solo latossolo amarelo distrófico (Jamal, 2000). Esse local foi escolhido porque estudos sobre fluxos dos gases do efeito estufa foram anteriormente realizados, bem como um levantamento pedológico pela Embrapa.

O objetivo do trabalho foi realizar medidas para determinar a variabilidade temporal da difusividade efetiva de radônio, em um ponto de amostragem de solo da Reserva Biológica de Tinguá.

DIFUSÃO DE GASES EM SOLOS

A difusão gasosa é o processo primário que controla o transporte de gás na interface solo-atmosfera e é capaz de influenciar as taxas de geração e consumo microbiano dentro do solo. A percolação da água pluvial no solo controla o volume de poros livres para a difusão de gases, controlando também a disponibilidade de oxigênio. Isso porque se o suprimento de oxigênio por difusão para a superfície for menor que a taxa de consumo pelos organismos do solo, o ambiente torna-se anaeróbico. Nestas condições haverá, por exemplo, geração de metano, ao invés de seu consumo e ocorrerá o processo de desnitrificação de nitrato, ao invés de oxidação microbiológica da amônia (Striegl, 1993).

A Primeira Lei de Fick relaciona o fluxo de gás e seu gradiente de pressão parcial (concentração) no solo, e neste caso de difusão gasosa através de um meio poroso não-saturado com água:

$$J = - D_{Rn,ar} \; \varepsilon \; \xi \; dC_{Rn}/Dz$$

Onde:

J = fluxo de massa ($mol.m^{-2}.h^{-1}$);

$D_{Rn,ar}$ = coeficiente de difusão do radônio no ar presente no solo ($m^2.h^{-1}$);

ε = porosidade livre de água (PLA);

ξ = tortuosidade do solo;

dC_{Rn}/dZ = gradiente de concentração na superfície do solo.

A tortuosidade é o aumento do percurso do gás durante a difusão, causado pela necessidade de contornar os partículas e agregados do solo, e varia de acordo com as características do solo, como tamanho, tipo e empacotamento dos agregados. Modelos teóricos de distribuição espacial dos poros e medidas empíricas da difusão de gás do solo definem a tortuosidade como função simples da porosidade livre de água (Striegl,1993).

O fluxo (J) do radônio saindo da superfície do solo, pode ser medido por coleta, em intervalos de tempo, de amostras de ar de uma câmara fechada nesta superfície. O valor de dC_{Rn}/dZ pode ser obtido de amostras do gás intersticial do solo, aspiradas de profundidades conhecidas, usando uma sonda. Assim, é possível obter um valor da difusividade efetiva, ($D_{Rn,ar}$.e.x), de radônio no solo. A porosidade pode ser medida gravi-volumetricamente e $D_{Rn,ar}$ é conhecido. Assim, a tortuosidade, x, pode ser determinada.

METODOLOGIA

Coletas de amostras de gás intersticial

Para obter perfis de concentração dos gases, amostras de gás intersticial foram aspiradas de determinadas profundidades, usando um tubo rígido de aço inoxidável, com um tubo capilar de polipropileno no seu interior, para passagem do gás. A aspiração foi realizada com seringa de polipropileno de 50 mL de capacidade e as amostras foram imediatamente injetadas em garrafas de Lucas, previamente evacuadas.

Medidas de fluxo de gases-estufa e radônio

Amostra inicial, e outras três, em intervalos de 20 minutos, foram retiradas do ar do interior de câmara fixada ao solo, usando seringas de polipropileno de 50 mL de capacidade. Estas

amostras foram imediatamente transferidas para as garrafas de Lucas. Após 3 horas, o radônio foi determinado por cintilometria, em aparelho específico, (marca Pylon, modelo AB-5 com câmara escura, mostrador modelo PMT-TEL). Neste método, o radônio é quantificado, pela cintilação de uma película de ZnS, dopado com Ag, na parede interna da garrafa de Lucas, promovida pela radiação a emitida pelo decaimento de um isótopo resultante do decaimento do radônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil vertical da contagem (concentrações de radônio) e a variação correspondente da contagem de radônio na câmara estão apresentados nas Figuras 1 a 4.

Na Figura 1, observa-se um aumento constante da contagem de radônio, com a profundidade. Isto indica que sua difusão ascendente só depende das características físicas do solo.

A Figura 2 mostra o aumento na quantidade de radônio presente no ar da câmara, ao longo do tempo que está em cima do solo. A partir da taxa de variação de concentração (contagem) com profundidade (Figura 1), e taxa de aumento de concentração no ar na câmara (Figura 2), foi calculada a difusividade efetiva deste, que foi de 0,004323 m^2/h.

O efeito da solubilidade do radônio em água pode ser observado na Figura 3, em um dia que o solo mais profundo estava muito úmido e, por isso, é observada a queda repentina na contagem de radônio, à medida que a profundidade do solo aumenta. Já a contagem de radônio no ar da câmara, manteve-se ascendente. Isto mostra um fluxo constante, com o tempo (Figura 4). A partir dos primeiros dois pontos do gráfico da Figura 3 e do gráfico da Figura 4, foi calculada a difusividade efetiva do radônio, que foi de 0,002438 m^2/h.

Este estudo confirmou a possibilidade da utilização do gás nobre radônio como traçador de transporte de gases na interface solo-atmosfera, sendo possível determinar sua permeabilidade, a partir da lei de Fick. Sua difusividade efetiva também pôde ser calculada a partir dos gráficos de fluxo e perfil, gerados através das análises das amostras de gás do solo, onde se observou que o aumento da difusão independe de propriedades químicas e/ou biológicas do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRAE, M.O. & SCHIMEL, D.S. 1989. Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere. *Dahlem Workshop Report*. Wiley & Sons, 364p.

JAMAL, C.M.C. 2000. *Estudo da difusividade de gases em solo de floresta tropical usando o radônio*. Niterói, Universidade Federal Fluminense, 88p. Tese de mestrado.

JOHNSON, D.E. *et al.* 1993. Ruminants and Other Animals. In: KHALIL, M.A.K. (ed.). *Athomspheric methane: source, sinks and role in global change*. Berlin, Springer-Verlag, p. 199-229. (NATO ASI Series1, 13).

KHALIL, M.A.K. & RASMUSSEN, R.A. 1993. Decreasing trend of methane: unpredictability of future concentrations. *Chemosphere*, 26(1-4):803-814.

KHALIL, M.A.K. 1995. Greenhouse Gases in the Earth's Atmosphere. In: *Encyclopedia of Environmental Biology*. v.2. New York, Academic Press, p. 251-265.

SANTOS, M.B.P. 1997. *Medidas de fluxo de metano em solos de florestas de Mata Atlântica do Estado do Rio de Janeiro*. Niterói, Universidade Federal Fluminense, 241p. Tese de doutorado.

STRIEGL, R.G. 1993. Diffusional limits to the consumption of atmospheric methane by soils. *Chemosphere*, 26(1-4):715-720.

WEIGL, F. VON. 1978. *Radon*, 102:287-299.

Wuebbles, D.J. & Tamaresis, J.S. 1993. The role of methane in the global Environment. In: KHALIL, M.A.K. (Ed.). *Athomspheric methane: source, sinks and role in global change*. Berlin, Springer-Verlag, p. 469-513. (NATO ASI Series1, 13).

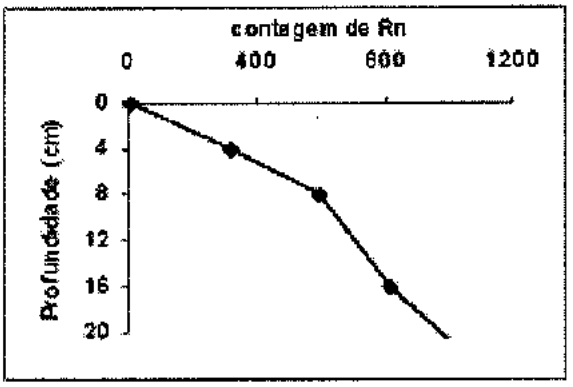


Figura 1. Perfil Vertical de Radônio em solo seco.

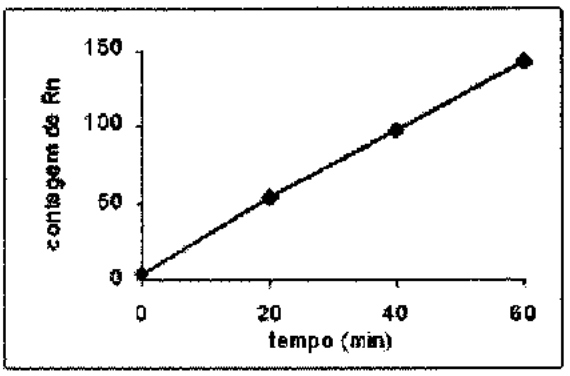


Figura 2. Fluxo de Radônio em solo seco.

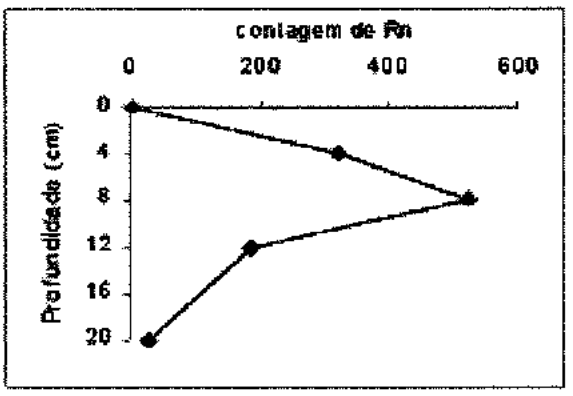


Figura 3. Perfil Vertical de Radônio em solo úmido.

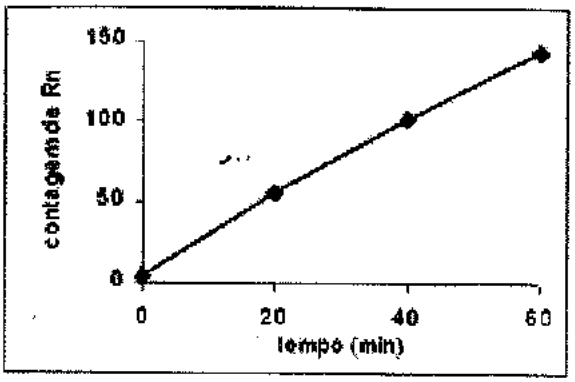


Figura 4.Fluxo de Radônio em solo úmido.

ESTUDO DA EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO POR SOLOS SOB FLORESTA - MATA ATLÂNTICA, E SUA RELAÇÃO COM OS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO

Santos, M.B.P[1]; Nogueira, S.R.A.[1]; Maddock, J.E.L.[2];
Amâncio, R.A.[3]; Tinoco, M.A.B.[4] & Antunes, A.[5]

[1]Deptº de Físico-Química –UFF, Brasil; [2]Deptº de Geoquímica - UFF, Brasil;
[3]Bolsista de Iniciação Científica CNPq; [4]Bolsistas de I. C.- UFF; [5]Estagiária, Iniciação Científica.

ABSTRACT

The soils of humid tropical forests are the largest known source of the atmospheric greenhouse gas, N_2O. Emission of N_2O from these soils is known to increase during rainfall, but the cause of this is unknown. Production of N_2O from soils of the Mata Atlântica humid, sub-tropical forest, was measured in incubation experiments, under conditions of natural and artificially increased moisture content. N_2O emission increased in wetted soils and, in most cases, so did the rate of nitrification. When denitrification occurred, the increases in N_2O emissions were less.

INTRODUÇÃO

Solos sob florestas tropicais são considerados a maior fonte de óxido nitroso (N_2O), um gás radiativamente ativo, cujo acúmulo na atmosfera vem aumentando atualmente, provavelmente devido a atividades humanas. A quantidade de dados de fluxos de N_2O disponível é ainda pequena e apresenta grande variabilidade dentro de um mesmo sitio. Sua extrapolação para solos sob outros ambientes é dificultada pelo número de tipos de solos e de outros parâmetros que os caracterizam, requeridos como "inputs" para a maioria dos modelos de emissão de N_2O por solos. Os principais processos de produção de óxido nitroso em solos sob florestas são os de nitrificação e desnitrificação.

METODOLOGIA

O comportamento destes processos foi estudado em um sítio da Reserva Biológica de Tinguá (IBAMA) - RJ, através de uma série de vários experimentos de incubação: 1- experimentos com amostras de solo seco, com umidade atual e umedecidas, 2- experimentos simultâneos com amostras de solo com umidade atual, umedecidas e umedecidas + fertilizantes, 3- experimentos simultâneos com amostras de solo com umidade atual, umedecidas, e umedecidas + inibidor; todos usando amostras de solo indeformadas retiradas em anéis de PVC (ϕ_{int}=14,5cm, h=20cm), cujas partes inferiores foram vedadas com filme plástico de PVC, e as superiores com tampas de isopor com termômetro, "vents" de capilar de cobre (ϕ_{int}=0,6mm, L=20cm), septo para amostragem com seringa e uma entrada para a substituição do ar. Foram retiradas amostras de ar do interior das câmaras para medidas de fluxo inicial de N_2O e para acompanhamento durante a incubação.

RESULTADOS

A tabela 1 abaixo mostra os resultados dos 8 experimentos de incubação de amostras de solo sem umedecimento e com umedecimento, as concentrações iniciais de nitrato, nitrito, amônio, as variações dessas quantidades após os períodos de incubação e as umidade gravimétricas.

CONCLUSÕES

Cerca de 8(oito) experimentos foram realizadas até a presente data e os resultados preliminares mostram que: nos experimentos, com amostras de solo com umidades atuais, em que houve **produção de nitrato** (nitrificação), as variações da concentração de N_2O foram da ordem de 10^{-8} mol/mol[3]. Naqueles em que houve **consumo de nitrato** (desnitrificação), as variações da concentração de N_2O foram da ordem de 10^{-9} mol/m[3]. Nos casos em que para as amostras sem umedecimento a tendência era a de consumo de nitrato, o umidecimento provocou aumento significativo na variação da concentração de N_2O. Um dado interessante que merece ser analisado em mais repetições para confirmação, é que, em geral, quando ocorreu o processo de desnitrificação aparentemente não houve modificações nas tendências das variações das concentrações de amônio e nitrito.

BIBLIOGRAFIA

FLESSA, H. & DORSCH, P. 1988. Seasonal variation of N2O and CH4 fluxes differently maneged in arable soils in Southern Germany. *J. Geophys. Res.*, 100 (D11):23115- 23124.

KELLER, *et al.* 1991. Effects of Tropical Deforestation on Global and Regional Atmospheric Chemistry. *Climatic Change*, 19:139-158.

KELLER, M. & REINERS, W. A. 1994. Soil - Atmosphere Exchange of Nitrous Oxide, Nitric Oxidé and Methane Under Secondary Succession of Pasture to Forest in the Atlantic Lowlands of Costa Rica. *Global Biogeochem. Cycles*, 8:399-409.

MADDOCK, J.E.L.; SANTOS, M. B. P. & PRATA, K.R. Nitrous Oxide Emissions from soil of the Mata Atlantica, Rio de Janeiro State, Brazil. *J. Geophys. Res.*, 106 (D19):23055-23060.

MATSON, P.A.; VITOUSEK, P.M.; LIVINGSTON, G.P. & SWANBERG, N.A. 1987. Sources of variation in nitrous oxide flux from Amazonian ecossystems *J. Geophys. Res.*, 95(D10): 16789-16798.

MATSON, P.A. & VITOUSEK, P.M. 1990. Ecossystem Aproach to a Global nitrous oxide budget. *Bioscience*, 40:667-672.

STEUDLER, *et al.* 1989. Influence of Nitrogen Fertilization on Methane Uptake in Temperature Forest Soils. *Nature*, 341 p. 314-316.

YAVITT, J. B. *et al.* 1990 *Methane Consumption in Two Temperature Forest Soils Biogeochemistry*, 9:39-52.

Agradecemos ao IBAMA e ao pessoal da Reserva Biológica de Tinguá, RJ, para sua permissão para realizar as pesquisas, e seu apoio, no ReBio Tinguá.

Tabela 1. Resultados dos Experimentos de Incubação.

	mg de N/g de solo seco						Mol/m³	%
Experimento	[NO3]i	[NO2]i	[NH4]i	D[NO3]	D[NO2]	D[NH4]	D[N2O]	UG
4(s/umed)	0,67	0,071	0,64	-0,49	-0,03	-0,59	2,48E-09	12,24
4(umed)				-0,25	-0,02	-0,33	1,57E-07	18,83
5(s/umed)	0 76	0,071	3,06	0,01	-0,06	-2,29	1,85E-08	26,87
5(umed)				-0,60	-0,06	-2,28	4,26E-07	30,43
6 (s/umed)	1,37	0,002	2,24	-0,39	0,009	-0,39	7,73E-09	11,98
6 (umed)				-0,25	0,180 -	-0,31	2,66E-08	18,78
7(s/umed)	1,07	0,05	ausente	3,68	0,006	ausente	3,86E-08	19,59
7 (umed)				1,35	0,006	ausente	5,51E-08	21,9
8(s/umed)	2,04	0,06	1,60	2,43	-0,01	0,11	2,15E-07	28,6
8(umed)	-	-	-	-	-	-		-
9(s/umed)	1,75	0,05	2,34	6,50	0,009	0,66	9,1E-08	17,39
9(umd)				5,25	-0,02	-1,07	4,25E-07	29,99
10(s/umed)	3,56	0,04	1,20	2,59	0,10	-0,71	1,35E-08	25,17
10(umed)				3,61 -	0,04	9,30-	2,81E-08	25,35
11(s/umed)	1,38	0,036	1,195	2,15	-0,02	-0,57	7,11E-08	22,02
11(umid)				3,870-	0,001	-0,26	2,64E-07	28,57

SEDIMENTOS DE PLANÍCIES DE INUNDAÇÃO E TERRAÇOS ALUVIAIS COMO REGISTRO DE CONTAMINAÇÃO NO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO-MG

Costa, A.T.[1]; Nalini, H.A.[1]; Morgenstern, P.[2]; Kurt, F.[3] & Castro, P.T.A.[1]

[1]Degeo, Laboratório de Geoquímica Ambiental (UFOP). Ouro Preto-MG. adivane@degeo.ufop.br; [2]UFZ- Leipzig Halle. Alemanha; [3]UFZ-Centre for Environmental Research, Department for Inland Water Research. Magdeburg, Alemanha.

ABSTRACT

Geochemical studies of river overbanks and alluvial terraces are important tools to understand the contamination behavior in fluvial basins. The sedimentary facies interpretation of the fluvial system and the mineralogy and geochemistry of each strata succession permit an interpretation of the contamination distribution. In this work, three sedimentary logs of the Carmo river was analyzed by ICP and X-ray fluorescence for Mn, Al, Fe, As, Cu, Zn, Ba, Ni e Cr . Natural and gold exploited ("garimpo") logs have high As concentration. In the former very high concentration of As is associated with clay/silt sediment strata typical of flood plain deposits. We observed good correlation between As and Al, Mn, Ni, Zn and Cu.

INTRODUÇÃO

Desde o final do século XVII, o Quadrilátero Ferrífero tem se destacado como uma das mais importantes regiões produtoras de ouro do Brasil. Instalaram-se no local, a partir deste período, atividades rudimentares de extração de ouro por garimpo em aluviões. Padrões modernos de exploração surgem em 1817 com a criação da primeira empresa de mineração de ouro: a Companhia Minas de Passagem.

As associações minerais presentes nos depósitos de ouro mesotermais são ricas em elementos-traço, muitos deles apresentando alto potencial tóxico (Hg, As, Sb, Cu, Pb e Zn). Dentre estes elementos-traço, o As se apresenta como um dos que possui maior risco à biota, sendo que concentrações alarmantes já foram detectadas em águas e sedimentos dos rios da região (Eleutério, 1997; Borba, 2000; Costa, 2001; Cruz, 2002).

Neste trabalho serão apresentados dados sedimentológicos, mineralógicos e geoquímicos obtidos em 3 perfis estratigráficos, localizados em planícies de inundação e terraços aluviais do rio do Carmo (Figura 1). O sistema aluvial do rio do Carmo é uma potente área de contaminação antiga e recente, pois os rejeitos dos garimpos, da Companhia Minas de Passagem e das antigas minas de Ouro Preto e Mariana eram lançados diretamente neste rio, que é um dos principais formadores da cabeceira do rio Doce. Dentro deste contexto, buscam-se informações sobre contaminações antigas e recentes por meio do estudo da distribuição vertical de elementos químicos em perfis de sedimentos de planícies de inundação e terraços aluviais. As planícies de inundação e os terraços podem ser entendidos como locais onde se encontra registrada a "memória" da contaminação por metais dos sedimentos do rio ao longo do tempo (Brewer & Taylor, 1997).

METODOLOGIA

Foram selecionados para estudo 2 perfis levantados em terraços aluviais e 1 perfil na parede do canal atual junto à planície de inundação do rio do Carmo, no distrito de Monsenhor Horta, leste do município de Mariana. O levantamento dos perfis foi realizado numa escala de 1/10. As amostras foram coletadas nos estratos de diferentes fácies, individualizadas por meio de diferenças texturais (granulometria, grau de arredondamento e grau de seleção), composição mineralógica e estruturas sedimentares, totalizando 29 amostras. Após descrição em campo, foram realizadas, no laboratório, medidas de pH e condutividade elétrica em soluções oriundas da mistura de 1g de amostra com 5 mL de água deionizada. A seguir, todas as amostras foram secas sob temperatura ambiente e peneiradas, resultando 5 frações granulométricas distintas.

A mineralogia da fração granulométrica <0,063 mm de cada uma das amostras foi caracterizada por lupa e difratometria de raios-X. Posteriormente, alíquotas da fração <0,063mm foram enviadas para análises químicas por espectrometria de emissão atômica via plasma (ICP-AES) e por espectrometria de fluorescência de raios-X. Para análise de As, Cu, Zn, Ba, Ni, Cr, Mn por ICP, as amostras passaram por digestão parcial em HNO_3/HCl 1:3 a frio por 16 horas e à quente por 2 horas segundo método sugerido por Rauret *et al.* (2001). Os demais elementos (Si, Fe, Al, Ti, Mg, Ca, Zn e P) foram obtidos por fluorescência de raios-X.

RESULTADOS

Segue abaixo a descrição sucinta dos perfis estudados. Os dados geoquímicos apresentados são provenientes da análise por fluorescência de raios X.

Terraço T1

Da base para o topo, o perfil apresenta uma granodecrescência ascendente (Figura 2A) e tem início com uma fácies formada por areias médias a grossas com estratificações cruzadas decimétricas, seguidas por centimétricas, interpretadas como fácies de canal. Segue-se fácies composta por areia fina a média em um conjunto de estratificações plano-paralelas interpretadas como sendo depositadas em barras internas ao canal. Observa-se que as estratificações são separadas por material ferruginoso. Neste conjunto de fácies, os minerais caracterizados foram quartzo, hematita e magnetita. A partir de 1,48 m, observa-se uma associação de fácies formada por um conjunto de estratos representado pela alternância de argila e areia fina constituída pelos minerais quartzo, hematita, magnetita, moscovita e goetita caracterizando uma fácies de planície de inundação. A assinatura geoquímica do As mostra um padrão relativamente regular na fácies de canal, com variações entre 300 e 700 ppm. Observam-se teores mais elevados de As (figura 2A) na fácies de planície de inundação (p. ex.: 958 ppm e 1378 ppm). Este mesmo padrão geoquímico também é observado para os teores de Al, Mn, Zn, Ba, Cr e Ni (máximo de 22,91 % Al, 4100 ppm Mn, 77 ppm Zn, 742 ppm Ba, 291 ppm Cr e 141 ppm Ni) mostrando uma correlação positiva entre as concentrações de As e destes elementos.

P2: Perfil da escarpa da planície de inundação

Da base para o topo, a seqüência (Figura 2B) mostra uma granodecrescência ascendente até 1,07m, tendo início com uma fácies constituída por areia grossa e seixos centimétricos com estratificação cruzada, interpretada como fácies de canal. A fácies seguinte apresenta areia grossa com estratificações plano-paralelas e indica a presença de barras. Os minerais presentes neste conjunto de fácies são quartzo, hematita e magnetita. O excelente selecionamento de grãos grossos é incompatível com processos naturais em sistemas fluviais. É provável que tenha havido um pré-selecionamento antrópico à montante da área de deposição. A fácies situada acima de 1,07m é iniciada com um estrato bastante espesso de conglomerado polimítico com seixos centimétricos e com presença de objetos de natureza

antrópica. Este conglomerado pode ter sido selecionado pela draga que passou pelo local a cerca de 20 anos, causando entulhamento do canal. As fácies seguintes são formada por sedimentos finos (areia fina e argila) intercaladas constituídas por quartzo, hematita e zinvaldita interpretadas como sendo formadas em planície de inundação ou lagoa de cheia. Da base para o topo da fácies de canal ocorre uma diminuição das concentrações de As (Figura 2B, máximo de 553 ppm). Teores elevados de Cu e Zn foram caracterizados na fácies de areia grossa com estratificações plano-paralelas (2113 ppm e 913 ppm respectivamente).

Terraço T3

Este terraço está localizado numa área afetada pelo garimpo atual. De uma maneira geral, o perfil é caracterizado por fácies constituída por areia média a cascalho, com alguns estratos constituídos por estratificações plano-paralelas marcadas por níveis ferruginosos, intercalados com fácies formada por conglomeráticos polimíticos muito bem selecionados com ausência de matriz (Figura 2C). Os minerais principais presentes foram quartzo, hematita, magnetita, caolinita e moscovita. A organização de fácies neste perfil não mostra semelhança com modelos de perfis formados em sistemas fluviais naturais. A presença exclusiva de sedimentos grosseiros, com ausência de matriz, sugere que houve um excelente selecionamento hidráulico dos sedimentos, típico da atividade garimpeira no local. A distribuição geoquímica do As (Figura 2C) mostra correlação com Al, Mn, Ni, Cu e Zn. Os teores são relativamente mais altos nos estratos mais enriquecidos em óxidos e manganês (máximo de 11,31% Al; 1735ppm Mn, 64ppm Ni, 79ppm Cu, 73ppm Zn e 359ppm As).

CONCLUSÃO

Os sedimentos finos enriquecidos com As e outros metais, vem sendo acumulados ao longo do tempo nas extensas planícies e terraços aluviais do rio do Carmo. O perfil da planície de inundação P1 e o perfil do terraço T3 revelaram uma deposição de sedimentos afetada pela atividade antrópica (garimpo). Nestes casos, os sedimentos com altas concentrações de As, Cu e Zn foram depositados após a introdução das atividades de exploração aurífera na região, ou seja, após o século XVII. O perfil do terraço T2 apresenta uma clássica organização de fácies de rios meandrantes, sem evidências de interferência antrópica. As concentrações dos metais aumentam nos sedimentos argilosos depositados em fácies de planície de inundação, registrando o potencial acumulativo de metais deste ambiente de sedimentação. Neste caso, as concentrações de As, Al, Mn, Zn, Ba, Cr e Ni podem ser utilizadas como valores de referência locais ("background"), já que foram acumuladas num ambiente de deposição sem influência antrópica. Com base no estudo mineralógico verificaram-se assembléias mineralógicas semelhantes, porém consideráveis diferenças de volume de goethita nos pontos fortemente impactados.

Em conclusão, o ambiente de sedimentação e a disponibilidade mineralógica são fatores importantes que determinam os processos de retenção e acumulação de metais em sedimentos aluviais.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi possível graças ao suporte do projeto FAPEMIG CRA952/01 e da Cooperação Internacional CAPES-DAAD-Probal. Os autores também gostariam de agradecer ao Laboratório de Geoquímica Ambiental do Degeo/UFOP e à CAPES pela bolsa de doutorado de primeira autora.

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 Geochem.*, 15(2): 181-190.

BREWER, P.A. & TAYLOR, M.P. 1997. The Spatial Distribution of Heavy Metal Contaminated Sediment Across Terraced Floodplains. *Catena*, 30:229-249.

COSTA, A.T. 2001. *Geoquímica das águas e sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG): Estudo de uma Área Afetada pela Atividade de Extração Mineral.*. Ouro Preto, UFOP, 146p. Tese de mestrado.

CRUZ, L.V. 2002. *Avaliação Geoquímica Ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e Adjacências, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG.* Ouro Preto, UFOP, 140p. Tese de mestrado.

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.* Ouro Preto. Ouro Preto, UFOP, 154p. Tese de mestrado.

Rauret, G.; López-Sanchez, J.F.; Lück, D.; Yli-Halla, M.; Muntau, H. & Quevauviller, Ph. 2001. The certification of the Extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment followinga sequential extraction procedure, BCR-701. *BCR Information: Reference Materials.*, 82p.

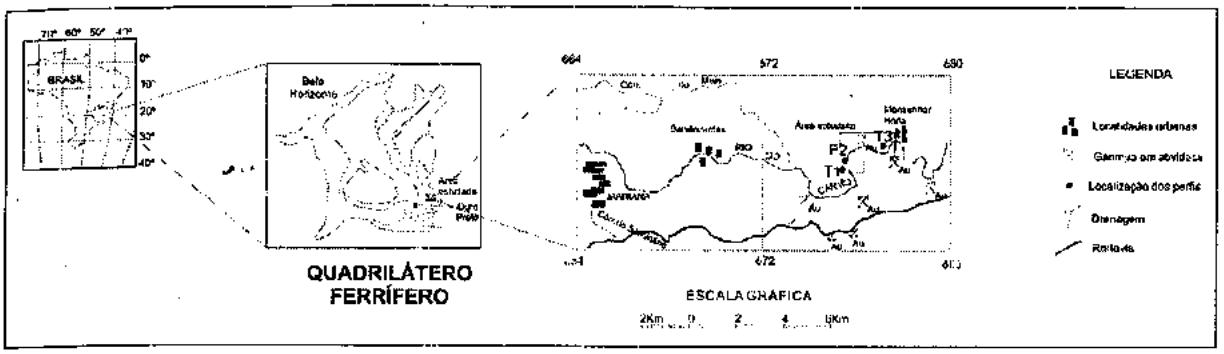


Figura 1. Mapa de localização da área estudada no sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

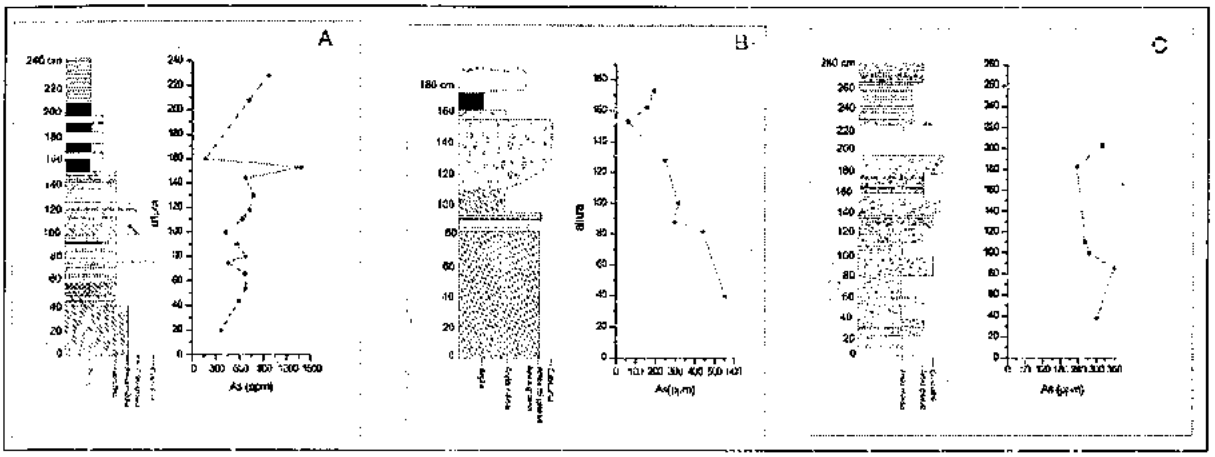


Figura 2. Perfis estratigráficos com as respectivas assinaturas geoquímicas do As. Perfil T1 (A) pefil P2 (B) e perfil T3 (C).

O MERCÚRIO EM PRAIAS CULTIVADAS DOS RIOS ENVIRA, TARAUACÁ E JURUÁ NO ESTADO DO ACRE

Rego, J.A.R.[1,2]; Costa, M.L.[1]; Jesus, I.M.[3]; Sá, G.C.[3]; Santos, E.O.[3] & Brabo, E.S.[1,3]

[1]Centro de Geociências (UFPA). jrego@ufpa.br; [2]Pesquisador-Bolsista (PQ/CNPq). mlc@ufpa.br;
[3]Instituto Evandro Chagas (IEC). Belém-PA

ABSTRACT

Mercury analyses in humans' hair and in the sediments and bean (*Vigna Unguiculata*) cultivated over the beach sediments along the Envira, Tarauacá and Juruá rivers in the State of Acre show that the contents of the element meets in low levels, average of 19,57 mg.kg^{-1} for sediments, 12,7 mg.kg^{-1} for leaves, 2,83 mg.kg^{-1} for bean grains and 3992,5 mg.kg^{-1} in humans' hair. These partial data indicate therefore that this region of the State Acre doesn't present any mercurial contamination.

INTRODUÇÃO

O Estado do Acre é cortado por duas grandes bacias hidrográficas: Juruá e Purus, que nascem nos contra fortes da cordilheira andina. Durante o período de chuvas, esses rios carregam grandes quantidades de sedimentos desde suas nascentes até suas desembocaduras. No período de estiagem os sedimentos trazidos pelas águas formam praias as margens dos rios, onde é praticada por ribeirinhos a agricultura de pequeno ciclo, principalmente feijão (*Vigna unguiculata*).

Este cenário diferente e bonito de se ver ao longo dos rios que drenam o Estado, quanto à presença de cultivares em areias (Figura 1), tem despertado o interesse de pessoas desde quando a base da economia da região era o látex da seringueira, nessa época, imigrantes nordestinos, fugindo da seca, por volta do ano de 1888, ficaram abismados por ver que onde só se via areia, brotavam vegetais, plantados pelo caboclo nativo, plantio este que passou a fazer parte da vida de todos os moradores que vivem às margens desses rios.

A natureza fértil das areias nos entornos dos rios tem sido relatada por Costa (2001), devido à presença de ossos fósseis de vertebrados, nos sedimentos, respondendo assim por teores elevados de fósforo (média 32,77%), posteriormente Costa *et al* (2003), quantificou a presença de dos CaO, K_2O e MgO acima de 1%, Na_2O < 0,9% e P_2O_5 <0,01%, corroborando a presença de macronutrientes nas areias, indispensáveis à vida e a fertilidade vegetal.

Porém, durante as análises da mineralização dos fragmentos dos ossos fósseis de sedimentos da bacia do Acre feitas por Costa (2001), além da presença de altos teores de CaO e P_2O_5 os ossos apresentavam também, concentrações elevadas de mercúrio (1256 mg.kg^{-1}).

Estudos sobre o mercúrio têm sido reportados também à biota aquática, Silva *et al.* (2000), encontrou concentrações média de mercúrio de 1287 mg.kg^{-1} (variação 70 – 13000), em peixes carnívoros da região.

Este quadro de uma possível contaminação por mercúrio em peixes e estes serem consumidos por humanos pressupõe um processo de acumulação, por ser, o homem, o consumidor final nesta cadeia alimentar. No entanto, os vegetais cultivados nas praias também estão na base da alimentação destas pessoas, daí a proposta do Projeto SelenMerAs, como o próprio nome sugere geoquímica do Selênio, Mercúrio e Arsênio, ter uma abrangência maior: avaliar os sedimentos, vegetais e cabelos de humanos.

Neste trabalho, abordamos a quantificação do elemento Hg em diversas matrizes: ossos fósseis, peixes carnívoros, sedimentos, e vegetais (feijão – *Vigna unguiculata*).

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende a subunidade SELAC3 – rios Envira, Tarauacá, Moa e Juruá, do Projeto SelenMerAs, que visa analisar geoquimicamente o entorno dos principais rios do Estado do Acre (Figura 2).

MATERIAIS E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Foram coletadas e analisadas 17 amostras, sendo 9 de sedimentos, 3 de sementes de feijão e 5 de folhas de feijão conforme mapa de amostragem (Figura 2).

O Hg foi determinado em solução obtida por digestão ácida com injeção de $SnCl_2$ através de espectrometria de absorção atômica (Mercury Analizer HG-35000) com sistema de geração de vapor a frio de Hg (Costa, 2001).

RESULTADOS

A média de Hg em sedimentos e feijões (folhas e sementes), foi de 19,57 μg.kg^{-1} (variação: 11,01 - 29,56), 12,7 μg.kg^{-1} (variação: 8 – 22,5) e 2,83 μg.kg^{-1} (variação: 2,5 – 3), respectivamente (figura 3).

Análises realizadas pelo Instituto Evandro Chagas mostram teores de Hg em cabelos de ribeirinhos na área SELAC3 com média de 3992,5 μg.kg^{-1}. (Tabela 1)

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

- Os valores das concentrações para mercúrio em solos recomendados pela CETESB são 50 μg.kg^{-1}, como valores

de referência e 500 $\mu g.kg^{-1}$ como valores de alerta, segundo relatório técnico de 2001. Os teores médios de Hg nas amostras de sedimentos amostrados no Estado do Acre encontram-se abaixo dos valores de referência, indicando uma área não impactada como já foi demonstrado.

- A presença de teores de Hg maiores nas folhas de feijão e menores nos grãos (protegidos por vagens), poderia estar relacionado tanto ao metabolismo da planta como ao acúmulo de aerossóis, acumulando preferencialmente nas folhas das mesmas.
- Os teores médio de Hg em cabelos de humanos que vivem no entorno dos rios Envira, Tarauacá e Juruá (3992.5 $\mu g.kg^{-1}$, variação: 20 – 38000), estão dentro da faixa normal considerada por Pozebon (1999), que está entre 300 - 12200 $\mu g.kg^{-1}$.
- O feijão, um dos alimentos básicos da dieta alimentar, apresenta teores baixos de Hg (média de 2,83 $\mu g.kg^{-1}$), portanto, não contribuindo para os teores elevados de Hg em cabelos de ribeirinhos. Por sua vez, estudos de Silva *et al* (2000), em peixes da região do Acre detectaram valores altos de Hg , o que poderia explicar os teores elevados em cabelos, explicando alguns valores mais elevados encontrados. Assim, somente a dieta alimentar a base de peixes, poderia explicar esses valores, já que não há qualquer indicação de contaminação mercurial pó ação antrópica.
- Comparando os valores da região estudada, com aqueles da área SELAC I e 2, Martins (2003), a leste do estado, verifica-se que a mesma tem valores mais baixos, portanto, com os dados parciais apresentados a região central e ocidental do Acre não apresenta indícios de contaminação mercurial

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto SelenMerAs (proc. 476874/01) e ao apoio de campo da FUNTAC (Rio Branco-AC).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M.L. 2001. Mineralização de fragmentos de tecidos ossos fósseis de sedimentos da bacia do Acre. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 7. Resumos expandidos. Belém, SBG. CD-Rom.

COSTA, M.L.; ALMEIDA, H.D.F; REGO, J.A.R; VIANA, E.C.A; MARTINS, M.M.M; ANGÉLICA, R.S, & MIRANDA M.C.C. 2003. Point bar sediments (river sands) from the Acre State and their use for subsistence agriculture: Granulometric mineralogical and chemical parameters. *Latinamericam Congress of Sedimentology*, 3. *Resumo*. Belém.

DOROTHY, C.P. *et al*. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, R321, 73p. (Série Relatórios Ambientais).

MARTINS, M.M.M. 2003. Teores de mercúrio em sedimentos praianos, folhas de feijão e cabelos de humanos amostrados ao longo dos rios Acre, Caeté, Iaco e Purus no Estado do Acre. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*. Resumos expandidos. Belém.

POZEBON, D.; DRESSLER, V.L. & CURTIUS, A.J. 1999. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. *Química Nova*, 22 (6): 838- 846.

SILVA, P.A.; SANTOS, O.E.; BRABO, E.S.; CÂMARA, V.M.; MASCARENHAS, A.F.S.; JESUS, I.M.; FAIAL, K.F. & LOUREIRO, E.C.B., 2000. Contribuição ao estudo da poluição por mercúrio no Estado do Acre, Brasil. *Rev. Saúde e Ambiente*, 3(1/2): 34-24.

Tabela 1. Concentração de Hg em cabelos humanos da população de cidades ribeirinhas do Acre (Análises realizadas pelo Instituto Evandro Chagas).

Município	Rio	Nº de amostras	Média $\mu g.kg^{-1}$	Min-Max
Feijó	Envira	63	1680	20-6720
Tarauacá	Tarauacá	52	3480	560-12014
Cruzeiro do Sul	Juruá	159	6240	290-38000
Rodrigues Alves	Juruá	50	4570	530-13360



Figura 1. Feijão cultivado às margens do Rio Envira.

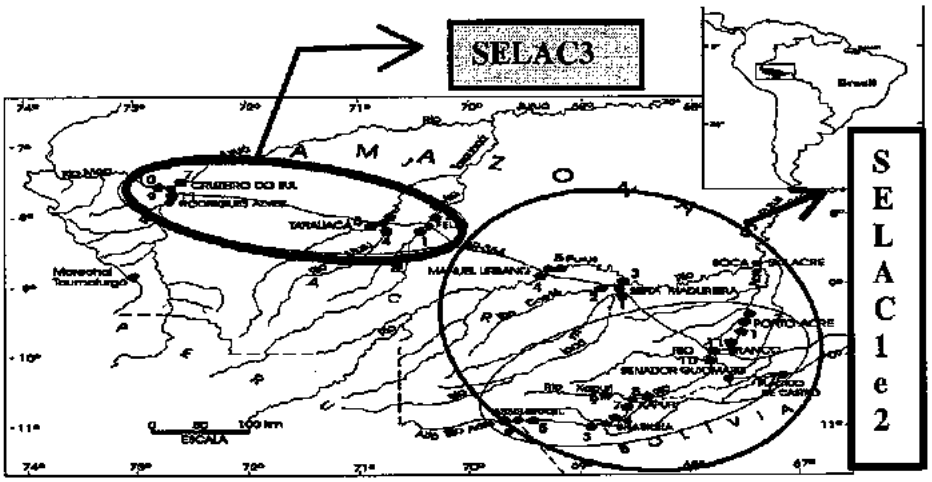


Figura 2. Mapa de amostragem.

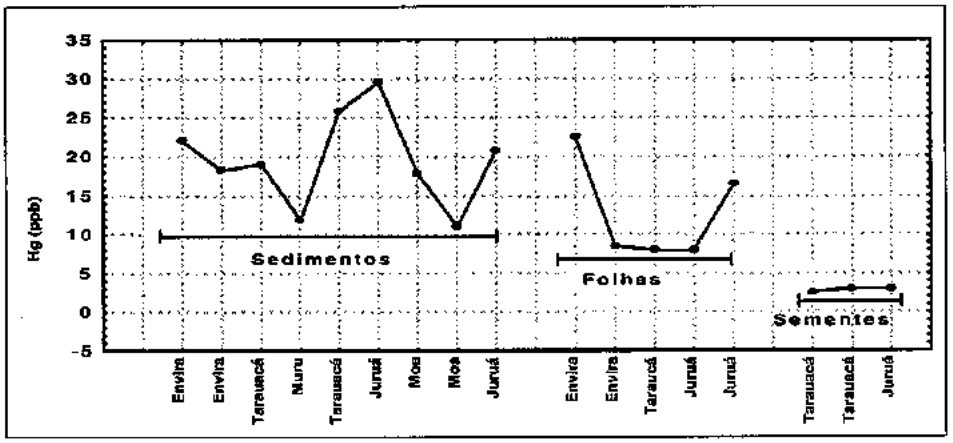


Figura 3. Concentração de Hg em sedimentos e vegetais (folhas e sementes).

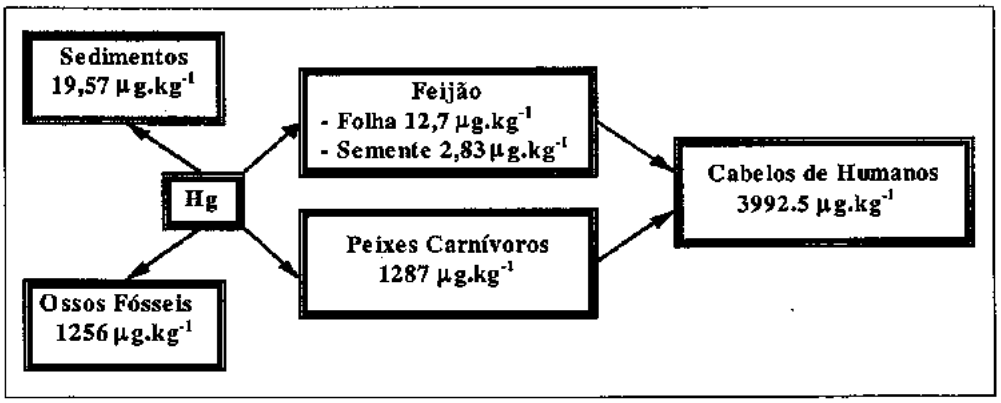


Figura 4. Concentrações médias de mercúrio em diferentes amostras.

FORMAÇÃO DE TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA: DADOS PRELIMINARES DE ANÁLISES QUÍMICAS DE PALMEIRAS UTILIZADAS PELA POPULAÇÃO TRADICIONAL AMAZÔNICA. ILHA DE TERRA,CAXIUANÃ (PA)

Kern, D.C. [1]; Silveira, I.M. [1]; Quaresma, H.D.B. [1] & Sales, M.E.C. [1]

[1]Museu Paraense Emílio Goeldi (CGTE, CCH). Belém-PA.
kern@museu-goeldi.br; isolda@museu-goeldi.br; hdoris@museu-goeldi.br; bia@museu-goeldi.br

INTRODUÇÃO

A trajetória da ocupação humana na Amazônia, tem sido marcada por um processo de adaptação à disponibilidade dos recursos naturais existentes. A região, ao contrário do que supunham os colonizadores europeus, detinha um considerável contingente populacional ao longo de rios, furos e igarapés, sendo estes os principais agentes responsáveis pela formação de Terra Preta Arqueológica (TPA) na região. Tais áreas foram, ao longo do tempo, paulatinamente sofrendo um grande processo de impactação antrópica, resultando numa constante mobilidade humana, gerando tanto o abandono quanto a ocupação intensiva das mesmas, evidenciando-se assim, que algumas destas áreas até hoje ainda encontram-se ocupadas.

Os resíduos orgânicos, decorrentes da prática cultural destas populações, podem ser os responsáveis diretos pela concentração de elementos químicos nas TPA, como Zn, Mn, Cu, Ca, Mg e P. Os altos valores de P, Ca e Mg nas TPA, podem ser atribuídos aos resíduos de origem animal, enquanto que os altos valores de Zn e Mn provavelmente seriam derivados de resíduos de origem vegetal.

O presente trabalho consiste em uma contribuição ao conhecimento da formação de TPA na Amazônia, a partir da ocupação humana contemporânea na Ilha de Terra/Melgaço-PA, tomando-se como base a análise química das palmeiras utilizadas pela população humana local.

MATERIAL E MÉTODOS

A área enfocada nesse trabalho é denominada de Ilha de Terra e localiza-se no furo do Camuin, baía de Caxiuanã, município de Melgaço, Pará. A origem do nome Ilha de Terra, reporta-se ao fato da mesma ter o formato arredondado, com aproximadamente 2 a 3 km de diâmetro, cercada pelo Furo Camuin, áreas de várzeas e o igarapé Santa Júlia, assemelhando-se a uma ilha.

Seu relevo é formado por uma parte de terra firme (teso), cercada por igapós, banhados por águas escuras e límpidas que segundo Sioli (1962; 1965), são águas humosas que provêm das áreas com solos podzólicos, que ocorrem nas zonas de cabeceiras de rios e igarapés. Na parte central da área, está localizada uma pequena comunidade formada por 10 unidades habitacionais, ou não, como é o caso de um galpão e de um depósito de combustível, temporariamente ocupados.

A partir da observação direta, registros fonográficos e fotográficos, além da aplicação de formulários, obteve-se uma visão da ocupação humana atual, que nos permitiu traçar um perfil socioeconômico da área de estudo, além das formas de uso dos recursos naturais disponíveis e o levantamento dos usos e costumes herdados dos índios, tais como: alimentação, coberturas de casas, utilização de plantas medicinais, práticas agrícolas etc.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No contato diário com a comunidade observou-se que as áreas de TPA são importante indicador de áreas férteis formadas no passado e em uso no presente, e que se faz necessário compreender de que forma tais áreas aglutinam em torno de si um contingente populacional que se utiliza destes espaços para sua reprodução social.

O processo de ocupação humana da Amazônia é marcado pela adaptação à disponibilidade dos recursos naturais existentes. Os trabalhos realizados na tentativa de resgatar e caracterizar tal trajetória (Galvão, 1960; Simões, 1981; Oliveira, 1983; Lèna & Oliveira,1991; Silveira *et al.*, 1997; Silveira, Kern & Quaresma, 2002, entre outros) evidenciam que a região, ao contrário do que supunham os colonizadores europeus, detinha um considerável contingente populacional ao longo de rios, furos e igarapés, sendo estes os principais agentes responsáveis pela formação de Terra Preta Arqueológica – TPA na região

Do material utilizado nas construções predomina a madeira para as paredes e pisos enquanto que para as coberturas é feito o uso de telha de fibrocimento (brasilit), seguida pela palha buçu (*Manicaria saccifera*),

Os solos com Terra Preta Arqueológica (TPA) seriam formados a partir da ocupação humana pretérita. Os grupos pré-históricos formadores de TPA tinham sua subsistência baseada no cultivo de grãos e raízes, complementado com caça, pesca e coleta, permitindo uma permanência mais prolongada no local. Os resíduos orgânicos decorrentes dessa prática cultural, podem ser os responsáveis diretos pela concentração de elementos químicos nas TPA, como Zn, Mn, Cu, Ca, Mg e P.

Com relação ao lixo produzido pelas unidades domésticas, normalmente os restos de alimentos são jogados no terreiro para os cães e os restos de casca de mandioca (*Manhioca utilissima)* e caroços de açaí (*Euterpe oleracea)*, na maioria das vezes são

jogados no mato, fazendo um paralelo com as formas de ocupação do solo e uso dos recursos naturais das populações indígenas pretéritas, os registros etnográficos demonstram que foram poucas as alterações sofridas relativas a forma de descarte dos dejetos orgânicos. A diferenciação entre estes dois períodos reside no fato de que em alguns grupos os dejetos eram mantidos dentro das próprias habitações (Baldus, 1942; Kern, 1996).

O aporte de matéria orgânica de origem vegetal é muito grande, se considerar o uso dos vegetais no cotidiano das populações pretéritas a exemplo das atuais. As palmeiras, por exemplo, tinham e ainda tem inúmeras utilidades para as comunidades caboclas e indígenas: na cobertura e paredes de casas, na confecção de camas, redes, balaios, cestos, esteiras para dormir ou sentar. Em Caxiuanã, Almeida & Silva (1997) catalogaram 17 espécies de palmeiras das quais 15 são utilizadas pelos ribeirinhos na alimentação, habitação, medicina e ornamentação. Resultados de análises químicas desse vegetal, mostram valores relativamente elevados para todos os elementos analisados. O potássio apresentou as concentrações médias mais elevadas (5.290ppm), seguidas do Ca (1755ppm); Mg (1235ppm); P (698ppm) e Na (386ppm). Com relação aos elementos-traço os resultados encontrados mostram grande variação de valores entre Zn e Mn, embora as médias (Zn - 144ppm e Mn - 151ppm) apresentem valores muito próximos entre si. Portanto, levando-se em conta somente as palmeiras utilizadas para habitação, percebe-se o grande volume de material depositado nos solos ao longo do período de permanência do grupo pré-histórico em um determinado local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S.S. & SILVA, P.J.D. 1997. As palmeiras: Aspectos Botânicos, Ecológicos e Econômicos. In: Lisboa, P.L.B. (org.). *Caxiuanã*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 235-251.

BALDUS, H. 1942. Aldeia, casa, móveis e utensílios entre os índios do Brasil. *Sociológica* 04 (2):157-72.

GALVÃO, E. 1960. Áreas culturais indígenas do Brasil – 1900-1959. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Nova Sér. Antropol.*, 8:1-41.

KERN D.C. & KÄMPF, N. 1989. O efeito de antigos assentamentos indígenas na formação de solos com Terra Preta Arqueológica na região de Oriximiná-PA. Rev. Bras. Ci. Solo, 13:219-25

KERN, D.C. 1996. Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel-Pará). Belém, UFPA. Tese de doutorado.

LÉNA, P. & OLIVEIRA, A.E. 1991. Amazônia: a fronteira agrícola 20 anos depois. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, CEJUP, 363p.

SILVEIRA, I.M.; KERN, D.C. & QUARESMA, H.D.A.B. 2002. Reconstruindo uma ocupação. In: LISBOA, P.L.B. (org.). *Caxiuanã: populações tradicionais, meio físico e diversidade biológica*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 59–76.

SILVEIRA, I.M.; QUARESMA, H.D.A.B.Q.; GUAPINDAIA, V.L. & MACHADO, A.L.C. 1997. As Populações Pré-Históricas e Atuais. In: LISBOA, P.L.B. (org.). *Caxiuanã*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 53-81.

SIMÕES, M.F. 1981. Coletores-pescadores ceramistas do litoral do Salgado (Pará) – nota preliminar. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Nova Sér. Antropol.*, 78:1-26.

SIOLI, H. & KLINGE, H. 1962. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Nova Série, 1: 27-41.

SIOLI, H. 1965. Sobre águas e solos da Amazônia brasileira. *Bol. Geogr.*, 24(185): 195-214.

ZECH, W.; PABST, E. & BECHTOLD, G. 1979. Analytische Kennzeichnung vom Terra Preta do Índio. *Mitt., Dtsch. Bondenk. Ges.* 29:709-716.

CONTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA À FERTILIDADE DOS SEDIMENTOS PRAIANOS NO ESTADO DO ACRE

Almeida, H.D.F.[1]; Costa, M.L.[1,2]; Rego, J.A.R.[1]; Costa, A.M.[1,3]; Martins, M.M.M.[1,4]; Oliveira, M.S.[1,3] & Angélica, R.S.[1,2]

[1] Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada-CG/UFPA. hdfa@ufpa.br;
[2] Pesquisador-Bolsista PQ/CNPq. mlc@ufpa.br; [3] Bolsista IC/ CNPq; [4] Bolsista PG/CAPES

ABSTRACT

In the state of Acre the beaches (point bars) formed by the rivers that cross cut its territory, are used intensely in the agriculture of small cycle by the riverine people that inhabit those areas. They cultivate bean and maize, that is mainly used in its daily diet. Chemical investigations carried out through the sediments of those beaches (point bars), highlighted high values of SiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO, and MgO, which are compatible with the mineralogical composition made of quartz, smectite, illite, kaolinite, feldspars (albite and microcline) and micas. Fertility tests accomplished in these sediments together with the grain size and mineralogical data indicate excellent quality for the agricultural use of those beaches (point bars).

INTRODUÇÃO

O Estado do Acre, situado no extremo sudoeste da Amazônia brasileira com uma área de 153149 km² (Figura 1), possui baixa densidade populacional (aproximadamente 3,66 hab./km²). Grande parte do seu território está coberta por floresta tropical densa, tendo como substrato rochas da Formação Solimões. O clima é tropical quente e úmido com temperatura média em torno de 24,5°C, índice de pluviosidade anual de 1600 a 2400

mm e umidade relativa do ar de 80 a 90%. Dois principais sistemas de drenagens atravessam seu território: os rios Purus e Juruá, que têm como uma das principais características serem fortemente meandrantes.

Durante o período de estiagem, várias praias (barras em pontal) são formadas na concavidade de seus meandros, que são usadas intensamente na produção agrícola de pequeno ciclo de verão, principalmente feijão (*Vigna unguiculata*), milho (*Zea maiz*) e melancia (*Citrullus lanatus*).(Figura 2).

O objetivo do presente trabalho é reportar as características mineralógicas e químicas dos sedimentos formadores dessas praias que as tornam altamente férteis, e diferentes de outras dos vários rios da Amazônia.

GEOLOGIA REGIONAL

A Formação Solimões de idade miocênica tardia-pliocênica ocupa mais de 80% da superfície do Estado do Acre. Predominam rochas argilosas com concreções carbonáticos e gipsíferas, ocasionalmente com material carbonizado, contendo pirita e localmente grande acúmulo de fósseis vertebrados e invertebrados. Subordinadamente ocorrem siltitos, calcários síltico argilosos, arenitos ferruginosos e conglomerados polimíticos (Radambrasil, 1976). Esta unidade geológica foi depositada, em resposta aos movimentos tectônicos Quechua que soergueram os Andes e cujos, litotipos sugerem leques aluviais gigantes (Latrubesse *et al.*, 1994.). Nesse ambiente, desenvolveram-se grandes lagos e pântanos, onde se estabeleceu fauna diversa, de idade Miocênica Superior-Pleistocênica (Latrubesse *et al.*, 1994; Bergqvist *et al.* 1998). Sedimentos aluvionares quaternários acompanham as drenagens atuais, formando terraços em clara discordância sobre os sedimentos da Formação Solimões. O contato é delineado por um conglomerado basal rico em restos ósseos desta fauna (Costa 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas e investigadas 14 amostras de sedimentos de praias cultivadas representativas desses rios, conforme mostra a figura 1.

Os procedimentos analíticos consistiram de análise granulométrica, difração de raios-X em amostra total e argilas, microscopia eletrônica de varredura-MEV/SED em argilas, análise química em amostra total após fusão alcalina e solubilização ácida ($HF + HClO_4$ 10:1) e análise de fertilidade:

- P assimilável – Extrator Mehlich-1/Colorimetria;
- Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis – Extrator Acetato de Amônia - pH 7,0/ Volumetria de Complexação;
- K^+ trocável e Na^+ - Extrator Mehlich-1/Fotometria de Chama;
- Acidez Potencial ($H^+ + Al^{3+}$) – Extrator Acetato de Cálcio 0,5M – pH 7,0/Volumetria de Neutralização;
- Carbono e Matéria Orgânica – Volumetria de Oxi-Redução.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

Aspectos granulométricos e mineralógicos

Os sedimentos de praias cultivados são dominados pela fração silte que é constituída principalmente de quartzo, esmectita, ilita, caolinita e feldspato (albita e microclino). Pirita, calcita e biotita são os acessórios mais comuns (Figuras 3 e 4).

Composição química

Esses sedimentos de praia são compostos principalmente de SiO_2 seguidos de Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO, MgO. O elevado conteúdo de SiO_2 responde pela abundância de quartzo, que aliado ao Al_2O_3 reflete também abundância de argilo- minerais. Os valores de metais alcalinos e alcalinos terrosos são relativamente altos para ambientes praianos, e representam os feldspatos e as argilas esmectíticas, e ainda carbonatos. P_2O_5 encontra-se abaixo de 0,1% principalmente como apatita.

Os teores de Fe_2O_3 correspondem principalmente à hematita e ilmenita, que constituem concentrados opacos, freqüentemente encontrados nas praias. No geral, a composição química, incluindo as concentrações de elementos-traço, indicam influência de uma fonte, se primária, formada por rochas de natureza intermediária submetido a intemperismo de clima temperado nas proximidades dos Andes.

As principais correlações químicas observadas entre Al_2O_3 e os metais alcalinos e elementos como Zn, Mn, Cu e P indicam que os argilo-minerais como as esmectitas podem estar adsorvendo esses metais, que constituem os macros e micronutrientes dos principais cultivares, como aqueles cultivados nas praias do Acre (Tabela 1 e Figura 4).

Fertilidade

Os resultados preliminares (Tabela 2) mostram que os sedimentos de praia podem ser comparados a cambissolos, ricos em base e pobres em alumínio (eutróficos). Na região central do Acre (Feijó-Tarauacá), estão os solos mais férteis, de terra firme mapeados pelo projeto Radambrasil (1976).

CONCLUSÃO

A assembléia mineralógica dessas praias, indica evolução imatura e, portanto, proveniência locada em região subandina, onde prevalece clima temperado.

Os sedimentos de praias do Acre em geral são equivalentes a cambissolos eutróficos, graças à composição mineralógica à base de argilo-minerais 2:1, feldspatos e da textura síltica que lhes conferem qualidade para atividade agrícola de subsistência, embora desprovidos de matéria orgânica.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto Selenmeras (Proc. 476874-1), à FUNTAC-Acre pelo apoio logístico de campo e ao MPEG pela cessão do laboratório para análise de fertilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERGQVIST, L.P; RIBEIRO, A.M; BOCQUENTIN-VILLANUEVA, J. 1998. Primatas, roedores e liptoternas do Mio-Plioceno da Amazônia Sul Ocidental (Formação Solimões, Bacia do Acre), Brasil. *Geol. Colomb*, 23: 19-29.

COSTA, M.L. 2002. Mineralização de fragmentos de tecidos ósseos fósseis de sedimentos da bacia do Acre. Contribuições à geologia da Amazônia. *SBG*. 3: 301-308.

LATRUBESSE, E.M; RANCY, A; RAMONELL, C; SOUZA FILHO, J.P. 1994. A Formação Solimões: uma formação do Mio-Plioceno da Amazônia sul ocidental. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 4. Anais. Belém: 204-205.

RADAMBRASIL. 1976. *Levantamento de recursos naturais (geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra)*. Folha Rio Branco, 116p.

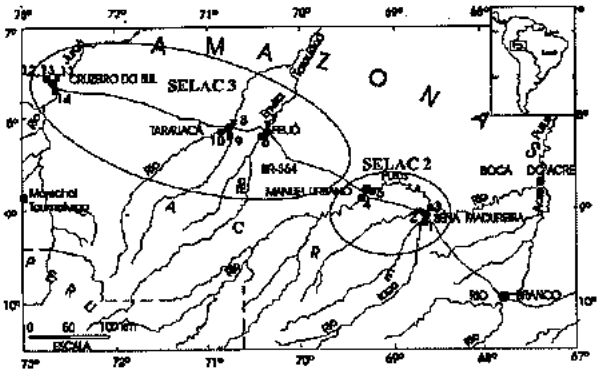


Figura 1. Mapa de localização e amostragem



Figura 2. Cultivo de milho e feijão em praias do rio Purus, Acre.

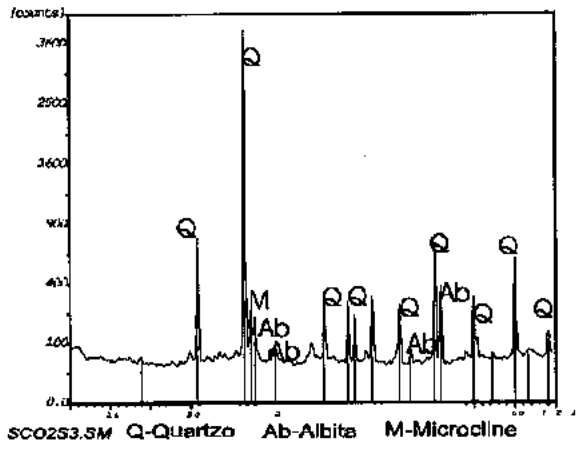


Figura 3. Difração de raio-x de sedimentos

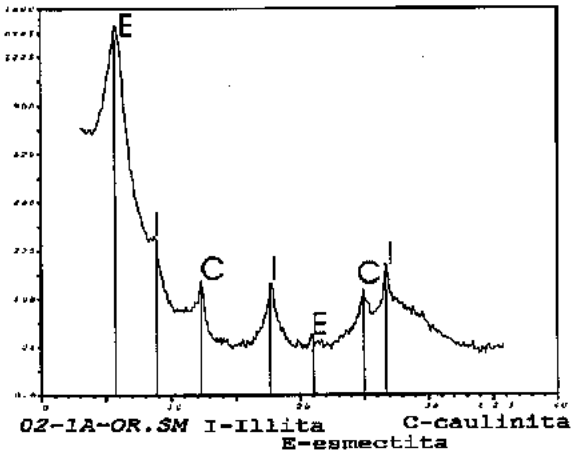


Figura 4. -Difração de raio-x da fração argila de praianos, Rio Iaco. Acre. sedimentos praianos, Rio Iaco. Acre.

Tabela 1. Composição química total de sedimentos praianos de rios do Acre.

	%									μg.g⁻¹							
AMOSTRAS	SiO_2	Al_2O_3	Fe T	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	P.F.	Cu	Zn	Ni	Co	Mn	Pb	P_2O_5	P
Iaco-01	85	7,60	2,20	0,70	1,50	0,40	0,60	0,30	1,60	9	32	19	27	250	28	388	169
Caeté-02	91	4,50	1,20	0,30	0,60	0,20	0,20	0,30	1,00	5	21	12	18	163	17	377	164
Iaco-03	83	8,60	2,50	0,80	1,60	0,40	0,50	0,30	1,90	9	37	21	30	296	23	437	191
Purus-04	81	9,10	2,70	1,10	2,10	0,70	0,60	0,40	2,00	13	38	22	31	285	26	660	288
Purus 05	82	8,50	2,60	1,10	1,60	0,50	0,50	0,50	1,70	10	35	21	29	248	25	464	202
Envira-06	73	12,00	3,60	1,10	2,00	1,10	0,90	0,50	4,80	18	60	30	39	447	33	737	322
Envira-07a	79	9,70	3,00	1,20	2,10	0,80	0,70	0,30	3,00	13	46	26	33	299	28	657	287
Tarauacá-08	78	10,00	2,80	0,90	2,10	0,70	0,70	0,50	3,20	14	47	25	32	386	29	546	238
Muru-09	88	6,00	1,40	0,60	1,60	0,20	0,20	0,10	0,80	2	19	12	20	185	19	536	234
Tarauacá-10	73	12,00	3,90	0,80	1,90	0,80	0,90	0,70	5,00	16	67	30	42	552	36	701	306
Juruá-11	69	14,00	4,60	0,80	2,10	0,80	1,10	0,70	5,90	21	82	36	46	636	37	748	326
Moa/Juruá-12	81	9,10	2,60	1,00	1,70	0,50	0,60	0,40	2,30	11	43	22	31	289	24	477	208
Moa-13	96	3,00	0,20	0,02	0,10	0,01	0,01	-0,10	0,20	0	6	5	9	19	8	81	35
Juruá-14	78	10,00	3,30	0,90	1,40	0,60	0,70	0,50	3,50	14	55	24	36	469	30	592	258

Tabela 2. Análise de fertilidade de sedimentos praianos de rios do Acre.

	P	Ca	Mg	Al	Na	K	C.org.	M.O
AMOSTRAS	µg.g^{-1}							
Iaco-01	40	2,6	1,05	0,1	0,132	0,142	0,21	0,37
Caeté-02	60	1,46	0,62	0,2	0,206	0,217	0,10	0,18
Iaco-03	43	3,12	1,25	0,1	0,074	0,226	0,05	0,09
Purus-04	83	4,17	1,25	0,1	0,212	0,208	0,10	0,18
Purus-05	78	3,54	0,83	0,1	0,257	0,284	0,02	0,05
Envira-06	116	12,29	1,77	0,1	0,626	0,254	0,53	0,92
Envira-07a	110	7,29	1,35	0,1	0,208	0,251	0,27	0,4
Tarauacá-08	84	9,58	1,35	0,05	0,932	0,282	0,03	0,05
Muru-09	154	1,98	0,42	0,05	1,143	0,343	0,51	0,88
Tarauacá-10	60	11,04	1,77	0,1	0,856	0,246	0,43	0,74
Juruá-11	77	13,75	2,5	0,1	0,952	0,402	0,33	0,57
Moa/Juruá-12	52	6,35	1,45	0,1	0,378	0,217	0,14	0,24
Moa-13	10	1,15	0,94	0,1	0,165	0,08	0,05	0,09
Juruá-14	63	8,96	2,08	0,1	1,047	0,323	0,30	0,52

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS FERRUGINOSOS PROVENIENTES DA MINERAÇÃO DE FERRO NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS

Basílio, M.S.[1,2]; Nalini Jr.[1], H.A.; Friese, K.[3] & Roeser, H.M.P.[1]

[1] Universidade Federal de Ouro Preto, Degeo (UFOP). basilio@degeo.ufop.br; [2] Centro Federal de Educacao Tecnológica de Minas Gerais (CEFET); [3] Unweltforschugszentrum (UFZ). Leipisg-Halle, Alemanha

ABSTRACT

Sediments from two lakes in a historical mine region of Iron Quadrangle, Minas Gerais, were investigated. Twenty-seven samples of Natividade and 26 samples of Timbopeba lakes were analyzed for As, Pb, Cu, Co, Cr, and Zn. The results were interpolated using ordinary kriging method to provide distribution trend maps for these lakes. The content of metals in the sediments is low except for As. Nevertheless there is a lack of works in this region that show the geogenic background for the metals. Old gold mines around the lakes could be responsible for the As enrichment.

INTRODUÇÃO

A região do Quadrilátero Ferrífero vem sendo intensamente minerada para ferro, manganês e ouro desde o início do século XVII. Entretanto, pouca ou nenhuma investigação tem sido feita sobre o conteúdo de metais-traço liberado por esta intensa atividade mineira. Este trabalho apresenta os resultados preliminares de um estudo de avaliação geoquímica dos sedimentos da Barragem de Timbopeba e Natividade, localizadas na área da mina ferro de Timbopeba, de propriedade da Cia. Vale do Rio Doce. A Barragem de Timbopeba recebe os rejeitos oriundos da planta de beneficiamento do minério de ferro. A Barragem de Natividade foi construída visando ao represamento do Córrego Natividade e das águas oriundas da barragem de Timbopeba. Estes lagos artificiais situam-se no município de Mariana às margens da rodovia MG-129 e possuem lâmina d'água de 0,50 e 0,65 km^2, respectivamente.

METODOLOGIA

Cerca de 3 quilogramas de sedimentos foram retirados em cada ponto de amostragem através de um amostrador tipo *grab* em uma malha de aproximadamente 100 m^2, totalizando 53 pontos (27 em Timbopeba e 26 em Natividade). As amostras foram secas ao ar, cuidadosamente desagregadas e peneiradas. Apenas a fração menor que 250 mesh foi analisada. As amostras foram digeridas utilizando-se água régia e analisadas para As, Pb, Zn, Cu, Co e Cr por ICP-AES (Spectro, Ciros CCD). Os resultados foram interpolados usando o método de krigagem ordinária gerando modelos de tendência de distribuição dos metais em cada lago.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Em Timbopeba predominam os óxidos de ferro na composição dos sedimentos. Em Natividade foram identificados 2 tipos distintos de sedimentos, um mais ferruginoso e outro mais

argiloso, recente, proveniente de um desmoronamento à jusante do vertedouro da barragem de Timbopeba. Este material está presente principalmente no ponto de afluência da drenagem que chega de Timbopeba, na região oeste do Lago. Os valores encontrados para os metais nos dois lagos variam entre <0,2 e 205 mg/kg (Tabela 1). A ausência de legislação específica e de estudos que estabeleçam os valores de *backgrounds* locais dificulta a interpretação destes valores. Entretanto, usando como base de comparação os teores para solos estabelecidos para o Estado de Sao Paulo (Casarini *et al.* 2001) (Tabela 2), verifica-se que os valores médios obtidos encontram-se em geral acima dos valores de referência mas situando-se abaixo da faixa de alerta, exceção feita ao As, cujo teor médio está na faixa de intervenção para áreas industriais.

DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS EM TIMBOPEBA E NATIVIDADE

Os mapas de isoteores apontam uma tendência de concentração dos metais em regiões específicas dos lagos. Em Timbopeba (Figuras 1) os metais tendem a se concentrar na direção sul-sudeste do lago. Neste lago o arsênio apresenta uma distribuição aleatória o que impossibilitou a construção do seu mapa de isovalores. Já em Natividade, exceto para o cromo, os metais tendem a se concentrar em uma faixa perpendicular ao fluxo da água, entre o barramento e o ponto de entrada da água vinda de Timbopeba.

CONCLUSÕES

Pelo exposto acima se conclui que a mineração de ferro praticamente não gera sedimentos e efluentes (lama) com concentração elevada de Pb, Zn, Cu, Co e Cr. A concentração baixa de As nos minérios de ferro (Basílio, em preparação) e a presença de antigos garimpos de ouro no entorno das barragens indica que o enriquecimento em arsênio pode se dar em função do carreamento do solo/sedimento do entorno para dentro dos reservatórios. Em Timbopeba, a maior concentração de metais em torno da margem sul-sudeste do lago pode estar relacionada à presença, neste local, de uma antiga mina de manganês à céu aberto, hoje abandonada. Em Natividade a concentração dos metais pode ser vista em função das duas possíveis fontes: aporte pelo Córrego Natividade e aporte a partir da Barragem de Timbopeba. Estes aportes geram uma concentração maior próximo ao barramento. Nos pontos próximos ao deságüe do córrego proveniente de Timbopeba, os valores mais baixos de metais podem estar associadas à presença do sedimento recente, mais argiloso, proveniente do desmoronamento à jusante de Timbopeba.

AGRADECIMENTOS

As considerações apresentadas neste trabalho são baseadas nos resultados obtidos através dos projetos de cooperação entre a Universidade Federal de Ouro Preto e o UFZ – Unweltforschugszentrum, Magdeburg, Alemanha através dos projetos CNPq/DLR N°: 910018/00-6 (NV), IB/BMBF N°: BRA 99/043 ENV e Probral (CAPES-DAAD) N°: 62/03. Além disso, parte dos dados foi obtida com o apoio do projeto FAPEMIG CRA 952/01.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASARINI, D.C.P. *et al.* 2001. *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.* São Paulo, CETESB, 73 p. Série Relatórios Ambientais.

BASÍLIO, M.S. *Geoquímica dos minérios de ferro na porção leste-sudeste do Quadrilátero Ferrífero e seu potencial para adsorção de metais-traço.* Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto/DEGEO. Tese de doutorado. Em preparação.

Tabela 1. Valores mínimos, máximos e médios dos metais encontrados em Timbopeba e Natividade.

	As (mg/kg)		Pb (mg/kg)		Cu (mg/kg)		Co (mg/kg)		Cr (mg/kg)		Zn (mg/kg)	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Timbopeba	>0,2	146	27	96	15	75	2	14	1	32	42	156
Média	114		48		46		7		12		70	
Natividade	80	170	34	68	14	205	11	24	33	75	49	154
Média	138		52		51		19		51		17	

Tabela 2. Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo (Casarini *et al.* 2001).

			Intervenção		
Metais	Referência	Alerta	Agrícola	Residencial	Industrial
Arsênio (mg/kg)	3,50	15	25	50	100
Chumbo (mg/kg)	17	100	200	350	1200
Cobre (mg/kg)	35	60	100	500	700
Cobalto (mg/kg)	13	25	40	80	100
Cromo (mg/kg)	40	75	300	700	1000
Zinco	60	300	500	1000	1500

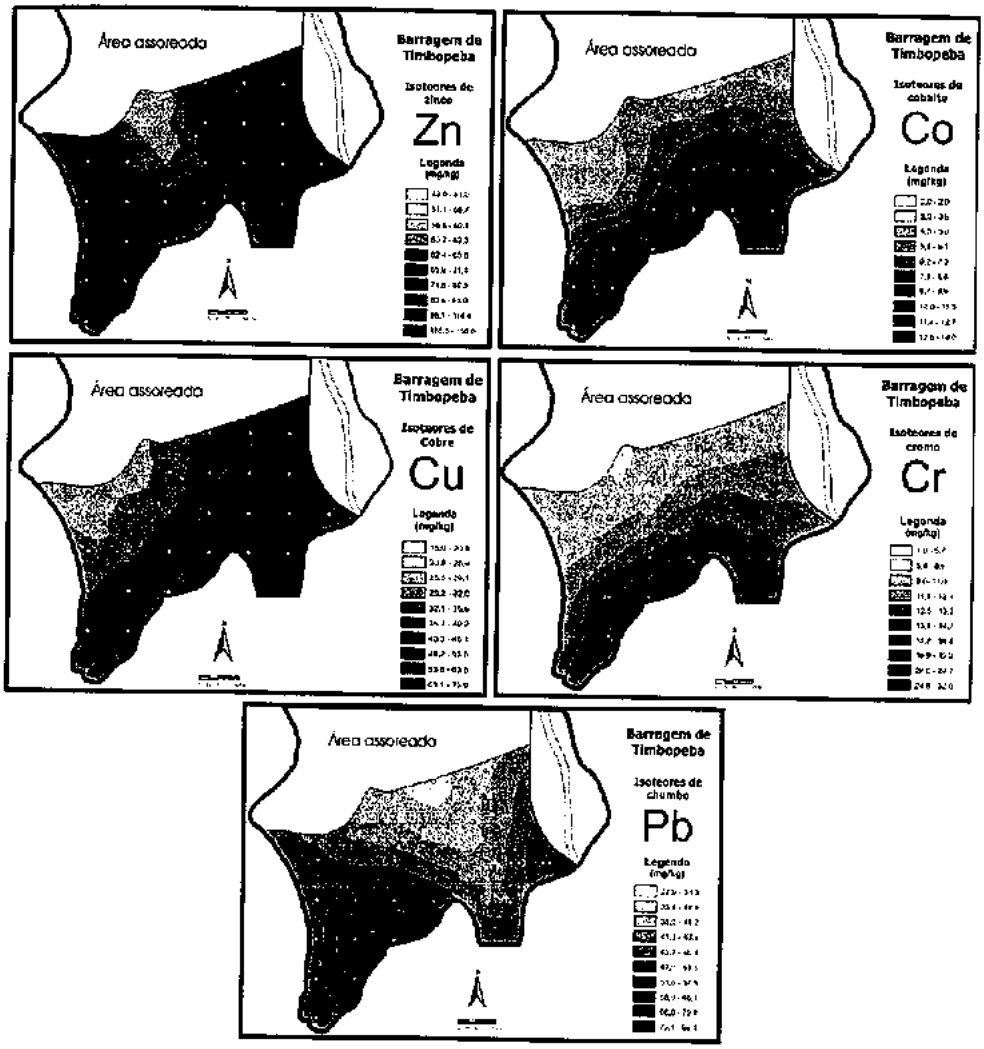


Figura 1. Mapas de isoteores de metais nos sedimentos do lago de Timbopeba.

INFLUÊNCIA DO INTEMPERISMO E FORMAÇÃO DE SOLOS NA SALINIDADE DOS AQÜÍFEROS FISSURAIS EM CLIMA SEMI-ÁRIDO

Legrand, J.M.[1] & Silva, S.G.[2]

[1]Pós-Graduação em Geociências, Depto. de Geologia (CCET/UFRN). Natal-RN; [2]Pós-Graduação em Geociências (IGCE/UNESP). Rio Claro-SP

ABSTRACT

Mass balance study of the weathering processes in semi-arid climate, shows that more than 60% of the Na_2O and CaO original rocks contents are discharged into groundwater of the crystalline basement. The similarity between the Na^+/Ca^{++} molar ratios of the cations liberated by the weathering process and the Na^+/Ca^{++} ratios in the groundwater, confirms that the weathering chemical processes control the groundwater chemical composition. Chlorine would originate from the organic degradations and the Ca^{++} contents would be controlled by the dolomite precipitation, consequence of the evaporation process.

INTRODUÇÃO

O interior do nordeste brasileiro é caracterizado por um clima semi-árido. Durante o intemperismo, se desenvolvem solos que se originam das transformações de uma mineralogia primária em uma mineralogia hidratada estável nas novas condições termodinâmicas. Durante essas transformações, os elementos químicos que constituem os minerais podem ser: (i) parcial ou totalmente precipitados em novas fases minerais, (ii) fixados

pela capacidade de adsorção das argilas neoformadas ou (iii) lixiviado pela água de precipitação e acumulados nos aqüíferos.

Neste trabalho propomos analisar o comportamento dos elementos químicos durante o processo de formação de solos bem como quantificar a participação do intemperismo nas salinidades elevadas dos aqüíferos do cristalino do Rio Grande do Norte.

MATERIAS E MÉTODOS

As rochas cristalinas do Estado do Rio Grande do Norte são principalmente constituídas de ortognaisses do embasamento transamazônico e de micaxistos pertencentes às supracrustais mesoproterozóicas. Quatro perfis pedológicos foram amostrados: dois em ortognaisses (P-01 e P-02), localizados próximo à cidade de Caicó (RN) e dois em micaxistos (P-06 e P-12), nas proximidades do município de Currais Novos (RN). Os ortognaisses são de composição granítica, cujos minerais essenciais estão representados por microclina, oligoclásio ($An_{25\%}$), quartzo e biotita, enquanto a mineralogia acessória está representada por magnetita, zircão, apatita e titanita. Os micaxistos são essencialmente compostos por biotita, andesina ($An_{40\%}$), quartzo e granada, enquanto os acessórios são, ilmenita, zircão e apatita. Os solos são do tipo litólico e apresentam 0,5 a 1,5m de espessura (Figura 1).

Nos perfis de alteração, foram reconhecidos e amostrados os horizontes R (rocha fresca), R' (saprolito, onde a rocha guarda a sua estrutura original, mas já apresenta substituição dos minerais primários por uma mineralogia de alteração exógena), C (saprolito mais alterado, constituído de blocos do horizonte R' dentro de uma matriz grossa formada por quartzo, argilas e hidróxidos de Fe) e A (horizonte mineral superficial com baixos teores de matéria orgânica e de pequena espessura, constituído apenas pela matriz do horizonte C).

Os argilominerais identificados por difratometria de RX, foram dominantemente illita e kaolinita, com quantidades variáveis de hidrobiotita, montmorillonita e de uma mistura representada por kaolinita-montmorillonita. As proporções de kaolinita e hidrobiotita são maiores nos solos originários dos micaxistos. Para os diferentes horizontes dos perfis pedológicos, foram analisados por Fluorescência de RX, os elementos maiores e como elementos-traço, Rb, Sr, Y, Zr.

Para analisar o comportamento dos elementos químicos durante o desenvolvimento do processo de alteração, com ou sem modificação volumétrica, é importante definir os elementos químicos imóveis durante as transformações químicas. Eles servirão para quantificar a percentualidade dos elementos químicos liberados pelas transformações químicas e descarregados nos aqüíferos. Para tal, foram utilizadas as técnicas de balanço de massa de Grant (1986) e Nesbitt & Markovics (1997).

RESULTADOS

Para os perfis analisados, as "isocons" do balanço de massa de Grant (1986), que define o local geométrico dos elementos imóveis, mostraram de uma maneira clara que nos processos de intemperismo caracterizado por um ambiente muito oxidante, o Fe^{+++} é o elemento imóvel em todos os horizontes dos solos analisados. Utilizando o Fe^{+++} como elemento químico imóvel de referência nas equações de Nesbitt & Markovics (1997), os elementos químicos apresentam o mesmo comportamento, tanto nos micaxistos quanto nos ortognaisses, e eles podem ser divididos em 3 grupos: i) os elementos imóveis, representados por Si, Ti, Al, Fe, Mg, K e Rb; ii) os componentes introduzidos no sistema, representados pela H_2O e matéria orgânica, expressa nas análises químicas por LOI e, iii) os elementos representados por Na, Ca, Mn e P que foram eliminados do sistema (Figura 3). O Mg, globalmente ao nível do perfil, pode ser considerado como um elemento imóvel, mais para o caso dos ortognaisses, ele foi lixiviado do horizonte A para o horizonte C (Figura 3A).

Durante o desenvolvimento dos processos de intemperismo, quer seja no caso dos micaxistos ou no caso dos ortognaisses, os diferentes níveis pedológicos apresentam um comportamento geoquímico coerente, com exceção do nível superficial A, que se apresenta muitas vezes contaminado (provavelmente uma contaminação eólica ou por escoamento), levando a um enriquecimento anormal de elementos químicos concentrados em minerais pesados (Zr – zircão, Ti – rutilo, Si – quartzo) (Figura 3D).

Os argilominerais se apresentam em proporções variáveis dependendo da composição modal da rocha original. Nos ortognaisses ricos em K-feldspato, o K^+ liberado pela alteração é utilizado para produzir illita. Nos micaxistos, também há considerável quantidade de K (proveniente das biotitas, que constituem 50% da rocha), mas devido à presença de Fe e Mg, o K^+ produzido pela alteração das biotitas é parcialmente retido nas hidrobiotitas e como conseqüência, forma-se mais kaolinita que illita nessas rochas (Figura 2). A presença de kaolinita nos solos é conseqüência da falta de K^+ em relação aos teores de Al^{+++} no sistema. Essa deficiência é função de dois fatores: i) a razão K/Al da rocha original e, ii) a precipitação de um outro argilomineral que retém o K^+. No caso dos solos da região Seridó, esse mineral é a hidrobiotita. Como conseqüência o K^+ e o Rb^+ são imóveis durante o processo de transformação de rocha em solo no clima semi-árido do NE brasileiro.

CONCLUSÕES

Os elementos móveis liberados pelo processo de intemperismo são lixiviados pela água da chuva, transportados sob a forma iônica na água e levados até os rios e açudes, podendo infiltrar-se no solo e nas redes de fraturas das rochas cristalinas passando desta maneira a fazer parte do aqüífero subterrâneo. No caso estudado, encaixam-se nessa categoria, o Ca^{++}, Sr^{++}, Na^{++} e o

P^{+5} que foram mobilizados logo no primeiro horizonte do saprolito (R'). Para o caso dos micaxistos, em média 60% do CaO e 62% do Na_2O da rocha inicial foram levados para os aqüíferos (Figura 3). A razão molar Na^+/Ca^{++} média, liberada para os aqüíferos, oriunda do intemperismo dos ortognaisses foi de 5,6, enquanto que para o intemperismo dos micaxistos, foi liberada uma razão Na^+/Ca^{++} média de 1,47. As águas dos aqüíferos fissurais da região sul do estado do RN, onde foi realizada a amostragem dos perfis de alteração, apresentam uma razão molar Na^+/Ca^{++} média de 4,67 para as águas dos ortognaisses e de 7,47 para as águas dos micaxistos. A semelhança das razões Na^+/Ca^{++} dos cátions liberados pela alteração dos ortognaisses e das razões nos aqüíferos correspondentes é apenas mais uma evidência de que a alteração das rochas é a principal fonte dos solutos encontrados nas águas subterrâneas. A discrepância entre as razões Na^+/Ca^{++} dos aqüíferos dentro dos micaxistos e das razões Na^+/Ca^{++} liberados pelo intemperismo dessas rochas, deve-se à precipitação de dolomita nas águas superficiais. A precipitação deste mineral provocado pelo processo de evaporação é catalisada pelos teores relativamente altos do Mg^{++} dos micaxistos.

Os teores de $SO_4^=$, NO_3^-, K^+ e Mg^{++} nas águas dos aqüíferos são muito baixos e os teores de HCO_3^- são constantes qualquer seja o conteúdo de resíduo seco (Silva, 2003). Isto significa que a soma das concentrações molares de $Na^+ + 2 \times Ca^{++}$ é sempre quase igual às concentrações de Cl^- mais HCO_3^-. Como a química da água de chuva apresenta as mesmas equivalências, precisamos encontrar uma fonte específica para o cloro a fim de estabelecer o equilíbrio com o Na_2O e CaO liberados pelo intemperismo. A degradação orgânica de compostos clorados (dioxina e furane) em leitos de riachos ou em fundos de açudes seria a fonte do Cloro necessário para equilibrar os cátions liberados no intemperismo. Conhece-se mais de 1000 compostos organoclorados produzidos pela natureza As análises de fundos de açudes da região de Caicó (RN) evidenciaram a presença de mais de 20% de resíduos orgânicos oriundos da degradação vegetal e animal.

Em conclusão, a combinação entre o sódio oriundo do processo de alteração das rochas e o cloro proveniente da biodegradação produzindo NaCl, certamente é um dos principais mecanismos responsáveis pela progressiva salinização dos aqüíferos fissurais em regiões semi-áridas do nordeste brasileiro. Os teores de Ca^{++} seriam controlados pela precipitação de dolomita, conseqüência do processo de evaporação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Curso de pós-graduação em Geociências da UNESP – Rio Claro por proporcionar a realização do doutorado do segundo autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GRANT, J.A. 1986. The isocon diagram: a simple solution to Gresens' Equation for metassomatic alteration. *Econ. Geol.*, 81:1976-1982

NESBITT, H.W. & MARKOVICS, G. 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastics sediments. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 48:1523-1534.

SILVA, S.G. 2003. *Aqüíferos fissurais em clima semi-árido (caso do estado do RN, NE do Brasil): uma análise dos processos de salinização em escala regional e local* – Rio Claro, UNESP, 166p. Tese de doutorado.

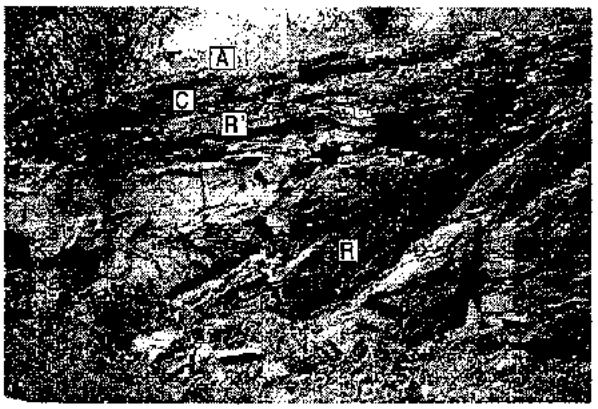


Figura 1. Perfil de alteração típico em solo litólico desenvolvido sobre gnaisses do embasamento. da região Seridó (RN) O regolito tem uma espessura aproximativa de 50 cm.

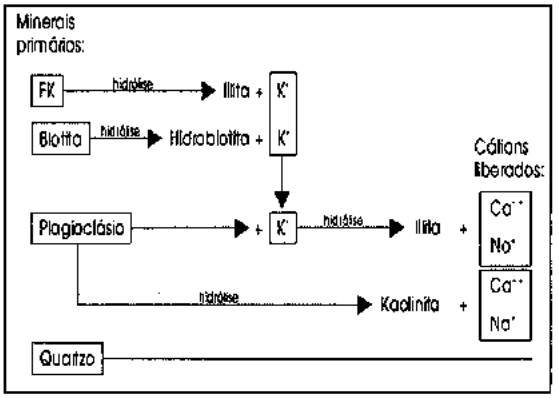


Figura 2. Principais reações químicas do processo de intemperismo em ortognaisses e micaxistos mostrando o sentido da progressão geoquímica do processo de alteração.

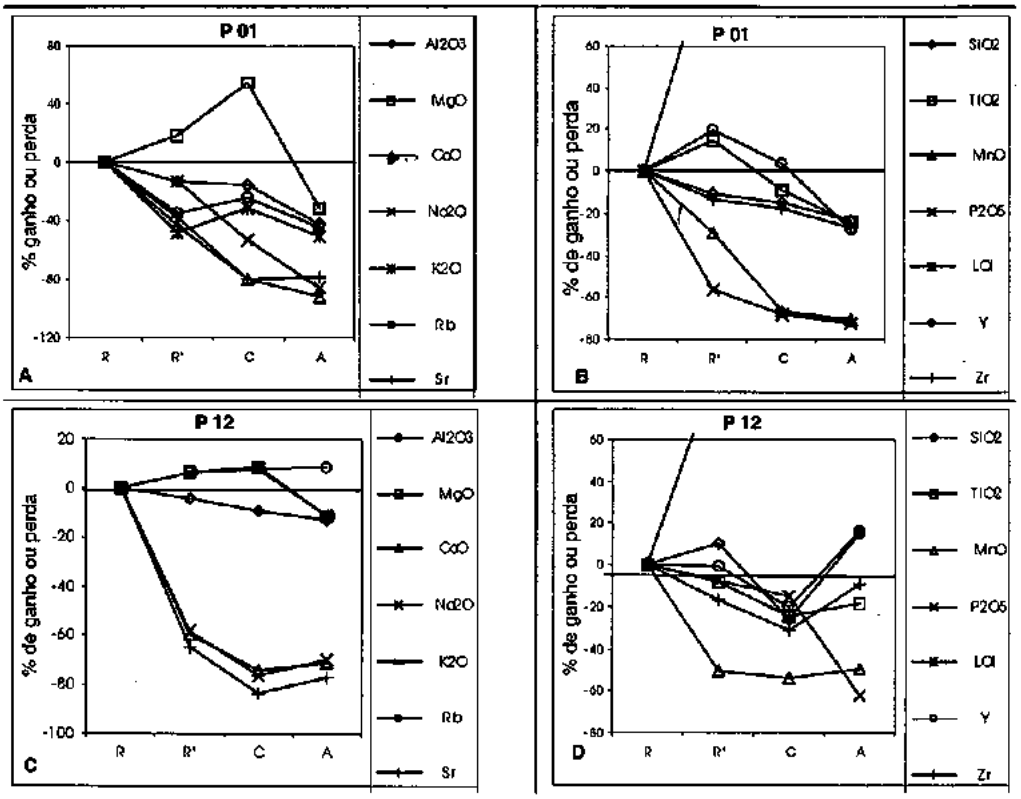


Figura 3. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-12 (micaxisto) e P-01 (ortognaisse), tomando como elemento imóvel de referência o Fe^{+++}. Os ganhos e perdas de massa são expressos em porcentagem. Os índices R, R', C e A na abscissa correspondem aos diferentes horizontes de alteração identificados no campo.

EFEITO DO PH E DA MATÉRIA ORGÂNICA NA SORÇÃO DO DIMETOATO PELOS SEDIMENTOS DA ZONA NÃO SATURADA NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO IGARAPÉ CUMARU – PARÁ

Lima, L.M.[1] & Sousa, E.L[2]

[1]Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (UFPA). lilianne@ufpa.br
[2]Centro de Geociências (UFPA). eliene@interconect.com.br

ABSTRACT

Smallholder's farm in the eastern Amazonia, in particular in northeast of Pará, is characterized by industrial half-perennial crops with heavy pesticides applications. The main objective of this study was to evaluate the effects of the pH and the organic matter content in the sorption of the dimethoate on the sediments in the unsaturated zone of the unconfined aquifer in the Cumarú watershed, a small catchment in the Igarapé-Açu county (PA). The aquifer in the area is constituted by unconsolidated sandy-clay and sandy-silt sediments of the *Pós-Barreiras* gelogical formation. The used pesticide (dimethoate) is a very dangerous chemical product for the environment. Due to its high mobility the dimethoate molecule can leach easily through the soil profile until the aquifers. The results of the sorption experiment showed that the dimethoate presents low sorption potential, and that the organic matter and pH exerted the largest influence on the dimethoate sorption on the sediments.

INTRODUÇÃO

O cenário da agricultura familiar na Amazônia oriental, e em particular do nordeste do Pará, caracteriza-se pela implantação de cultivos semiperenes industriais, notadamente maracujá e pimenta-do-reino, com pesada aplicação de agrotóxicos.

A contaminação das águas superficiais e subterrâneas em áreas com aplicação de agrotóxicos ocorre principalmente através dos processos de escoamento e lixiviação. Ambos os processos são afetados pela interação entre o agrotóxico e os componentes do

solo, descrita como sorção (Singh, 2002). A sorção é influenciada pelas propriedades das substâncias envolvidas, pelo clima e também pelas propriedades dos sedimentos.

Este estudo avalia o efeito do pH e da matéria orgânica na sorção do dimetoato na zona não saturada do aqüífero livre na bacia hidrográfica do igarapé Cumaru, município de Igarapé-Açu, localizado na região nordeste do Estado do Pará, distante 110 km da capital do Estado. Na área, o aqüífero é constituído por sedimentos inconsolidados areno-argilosos e areno-siltosos, pertencentes ao Pós-Barreiras.

Alguns estudos já vêm sendo realizados nesse âmbito. Vieira *et al.* (1999), estudaram a adsorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético em solo na ausência e na presença de matéria orgânica, verificando que os valores do coeficiente de adsorção no solo livre de matéria orgânica se mostraram relativamente baixos quando comparados com os do solo contendo matéria orgânica. Gao *et al.* (1998) estudaram a sorção de pesticidas em sedimentos do sul da Alemanha, constatando que a capacidade de sorção destes é reduzida quando o conteúdo de matéria orgânica diminui ou quando ocorre elevação do pH.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizadas perfurações a trado manual a fim de conhecer melhor a geologia da área e coletar amostras da zona não saturada, destinadas a análises laboratoriais posteriores. Essas análises objetivaram determinar as características da zona não saturada que podem influenciar no processo da sorção (matéria orgânica e pH) e também realizar o experimento de sorção. O procedimento para determinação do pH do solo em água e para determinação do teor de matéria orgânica seguiu a metodologia proposta por Guimarães *et al.* (1970). Para o experimento de sorção adotou-se a metodologia empregada nos estudos realizados por Gao *et al.* (1998), sendo modificadas algumas etapas.

O agrotóxico usado neste trabalho foi o dimetoato [0,0-dimetil-S-metilcarbamoilmetil fosforoditioato]. Trata-se de um inseticida e acaricida, do grupo dos organofosforados. É uma substância muito perigosa ao meio ambiente, altamente móvel, apresentando alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir principalmente as águas subterrâneas (The E-Pesticide Manual, 2001).

Tendo em vista a homogeneidade da geologia da área, no estudo da sorção foram utilizadas as amostras coletadas em apenas um dos perfis. As amostras dos sedimentos previamente secas e peneiradas foram colocadas em contato com solução de dimetoato com uma concentração inicial de 10 mg/L, a pH 5 e 8, durante 24 horas. Ao final desse tempo, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi recolhido e conservado a 4°C para posterior determinação do agrotóxico, através de análises cromatográficas.

A quantificação do dimetoato sorvido nos sedimentos foi determinada utilizando a equação (Lopes *et al.*, 2002): $x/m = v/m\ (C_p - C_e)$. Onde, x/m é a quantidade do dimetoato sorvido por grama do solo ($mg.g^{-1}$); v, o volume da solução de dimetoato adicionada (L); m, massa do sedimento (g); C_p, concentração do dimetoato na solução padrão adicionada (mgL^{-1}); C_e, concentração do dimetoato na solução em equilíbrio com o solo (mgL^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises para determinação de pH e matéria orgânica estão apresentados na tabela 1. Os solos da área em estudo apresentam caráter ácido, com valores de pH variando de 4,28 a 5,20. No geral, ocorre um ligeiro aumento dos valores de pH com a profundidade. Os teores de matéria orgânica presentes nos horizontes investigados são muito baixos, não ultrapassando 3,0%. De modo geral, verifica-se um empobrecimento dos teores de matéria orgânica com a profundidade.

Efeito do pH

A sorção do dimetoato foi estudada para os valores de pH 5 e 8. Os resultados do experimento são mostrados na tabela 2. Com base nos dados dessa tabela é possível verificar que a quantidade do dimetoato sorvida diminui com o aumento do pH. Tal comportamento pode ser atribuído à variação dos valores de solubilidade do dimetoato com o pH, a qual varia de 23,3 gL^{-1} em pH 5 a 25,0 gL^{-1} em pH 9. Geralmente, o aumento da solubilidade da molécula traduz a diminuição do seu caráter hidrofóbico, que contribui para a diminuição de sua sorção aos sedimentos (Rocha *et al.*, 1999).

Efeito do teor de matéria orgânica

Os teores de matéria orgânica das amostras estudadas e a quantidade sorvida de dimetoato por cada uma delas são mostrados na tabela 3.

De acordo com os dados obtidos, verifica-se que para algumas amostras o teor de matéria orgânica influencia negativamente na quantidade sorvida, ou seja, quanto maior o teor de matéria orgânica, menor é a quantidade sorvida. No entanto, para as amostras dos horizontes mais superficiais (0-1,0 m), verificou-se uma correlação positiva entre o teor de matéria orgânica e a quantidade sorvida. Este fato é bem representado pelas amostras dos horizontes de 0,0 a 1,0 m. Para a profundidade 0,0-0,30m, com 3% de matéria orgânica, a quantidade sorvida foi de 0,017 $mg.g^{-1}$; quando o teor de matéria orgânica passou para 1,5% no horizonte inferior (0,30-1,0m) a quantidade sorvida diminui para 0.008 $mg.g^{-1}$. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Lopes *et al.* (2002) ao estudar a influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. Esses autores verificaram que a afinidade do triadimenol pela matriz aumenta com o teor de matéria orgânica.

Constata-se, portanto, que o teor de matéria orgânica nos sedimentos é a propriedade mais importante na sorção do dimetoato. Seu comportamento não iônico torna sem importância a variação da porcentagem e/ou do tipo da argila. Por outro lado, o caráter hidrofóbico do dimetoato aumenta a sua afinidade com a matéria orgânica.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os experimentos de sorção mostraram que, em termos porcentagem, a sorção do dimetoato pelos sedimentos da zona não saturada variou de 6,20 a 31,0%. A quantidade sorvida do agrotóxico avaliado se mostrou diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos, sendo esse comportamento atribuído ao caráter hidrofóbico, tanto da matéria orgânica como do dimetoato. O pH, por sua vez, exerce efeito contrário ao da matéria orgânica, ou seja, quanto mais elevado o seu valor, menor é a quantidade de dimetoato sorvida. Atribui-se esse efeito, principalmente à diferença na solubilidade do dimetoato com a variação do pH.

Com base no presente estudo, recomenda-se que seja efetuado o monitoramento das águas superficiais e subterrâneas da bacia hidrográfica do igarapé Cumaru, a fim de verificar os níveis de ocorrência do dimetoato nessa águas, já que o contaminante mostrou sofrer pouca atenuação. Embora o dimetoato tenha mostrado baixa retenção é necessário considerar que a alta evapotranspiração da região e as temperaturas médias registradas poderão favorecer os processos de volatização das moléculas. Além disso, deve-se considerar a influência da radiação solar da região que favorece a degradação dos agrotóxicos por fotólise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GAO, J.P.; MAGUHN, J.; SPITZAUER, P. & KETTRUP, A. 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium Assessments, efect of organic carbon content and pH. *Water Res.*, 32(5): 1662-1667.

GUIMARÃES, G.A.; BASTOS, J.B. & LOPES, E.C. 1970. Métodos de análise física, química e instrumental de solos. Série: Química de Solos. Belém, Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuária do Norte, 112p.

LOPES, N.P.; QUEIROZ, M.E.L. & NEVES, A.A. 2002. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. *Química Nova.*, 25(4): 544-547.

ROCHA, W.S.D.; ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B.; TORNISIELLO, V.L. 1999. *Retenção do herbicida Imazaquin em solo altamente intemperizado*. Acessado em 19/01/03. Disponível: http://umweltprogramme.de/meioambiente99.

SINGH, N. 2002. Sorption behaviour of triazole fungicides in indian soils and its correlation with soil properties. *J. Agric. Food. Chem.*, 50: 6434-6439.

THE E-PESTICIDE MANUAL. 2001. Twelfth edition, version 2.1. The British Crop Protection Council.

VIEIRA, E.M.; PRADO, A.G.S.; LANDGRAF, M.D. & REZENDE, M.O.O. 1999. Estudo da adsorção/desorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Química Nova.*, 22(3).

Tabela 1. Valores de pH e matéria orgânica nas diferentes profundidades.

PROFUNDIDADE (m)	pH DO SOLO	TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA (%)
0,0-0,30	5,00	3,00
0,30-1,00	5,14	1,52
1,00-3,00	4,56	0,37
3,00-5,00	4,28	0,32

Tabela 2. Relação da sorção e pH.

PROF. (m)	SORÇÃO (mgL^{-1})		SORÇÃO (%)	
	pH 5	pH 8	pH 5	pH 8
0-0,3	0,024	0,017	24,1	16,6
0,3-1,0	0,025	0,008	25,3	6,20
1,0-3,0	0,031	0,018	31,0	18,3
3,0-5,0	0,017	0,014	17,0	13,9

Tabela 3. Relação da sorção e matéria orgânica.

PROF. (m)	TEOR DE M.O (%)	SORÇÃO	
		pH 5	pH 8
0-0,3	3,00	0,024 $mg.g^{-1}$ 2,41 mgL^{-1}	0,017 $mg.g^{-1}$ 1,66 mgL^{-1}
0,3-1,0	1,52	0,025 $mg.g^{-1}$ 2,53 mgL^{-1}	0,008 $mg.g^{-1}$ 0,62 mgL^{-1}
1,0-3,0	0,37	0,031 $mg.g^{-1}$ 3,09 mgL^{-1}	0,018 mg/g 1,83 mgL^{-1}
3,0-5,0	0,32	0,017 $mg.g^{-1}$ 1,73 mgL^{-1}	0,014 $mg.g^{-1}$ 1,39 mgL^{-1}

CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM DE INDÚSTRIAS DA REGIÃO AMAZÔNICA

Martelli, M.C.[1]; Angélica, R.S.[2]; Souza, C.A.G.[1]; Souza J.A.S[1]; Neves, R.F.[1]

[1]Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Centro Tecnológico (UFPA);
[2]Departamento de Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências (UFPA). martelli@ufpa.br; rfn@ufpa.br

ABSTRACT

In the Amazon region, kaolin industries for high-end paper coating products produce annualy around 1,000 M ton kaolinite-rich wastes. The sludge is disposed on artificial sedimentary lakes covering large areas. These wastes can be used as row materials for the production of white ceramics, refractories, besides others. This paper deal with the mineralogical characterization of two different wastes derived from two industries that operate in the region. Characterization studies were carried out by means of chemical analisys, X- ray Diffractometry, DTA-DTG and SEM.

INTRODUÇÃO

A baixa produção e qualidade dos produtos de cerâmica vermelha produzidos pelas olarias no Estado do Pará estão relacionadas diretamente às técnicas empregadas tanto na operação de conformação/secagem, como na de queima. A maioria das olarias utiliza fornos que impossibilitam atingir maior e apropriada temperatura de queima dos produtos, desperdiçando energia e outro problema é que não utilizam tijolos refratários na sua construção. Devido a isso, há o surgimento de trincas e até rompimento dos mesmos, tornando-se necessária à manutenção freqüente desses fornos. A proposta deste trabalho visa à utilização industrial do rejeito volumoso do beneficiamento de caulim, onde se encontra uma fonte de sílica e de alumina, que pode ser estudado, buscando a viabilidade técnica de suas aplicações como matérias-primas para a fabricação de tijolos refratários sílico-aluminosos, e que além do aspecto econômico, proporcionaria um benefício de caráter ambiental, pois estaria se fazendo uso de fontes de recursos de matéria-prima da região e reduzindo a deposição ou lançamento de rejeitos ao meio ambiente, ou seja, minimizando o impacto ambiental causado pelo acúmulo dos mesmos.

METODOLOGIA E RESULTADOS

Os materiais utilizados no presente trabalho foram os rejeitos da centrífuga do beneficiamento de caulim da Pará Pigmentos S.A. (PPSA)-PR e da Caulim da Amazônia (CADAM)-CR. O processo de calcinação foi realizado a 1000°C por 3 horas a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Através da calcinação determinou-se a perda de massa ao fogo dos rejeitos; foram realizadas análises química, térmica diferencial; difração de raios-X e MEV.

CONCLUSÕES

Através da análise química e da difração de raios-X pode-se concluir que os dois rejeitos de centrífuga do processo de beneficiamento de caulim são constituídos essencialmente do argilomineral caulinita. Isto pode ser verificado pela tabela 1 e figuras 1 e 2. Na figura 3, na amostra da PPSA, com menor quantidade de impurezas, a fase de SiO_2 formada é de quartzo, enquanto que, na da CADAM, a fase é de cristobalita, sugerindo que a formação desta é induzida pela maior quantidade de impurezas, na amostra calcinada.Também pode ser verificado que o difratograma da PPSA apresenta uma maior quantidade de fase amorfa em relação ao da CADAM para a mesma temperatura da calcinação.

Os teores de alumina são elevados para ambos, o que os tornam promissores para produção de chamota branca com finalidade de aplicação em cerâmica branca, entretanto os teores de Fe e Ti na amostra CR, (2,00 e 2,42%) respectivamente, são mais elevados que os da PR, (0,71 e 1,03%) o que poderá inviabilizar o uso do CR em materiais refratários.

Pelas micrografias eletrônicas (Figuras 4 e 5), constatou-se que o material da CADAM é constituído de aglomerados de partículas de baixa granulometria em relação ao da PPSA que se apresentou constituído por muitos *booklets* de maiores dimensões. A presença desta grande quantidade de *booklets* na amostra do rejeito da PPSA torna necessário que o mesmo passe por um processo de delaminação para sua aplicação em cobertura de papel, porém para refratário não.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SANTOS, P.S. 1992. *Ciências e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. v.1,2. São Paulo, Edgard Blucher.

MURRAY, H.; BUNDY, W. & HARVEY, C. 1993. *Kaolin Genesis and Utilizations*. Colorado, The Clay Minerals Society (Special Publication, 1).

SEGADÃES, A.M. 1997. *Refratários*. 1.ed. Aveiro, Fundação João Jacinto de Magalhães.

NORTON, F.H. 1972. *Refractarios*. 4.ed. Barcelona, Editorial Blume.

Tabela 1. Analise química e perda de massa ao fogo dos rejeitos da CADAM e PPSA.

%	CADAM	CADAM	PPSA	PPSA	Teórica
Óxidos	CR	CR-1000	PR	PR-1000	Caulnita
SiO_2	43,58	50,90	44,84	52,52	46,54
Al_2O_3	36,57	41,95	37,31	43,16	39,50
Fe_2O_3	2,00	2,36	0,71	0,75	
TiO_2	2,42	2,78	1,03	1,26	
CaO	0,04	0,03	0,03	0,08	
MgO	0,03	0,03	0,02	0,03	
Na_2O	0,64	0,98	0,54	1,00	
K_2O	0,08	0,09	0,09	0,09	
H_2O	13,69	0,20	13,71	0,29	13,96

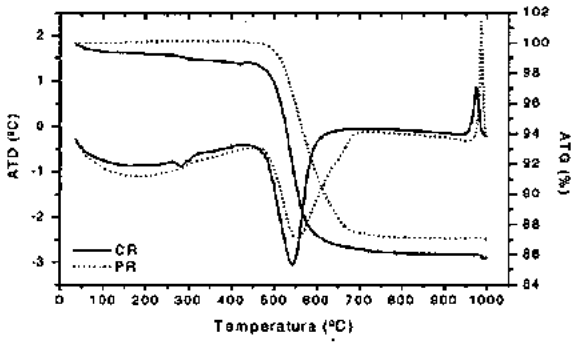


Figura 1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) do rejeito da CADAM (CR) e da PPSA (PR)

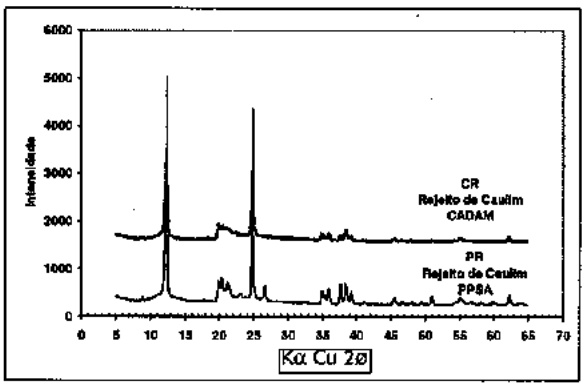


Figura 2. Difratogramas de Raios-X dos rejeitos de caulim, da CADAM (CR) e da PPSA (PR).

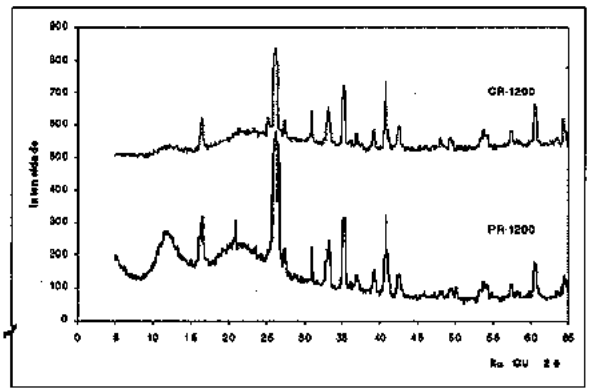


Figura 3. Difratogramas de Raios-X dos rejeitos de caulim, da CADAM (CR) e da PPSA (PR) calcinados à 1200°C.



Figura 4. Micrografias das amostras CR (A) e CR-1200 (B).

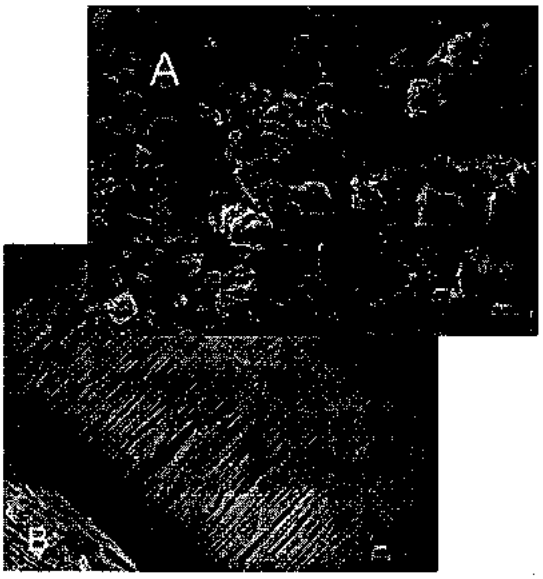


Figura 5. Micrografias das amostras PR (A) e PR-1200 (B).

ESMECTITAS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA EM ROCHAS ULTRABÁSICAS NO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

Menegotto, E.[1] & Formoso, M.L.L.[1]

[1]Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq/UFRGS). Porto Alegre-RS. egydio@plugin.com.br

ABSTRACT

This paper presents the study of clay minerals formed by the weathering of ultrabasic rocks under subtropical conditions. The results show that amorphous or poorly crystalline materials with Si-Fe-Al composition are formed in non-porous environmental conditions. In porous environmental conditions irregular, layers-like and spherical forms of nontronite result. The nontronite composition exhibit partial replacing of Si^{4+} by Al^{3+} in tetrahedral layers and of Fe^{3+} by Al^{3+} and Mg^{2+} in the octahedral layers.

INTRODUÇÃO

Com o objetivo de detalhar os argilominerais originados pela alteração intempérica de rochas ultrabásicas no extremo Sul do Brasil, foram estudadas amostras representativas coletadas no Complexo Básico-Ultrabásico de Pedras Pretas (RS). Essas rochas ocorrem entre 53°38' e 53°40'Oeste; 30°17' e 30°19'Sul. É um maciço de reduzida expressão superficial, com cerca de 2,5km². O clima da área é subtropical, com média pluviométrica anual de 1350mm. Foram aplicados métodos complementares aos anteriormente utilizados (Menegotto 1982, 1983; Menegotto & Formoso, 1983), como microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, fluorescência de raios-X e microssonda eletrônica.

RESULTADOS

Aspectos geológicos

Descrito inicialmente, como um complexo zonado concêntrico (Villwock & Loss, 1970), o Complexo Básico-Ultrabásico de Pedras Pretas foi mapeado como duas unidades distintas: uma básica e outra ultrabásica (Rêgo, 1980 e 1981). Trata-se de um maciço Proterozóico, do qual se conhece apenas uma única datação radiométrica, com idade de cerca de 1000 Ma. (Rêgo, 1980).

A unidade ultrabásica tem estratificação rítmica. Apesar da estrutura bandada, as rochas ultrabásicas apresentam também uma variação litológica de campo em dimensão maior, o que torna possível mapeá-las em fácies litológicas. Na parte Nordeste-Oeste, ocorre uma faixa de dunito serpentinizado. Na parte central e Leste ocorre peridotito (com ortopiroxênio e/ou plagioclásio), com menor grau de serpentinização. O peridotito separa-se em duas fácies litológicas: harzburgito bandado na parte Sul e plagiolcásio-harzburgito bandado, com intercalações de olivina-norito, na parte Norte. No harzburgito tem-se ortopiroxênio poiquilítico, fazendo o intercúmulo entre cristais subédricos de olivina. As bandas são caracterizadas por finos níveis dunítico s e níveis peridotíticos com elevada proporção de piroxênio. No plagioclásio-harzburgito, tem-se plagioclásio e anfibólio formando os intercúmulos que englobam olivina.

Os níveis rítmicos podem ser formados por finas camadas de plagioclásio-hornblenda-peridotito predominante, olivina norito, ocorrendo até mesmo níveis de gabro (raro anortosito).

Processos de alteração

Os processos de alteração podem ser divididos em duas categorias: alteração endógena, representada por processos metamórficos e hidrotermais, e alteração supérgena, ocasionada pelo intemperismo.

O metamorfismo é caracterizado principalmente pela formação de anfibólios, talco, flogopita, clorita e espinélio verde (pleonasto). Entretanto, o principal aspecto de alteração endógena observado corresponde à serpentinização muito acentuada da olivina e ortopiroxênio. Ocorre também saussuritização do plagioclásio, formando albita, epidoto e tremolita.

A alteração intempérica desenvolve perfis de pequena espessura. A alteração inicial da rocha caracteriza-se pela hidrólise dos silicatos máficos mais instáveis (olivina, serpentina, piroxênio), formando materiais amorfos sílico-ferruginosos e esmectita (nontronita). Na parte intermediária do perfil, caraterizada pela fácies isalterítica, ocorre a alteração do plagioclásio, quando presente, formando esmectita (montmorillonita) associada a traços de caulinita. Nesta fácies nota-se um processo incipiente de alteração dos anfibólios, mas que não se completa. Na parte mais intemperizada do perfil, originam-se óxi-hidróxidos de Fe e Al, especialmente goethita aluminosa, formada diretamente a partir de materiais amorfos ou pela degradação dos argilominerais.

A alteração apresenta diferentes aspectos morfológicos. Em meio pouco poroso, são observados materiais de aspecto amorfo ao MEV, ainda que DRX indique tratar-se de esmectita de baixa cristalinidade. A composição desse material, determinada através de microssonda eletrônica, apresenta proporções variáveis de Si, Fe, Al e Mg, sempre com predominância dos dois primeiros. Em meio poroso formam-se argilominerais 2:1, do grupo das esmectitas, cuja composição é da nontronita aluminosa (Figura 1). A nontronita apresenta morfologias irregulares (Figura 2) que evoluem para folhas (Figura 3) com tendência a

se organizarem de maneira concêntrica, dando origem a formas esféricas (Figuras 4 e 5).

Análises químicas da nontronita confirmam tratar-se de nontronita aluminosa, com substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas. Em média, de cada 8 sítios tetraédricos, 7 são ocupados por Si^{4+} e apenas um por Al^{3+}. Nas camadas octaédricas a razão Fe^{3+}: $(Al^{3+}+Mg^{2+})$ é cerca de 3:1, em média. Portanto, de cada 4 sítios octaédricos, aproximadamente 3 são ocupados por Fe^{3+} e um por Al^{3+} ou Mg^{2+}. Nas camadas de cátions trocáveis predominam Mg^{2+} e Ca^{2+}, com teores insignificantes de Na^+ e K^+. Os dados médios das análises indicam que a nontronita aluminosa originada apresenta a seguinte fórmula estrutural aproximada, calculada segundo Deer *et al.* (1967):

$$(Ca_{0,2}\ Mg_{0,4})\ (Fe_{3,0}\ Mg_{0,4}\ Al_{0,6})\ [Al_{1,0}\ Si_{7,0}]\ O_{20,0}\ (OH)_{4,0} \cdot nH_2O$$

CONCLUSÕES

As fases mineralógicas desenvolvidas pelo processo intempérico em meio pouco poroso são materiais de morfologia amorfa com baixa cristalinidade e composição Si-Fe-Al. Em meio poroso desenvolve-se nontronita aluminosa, com morfologias irregulares, em folhas ou formando conjuntos esféricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DEER, W.A.; HOWIE, R.A & ZUSSMAN, J. 1967). An introduction to the rock-forming minerals. Longmans, London, Green and Co. Ltd., 528 p.

MENEGOTTO, E. 1982. Alteração intempérica de rochas ultrabásicas em clima subtropical - evolução mineralógica e geoquímica em alguns maciços ultrabásicos do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, UFRGS/Pós-Graduação em Geociências, 356 p. Tese de doutoramento.

MENEGOTTO, E. 1983. Intemperização de rochas ultrabásicas no Rio Grande do Sul, Brasil. *Rev. Bras. Geoc.*, 13(3):178-189.

MENEGOTTO, E. & FORMOSO, M.L.L. (1983). Geochemical study of the weathring of the ultrabasic Pedras Pretas Massif, São Sepé (RS), Brazil. In: Melfi, A.J. & Carvalho, A. - *Lateritisation Processes. Proceedings of the II International Seminar on Lateritisation Processes*, São Paulo, Brazil, 317-329.

RÊGO, I.T.S. (1980). Complexo Básico-Ultrabásico de Pedras Pretas, Rio Grande do Sul. Aspectos petrológicos. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 110 p.

RÊGO, I.T.S. (1981). Aspectos petrológicos e geoquímicos do Complexo Básico-Ultrabásico de Pedras Pretas, Rio Grande do Sul. *Acta Geologica Leopoldensia*, São Leopoldo, V(10):197-278.

VILLWOCK, J.A. & LOSS, E.L. (1970). Um novo tipo de complexo básico-ultrabásico na faixa serpentinítica do Pré-Cambriano do Rio Grande do Sul. *Notas e Estudos da Escola de Geologia da UFRGS*. Porto Alegre, 2(1):15-22.

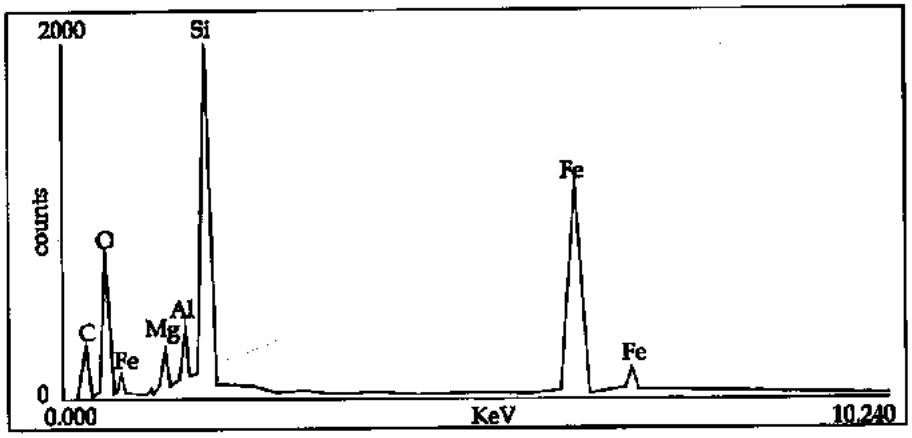


Figura 1. Espectro obtido por MEV/SED, indicando esmectitas com composição da nontronita aluminosa (corresponde à porção esférica da figura 5).

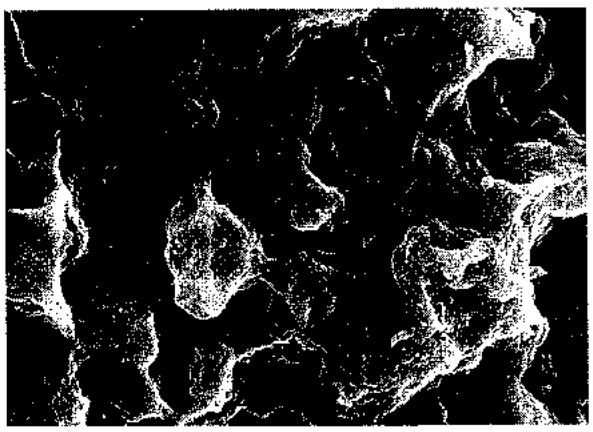


Figura 2. Nontronita com formas irregulares, dentro de meio poroso. Imagem obtida no MEV, aumento aproximado 4.500 X.



Figura 3. Nontronita desenvolvida em meio poroso, originando folhas irregulares e tendência a formas globulares. Imagem obtida no MEV, aumento aproximado 4.500 X.

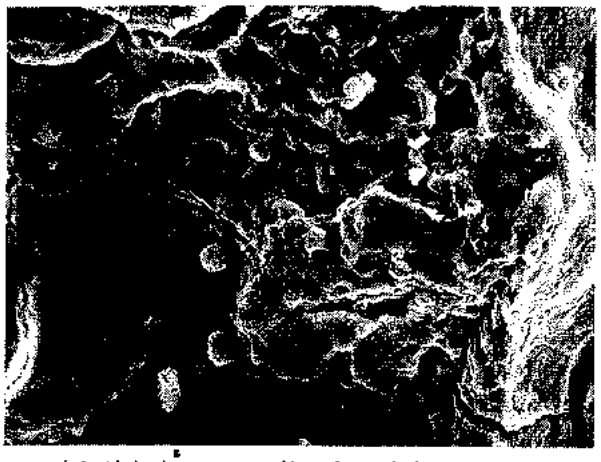


Figura 4. Cavidades de nontronita esférica, desenvolvida em meio de alteração porosa. Imagem obtida no MEV, aumento aproximado 1.500 X.

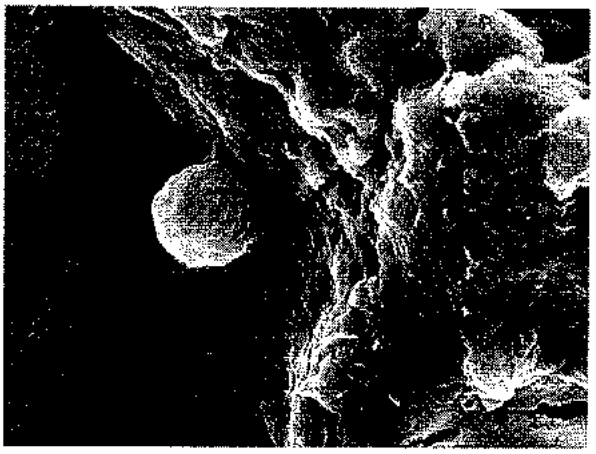


Figura 5. Nontronita esférica, desenvolvida em meio poroso (detalhe da figura 4). Imagem obtida no MEV, aumento aproximado 4.500 X.

ESTIMATIVA DA PERDA DE MERCÚRIO DE SOLOS PROVOCADA PELA RETIRADA DA COBERTURA VEGETAL

Almeida, M.D.[1]; Bastos, W.[2], Silva, R.F.[1] & Lacerda, L.D.[1,3]

[1]Departamento de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ; [2]Laboratório de biogeoquímica, Universidade de Rondônia;
[3]Instituto de Ciência do Mar (UFCE). Fortaleza-CE

ABSTRACT

Mercury concentrations were measured in soils of forested and deforested places from a farm in Rondônia, northern Brazil. The highest concentration was observed in forest soils, but the difference between forested and deforested soils decreased with depth. Through of integration of polynomials equations it was possible estimated loss of mercury from soils due to deforestation.

INTRODUÇÃO

A contaminação dos ecossistemas amazônicos por mercúrio vem sendo evidenciada pelas elevadas concentrações desse elemento em peixes, cabelo e no sangue da população que deles se alimentam, tanto em regiões impactadas pelo garimpo quanto em regiões muito afastadas dessa fonte (Akagi, Malm *et al.* 1995; Lebel, Mergler *et al.* 1998; Malm 1998; Hacon, Yokoo *et al.*, 2000; Dolbec, Mergler *et al.*, 2001; Mergler 2002). Atualmente, o garimpo na Amazônia não é uma fonte de mercúrio tão importante como no passado. Porém, anos de uso indiscriminado da amálgama de mercúrio para extração de ouro e prata, deixaram um legado de contaminação neste ecossistema (Nriagu, 1993). Os solos amazônicos atuam como verdadeiros reservatórios de mercúrio (de Oliveira, Melfi *et al.*, 2001). Porém, estes solos nem sempre funcionam apenas como reservatório. Atualmente eles parecem ser a principal fonte de mercúrio para os ecossistemas amazônicos (Roulet, Lucotte *et al.*, 1998; Roulet, Lucotte *et al.*, 1999; Roulet, Lucotte *et al.*, 2000). Isso aliado à eficiência de ciclagem deste metal, faz com que seja intensificada a probabilidade de organificação e acumulação em animais de alto nível trófico (Malm, Branches *et al.*, 1995; Lebel, Roulet *et al.*, 1997; Malm, Guimaraes *et al.*, 1997). Por isso é de suma importância entender os processos que controlam o armazenamento e exportação deste metal dos solos. O objetivo deste trabalho é acompanhar as mudanças ocorridas nas concentrações de mercúrio nos perfis devido ao desmatamento. Com isso podemos estimar o fluxo de mercúrio liberado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os perfis foram coletados em 10/2001 e repetidos 05/2002. Este experimento foi realizado em uma fazenda na qual está sendo desmatada uma área de floresta original para plantio de madeira. Foram amostradas áreas de floresta original, reflorestamento, desflorestada e pasto (+10 anos). Foram retirados 2 perfis em cada área a cada ano.

Chegando ao laboratório, as amostras foram mantidas refrigeradas (~4°C). Amostras de aproximadamente 20 g foram levadas à estufa a 50°C por 24 horas, e posteriormente maceradas e acondicionadas em dessecadores até o momento da digestão ácida.

As concentrações de mercúrio foram determinadas por absorção atômica de geração de vapor a frio, em alíquotas de 2g, digeridas em 20 mL de água regia 50%, aquecidas em banho-maria por 1 hora em erlemeyer fechados com condensadores tipo "dedo frio". A exatidão das análises foram asseguradas pelo acompanhamento de cada batelada de digestão por padrão de referência US NIST Hg (2704).

RESULTADOS

Na figura 1 estão apresentados os perfis. Podemos observar uma menor concentração de Hg nos primeiros 20 cm no pasto. Podemos notar também a menor variação nas barras de erro das amostras do pasto, onde os resultados são mais homogêneos que as demais amostras. As diferenças mais significativas entre os pontos de amostragem, são notadas nos primeiros 20 cm. Os horizontes seguintes vão cada vez mais mostrando menores diferenças. A partir daqui passamos a analisar apenas os casos extremos, ou seja, os perfis de pasto e de floresta, para estimar a perda de Hg pelo solo devido instalação de pastagem. Foram seguidos os seguintes passos: 1° passo – relacionar a diferença entre mata e pasto ($ng.cm^{-3}$) com a profundidade, chegando a Eq.1. A raiz desta é a profundidade onde não há mais diferença entre o pasto e a mata. 2° passo – relacionar a mata ($ng\ cm^{-3}$) com a profundidade, chegando a Eq.2. Substituindo a raiz da Eq.1 chega-se valor limite de Hg ($ng.cm^{-3}$) na mata que é igual ao do pasto. 3° passo – relacionar o pasto ($ng\ cm^{-3}$) com a profundidade, chegando a Eq.3 (Figura 2).

CONCLUSÕES

A transformação de florestas em pastos ocasiona a liberação de grande parte do Hg retido nos antigos solos de floresta. Segundo os perfis, tanto os solos de floresta quanto os de pasto, parecem estar liberando Hg na superfície, porém a transformação de floresta em pasto acelera o processo de liberação. A partir dos 79 cm de profundidade os solos da floresta e do pasto (+10 anos) passam a ter o mesmo teor de Hg. Esta perda está, provavelmente ligada ao degassing e a lixiviação. Os primeiros meses após o desmatamento, possivelmente geram os fluxos mais intensos de mercúrio gasoso para atmosfera, assim como ocorre com outros gases traços como oxido nítrico (van Dijk, Gut *et al.*, 2002). Neste local foi estimado que 39 kg Hg km^{-2} foi liberado devido a transformação de floresta em pasto. Tomando 10 anos como base de calculo para essa liberação, temos uma emissão de 3,9 kg Hg km^{-2} ano^{-1}.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKAGI, H. & MALM, O. *et al.* 1995. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. *The Sci. Total Environm.*, 175(2): 85-95.

DE OLIVEIRA, S.M. B. & MELFI, A.J. *et al.* 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water Air and Soil Poll.*, 126(3-4): 321-337.

DOLBEC, J. & MERGLER, D. *et al.* 2001. Sequential analysis of hair mercury levels in relation to fish diet of an Amazonian population, Brazil. *The Sci. Total Environm,* 271(1-3): 87-97.

HACON, S.; YOKOO, E. *et al.* 2000. Exposure to mercury in pregnant women from Alta Floresta - Amazon Basin, Brazil. *Environm. Rese.* 84(3): 204-210.

LEBEL, J. & MERGLER, D. *et al.* 1998. Neurotoxic Effects of Low-Level Methylmercury Contamination in the Amazonian Basin. *Environm. Rese.* 79(1): 20-32.

LEBEL, J. & ROULET, M. *et al.* 1997. Fish diet and mercury exposure in a riparian Amazonian population. *Water Air and Soil Poll.*, 97(1-2): 31-44.

MALM, O. 1998. Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon. *Environm. Rese.*, 77(2): 73-78.

MALM, O. & BRANCHES, F.J.P. *et al.* 1995. Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajos river basin, Brazil. *The Sci. Total Environm,* 175(2): 141-150.

MALM, O. & GUIMARAES, J.R.D. *et al.* 1997. Follow-up of mercury levels in fish, human hair and urine in the Madeira and Tapajos basins, Amazon, Brazil. *Water Air and Soil Poll.*, 97(1-2): 45-51.

MERGLER, D. 2002. Review of neurobehavioral deficits and river fish consumption from the Tapajos (Brazil) and St. Lawrence (Canada). *Environm. Toxicol. Pharmacol.*, 12(2): 93-99.

NRIAGU, J.O. 1993. Legacy of Mercury Pollution. *Nature,* 363(6430): 589-589.

ROULET, M. & LUCOTTE, M. *et al.* 2000. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chem. Geol.*, 165(3-4): 243-266.

ROULET, M. & LUCOTTE, M. *et al.* 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air and Soil Poll.*, 112(3-4): 297-313.

ROULET, M. & Lucotte, M. *et al.* 1998. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil. *The Sci. Total Environm.*, 223(1): 1-24.

VAN DIJK, S.M. & Gut, A. *et al.* 2002. Biogenic NO emissions from forest and pasture soils: Relating laboratory studies to field measurements. J. Geophys. Rese. Atmosph., 107(D20): 8058.

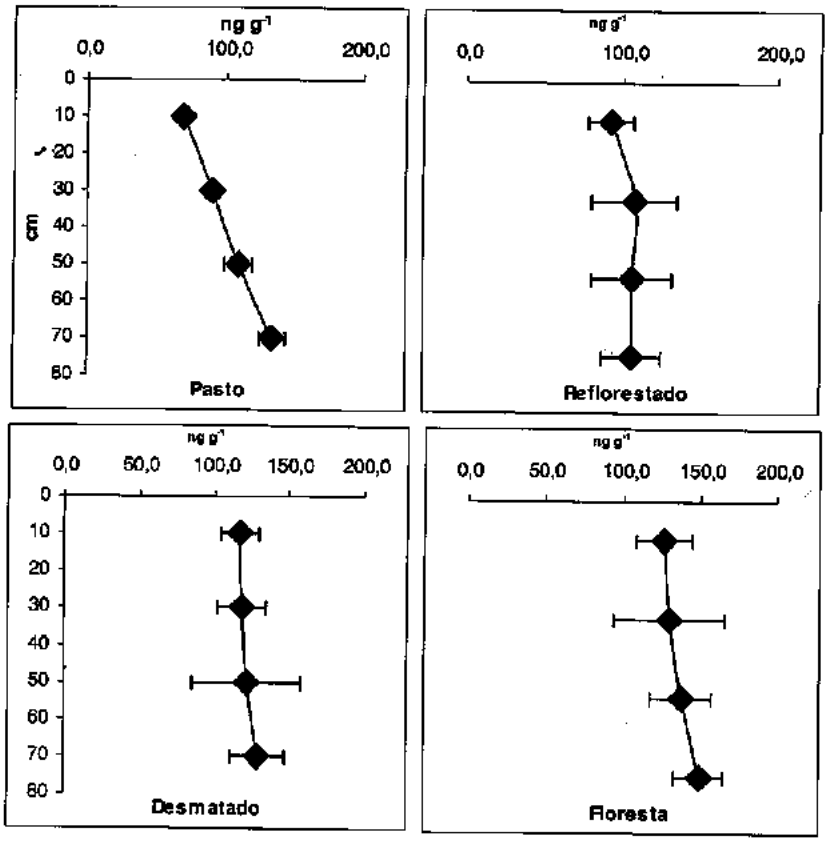


Figura 1. Distribuição do Hg em ng.g^{-1} nos perfis de pasto, reflorestamento, desmatamento e floresta.

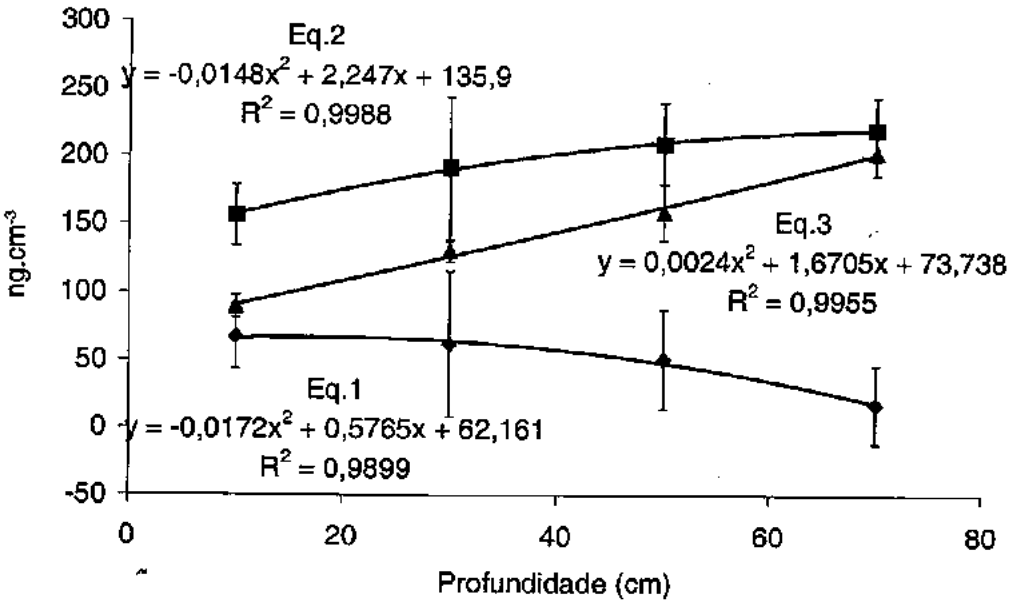


Figura 2. Regressão polinomial. Eq.2 Floresta, Eq.3 pasto e Eq.1 diferença entre pasto e floresta.

MINERALOGIA, MICROMORFOLOGIA E GEOQUÍMICA DOS FOSFATOS DE ITACUPIM, PA – RESULTADOS PRELIMINARES

Passos, C.M.[1]; Toledo, M.C.[1] & Costa, M.L.[2]

[1]Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências (USP). camila_mp@yahoo.com.br; mcristol@usp.br; [2]Centro de Geociências (UFPA). mlc@ufpa.br

ABSTRACT

The island of Itacupim, located on the coastal zone of the northeast region of State of Pará, Brazil, has several occurrences of aluminum phosphates. The island is sustained by a thick covering of mature lateritic profile, developed over apatite-bearing alkaline-ultramafic rocks, which has four levels. From bottom to top, the lateritic profile shows the following levels: transitional level, kaolinitic level, phosphatic level and iron crust. The internal geochemical differentiation originated by the lateritic evolution shows that Si was retained mainly in the intermediate and bottom parts as clay minerals and in the upper levels (kaolinitic level, phosphatic level and iron crust) as supergene quartz. P is distributed in the whole profile: apatite in the transitional level, wavellite in the transitional and kaolinitic levels and minerals of the crandallite group in the phosphatic level and iron crust. The occurrence of crandallite minerals, has determined Ca and Sr immobilization in the upper parts of the profile.

INTRODUÇÃO

Na região nordeste do Pará e noroeste do Maranhão há exemplos diversificados de fosfatos de alumínio, relacionados a perfis lateríticos, que encontram-se concentrados em um horizonte situado abaixo da crosta ferruginosa, também portadora de fosfatos. Estes perfis são produtos da primeira fase de laterização ocorrida na Amazônia, provavelmente no Eoceno-Oligoceno e ocorrem na forma de platôs sustentados pelas crostas com extensões de até 5km (Costa, 1991).

Um destes exemplos é a ilha de Itacupim, objeto deste trabalho, localizada na zona costeira do nordeste do Pará, próxima à desembocadura do rio Gurupi (Figura 1). A ilha apresenta cerca de 4 km² de área; constitui uma elevação de topo plano, alongada na direção N-S, com 51m de altitude máxima.

O objetivo da pesquisa proposta é a caracterização mineralógica e micromorfológica de amostras representativas do perfil de alteração, coletadas em diversos pontos da ilha, visando contribuir ao entendimento da dinâmica do P nos perfis lateríticos da região.

MÉTODO

Para o estudo, foram utilizadas difratometria de raios-X (DRX), análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/TG), microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para determinação da mineralogia, composição química qualitativa, identificação das feições micromorfológicas e das relações crono-espaciais entre os constituintes.

RESULTADOS OBTIDOS SOBRE O PERFIL DE ITACUPIM

O perfil estudado apresenta cinco horizontes: rocha-mãe (ultramáficas alcalinas apatíticas), horizonte de transição, horizonte de caolinita, horizonte fosfático e crosta ferruginosa (Figura 2). Os horizontes de transição e caolinítico são predominantemente isalteríticos, embora apresentem porções aloteríticas. Os dois níveis superiores (horizonte fosfático e crosta ferruginosa) são aloteríticos e apresentam feições pedológicas nodulares e de encouraçamento.

O perfil apresenta diferenciação mineralógica, morfológica e geoquímica vertical. Em relação aos silicatos, nas partes basais (horizonte de transição), ocorre principalmente argilomineral 2:1 e, nas partes intermediárias (horizonte caolinítico), caolinita, o que reflete grau crescente de lixiviação do Si. Entre os fosfatos, a wavellita predomina nas porções inferiores (horizonte de transição) e a solução sólida crandallita-goyazita nas partes superiores (zona fosfática e crosta ferruginosa). Nas porções intermediárias (zona de caolinita) ocorrem estes dois fosfatos. Já os óxi-hidróxidos de Fe, que ocorrem em todos os horizontes, devido a intensa lixiviação que atingiu o perfil, concentram-se principalmente na crosta ferruginosa.

CONCLUSÕES

A seqüência de materiais mostra a fixação dos elementos menos móveis (Fe e Al) em todo o perfil. O Si foi retido principalmente nas porções intermediárias e inferiores como argilominerais e nas porções superiores (horizonte caolinítico, fosfático e crosta) como quartzo supérgeno. O P é distribuído em todo o perfil, com uma diferenciação na fase mineral (da base para o topo: apatita, wavellita e mineral do grupo da crandallita), que condicionou uma retenção do Ca e Sr nas partes superiores do perfil, o que não é ainda facilmente explicado.

O trabalho está ainda se desenvolvendo, com detalhamento da amostragem dos horizontes caolinítico e fosfático e dos estudos geoquímicos global e de microescala.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho está sendo realizado com o apoio financeiro da FAPESP (proc. 02/1437-9 e 01/13992-4). Os autores agradecem ainda ao apoio do geólogo Henrique Diniz nos trabalhos de campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M.L. 1980. Geologia, mineralogia, geoquímica e gênese dos fosfatos de Jandiá, Cansa-Perna e Itacupim no Pará e Pirocaua e Trauíra no Maranhão. Belém, UFPA Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas, 164p. Dissertação de mestrado.

COSTA, M.L. & SÁ, J.H.S. 1980. Os fosfatos lateríticos da Amazônia oriental: geologia, mineralogia, geoquímica e correlação com as bauxitas da Amazônia. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 31. Anais. Camboriú, SBG, 3:1459-1472.

COSTA, M.L.; COSTA, W.A.M. & SCHWAB, R.G. 1980. Mineralogia das ocorrências de fosfatos lateríticos do Pará e Maranhão (Brasil). *Congresso Brasileiro de Geologia*, 31. Anais. Camboriú, SBG, 4:1982-1996.

COSTA, M.L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Rev. Bras. Geoc.*, 30(2):146-160.

DELVIGNE, J.E. 1998. *Atlas of Micromorfology of Mineral Alteration and Weathering*. v3. The Canadian Mineralogist, special publication, 494p.

OLIVEIRA, N.P. & SCHWAB, R.G. 1980. Itacupim: Um exemplo da influência do fósforo sobre o desenvolvimento de perfis lateríticos. ***Congresso Brasileiro de Geologia*, 31. Anais. Camboriú, SBG,** 1:185-196.

SCHWAB, R.G.; HEROLD, H.; COSTA, M.L. & OLIVEIRA, N.P. 1989. The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. In: BALASUBRAMANIAN, K.S. & EVANGELOV, V.P. (ed.). *Weathering: its products and deposits*. Theophrastus, Ed. Athens, 2:369-386.

TOLEDO, M.C.M. 2000. O grupo da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). *Geochim. Brasil.*, 14(1): 71-95.

TOLEDO, M.C.M.; FERRARI, V.C.; ALCOVER NETO, A.; FONTAN, F.; MARTIN, F.; SANTOS, C.N. & CARVALHO, E.M.S. 2002. Fosfatos aluminosos com ferro do grupo da crandallita nas coberturas lateríticas de Catalão I, Juquiá e Tapira, Brasil, e Chiriguelo, Paraguai. *Rev. Bras. Geoc.*, 32(4):389-402.

VIEILLARD, P.; TARDY, Y. & NAHON, D. 1979. Stability fields and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argilaceous phosphatic sediments. *Am. Mineral.*, 64:626-634.

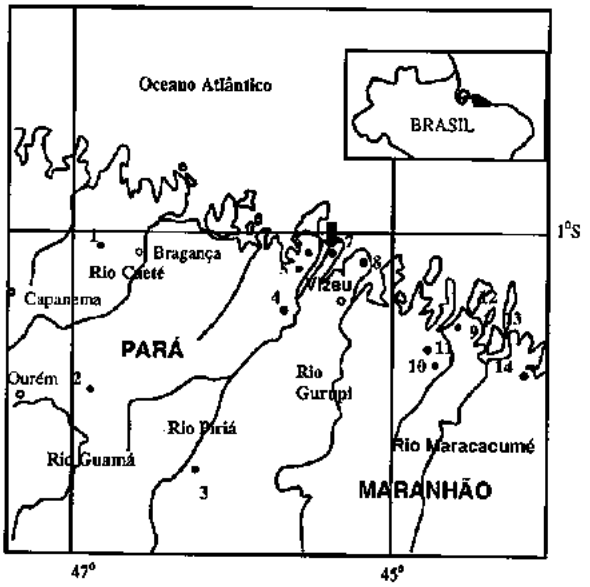
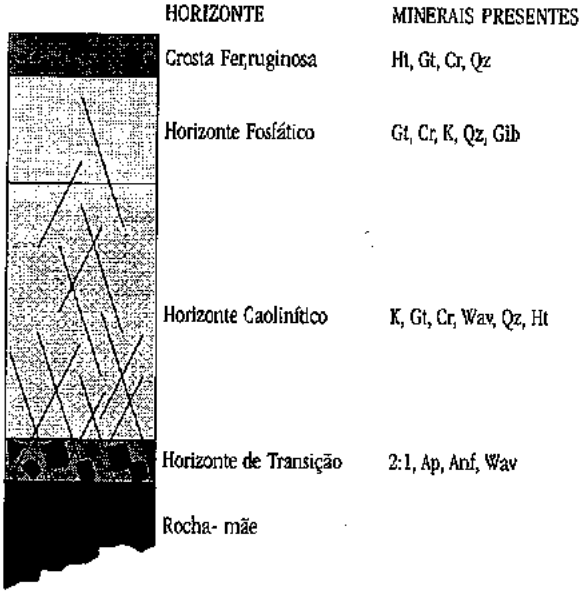


Figura 1. Distribuição das ocorrências de fosfatos de alumínio lateríticos e não lateríticos no Pará e Maranhão (modificado de Costa *et al.* 1980).



Ap: apatita, Anf: anfibólio, Cr: crandallita, Gt: goetbita, Ht: hematita, K: caolinita, Qz: quartzo, Wa: wavellita, 2:1: argilomineral do tipo 2:.

Figura 2. Perfil esquemático da ilha de Itacupim, com todos os horizontes e principais minerais presentes.

INTEMPERISMO TROPICAL EM FACHADAS AZULEJADAS DE PRÉDIOS HISTÓRICOS DE BELÉM DO PARÁ

Sanjad, T.A.B.C.[1,2]; Costa, L.M.[1,3] & Paiva, R.S.[4]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GG/UFPA); [2]Bolsista PG/ CAPES. thaisabcs@uol.com.br; thais@ufpa.br
[3]Pesquisador Bolsista CNPq. mlc@ufpa.br; [4]Prof. Dr. Departamento de Biologia (UFPA). rpaiva@ufpa.br

ABSTRACT

The tropical weathering action over tiles of historical construction in Belém, is the objective of this paper that describe the main alterations that occur on several external wall tiles buildings of Belém. The knowledge of this pathologies and the transformation processes in the tiles compósition can help to find the better way to save this culture heritage.

INTRODUÇÃO

O azulejo do século XIX e início do XX é um ladrilho vidrado usado para revestir paredes, podendo ou não apresentar desenhos ou relevos, com algumas imperfeições: bolhas de ar, manchas claras e escuras, lascamento e craquelê.

Sanjad (2002), verificou que os azulejos apresentam alta porosidade e baixa densidade, salvo os azulejos feitos com uma argila purificada, que são mais resistentes, tendo baixa porosidade e alta densidade. Os fabricados com uma matéria-prima com uma diversidade de componentes como sílica, alumina, ferro, cálcio e magnésio, possuem uma grande variedade de fases cristalinas, como: quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), gehlenita ($Ca_2Al(Si,Al)_2O_7$), anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), wollastonita ($CaSiO_3$) e diopsídio ($CaMgSi_2O_6$). Já os feitos com argila livre de impurezas, basicamente o argilomineral e quartzo, resultaram num produto refratário, cuja adição de fundentes como, por exemplo, o carbonato, era em pequenas proporções. Para esta situação, as fases cristalinas mais comuns são quartzo (SiO_2), mulita ($Al_6Si_2O_{13}$), cristobalita (SiO_2) e anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). A presença de calcita ($CaCO_3$) proveniente da argamassa de cal usada no assentamento é constante em azulejos do século XIX, salvo os casos em que o biscoito apresenta uma baixíssima porosidade.

O presente trabalho mostra as alterações sofridas pelos azulejos de fachada (Figura 1) e o processo que levou ao surgimento das mesmas.

ALTERAÇÕES MAIS FREQÜENTES ENCONTRADAS NOS AZULEJOS

As principais alterações atuais causadas pela ação intempérica observadas nos azulejos de Belém são: fissuras e desprendimento das peças, perda das camadas vitrificadas com subseqüente enegrecimento e desagregação do biscoito, além de manchas escuras localizadas entre o vidrado incolor e a camada seguinte (pintura opaca ou o biscoito).

Intemperismo físico

As causas dos principais processos físicos que atuam no azulejo são: as variações de temperatura do clima tropical de Belém, a cristalização de sais solúveis e a ação mecânica de raízes de plantas. A variação de temperatura na superfície de azulejos, como já foi verificado por Sanjad (2002), chegou a 20°C ao dia em uma determinada edificação, podendo ainda atingir níveis mais elevados. Esta variação pode influenciar no descolamento da camada vitrificada e no desprendimento do azulejo da alvenaria.

Os sais existentes nos azulejos tendem a tornar mais crítico ainda o conteúdo de água no interior da alvenaria porque a evaporação é dificultada em função da face vitrificada do azulejo. Mesmo assim, a água existente no interior do azulejo consegue se dirigir para a superfície através das fendas do craquelê, fazendo com que a cristalização ocorra sob o vidrado, a ponto de desagregar o biscoito e causar a perda da camada vitrificada (Sanjad, 2002; Frabbri & Guidotti, 1993).

Intemperismo químico

A elevada umidade e calor que o clima tropical de Belém apresenta, torna os processos do intemperismo químico mais ativos nos azulejos, principalmente pelo desenvolvimento de agentes biológicos nas fachadas que por sua vez produzem ácidos que também atuam na dissolução dos minerais. Análises feitas em uma amostra de azulejo de fachada demonstraram algumas alterações na composição deste material em decorrência do intemperismo químico. A composição mineralógica de uma amostra deste azulejo ainda com o vidrado indicava a presença de quartzo, calcita, anortita, hematita e mulita. Na mesma fachada foi coletada uma outra amostra bastante degradada, sem a camada vitrificada e com o biscoito pulverulento. Análises de difração de raios-X demonstraram a ausência de hematita e mulita nesta amostra e a presença de traços de outras duas fases: goethita e caulinita (Sanjad 2002).

Intemperismo biológico

Este provavelmente seja o mais comum e mais danoso tipo de intemperismo existente nos azulejos de Belém, principalmente pelas características do clima da cidade. A partir de análises em algumas amostras de azulejos de fachadas de edificações de Belém, foi possível identificar, ao nível de gênero, algas pertencentes às divisões *Cyanophyta* (*Cianofíceas*) e

Bacillariophyta (*Diatomáceas*). O desenvolvimento destas algas ocorre apenas em um grupo de azulejos produzidos durante o século XIX e início do XX, devido às condições do substrato azulejar corresponderem positivamente aos principais fatores que condicionam a sobrevivência destas algas, como: intensidade de luz e umidade.

Caneva *et al.* (1991), explica que em substratos inorgânicos, como é o caso do azulejo, o ataque biológico provocado por bactérias resume-se a uma ação química, onde os principais danos são crostas negras e pulverização do material, podendo ainda modificar até a estrutura de alguns minerais bastante comuns na parte cerâmica dos azulejos, entre eles hematita, calcita e alguns silicatos. Como exemplo, o ataque da calcita ($CaCO_3$) por bactérias (como é o caso do *Thiobacillus*), que sintetizam ácido sulfúrico e transformam o carbonato em sulfato de cálcio.

Os microorganismos adentram no material através das fendas do craquelê que atravessam toda a seção transversal do vitrificado, alcançando o biscoito, alojando-se, assim, sob o vidrado transparente do azulejo (ver figura 1).

Análises feitas por Oliveira *et al.* (2001) em alguns azulejos do século XIX de fachadas de edificações em Belém com vidrado opaco (esmalte estanífero) e de espessura muito maior que o vidrado incolor, identificaram a presença de algas (*Chroococcus sp, Lingbia sp, Navícula sp*) na fenda do craquelê e nas fissuras existentes que atravessam transversalmente o azulejo, e não sob o vidrado opaco, pois este não favorece a entrada de luz com a mesma intensidade do vidrado incolor. Em uma outra amostra de azulejo português do século XIX de vidrado opaco, porém de espessura menor que o vidrado estanífero, existia algas sob e sobre o vidrado da divisão *Bacillariophyta* (*Diatomáceas*), as quais não foram encontradas nas demais amostras analisadas. Existem, ainda, casos em que a amostra analisada possuía pintura sobre o esmalte estanífero e esta era coberta ainda com um vidrado incolor. Este azulejo alemão do século XIX e início do XX apresentou algas (gênero *Chroococcus sp*) entre o vidrado incolor e o esmalte estanífero.

CONCLUSÕES

Todos os tipos de intemperismo aqui comentados podem agir combinados entre si, provocando sérias conseqüências. A solução mais adequada a ser tomada para o tratamento do azulejo deve partir do entendimento da real origem do problema, ou seja, do fator principal que condicionou o surgimento de uma combinação de fatores secundários de degradação, mesmo que este seja um defeito de fabricação, como é o caso do craquelê que favorece a entrada de microorganismos no azulejo.

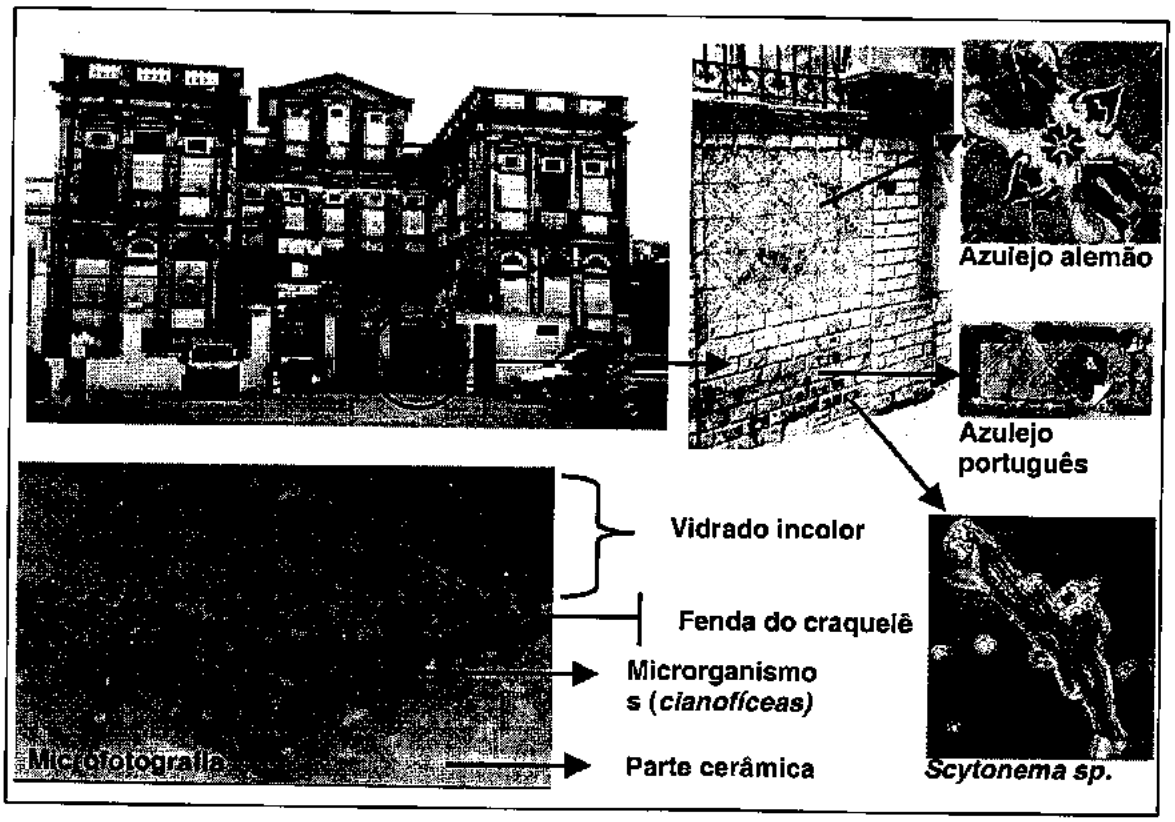


Figura 1. Fachada do Palacete Pinho, detalhe de parte da fachada, padrões de azulejos, microfotografia de seção transversal e microrganismo identificado. Pode se observar as manchas escuras causadas pelo intemperismo tropical nos azulejos e a fenda do craquelê que permite a entrada dos microrganismos.

A degradação é um processo natural, visto que se trata da adequação do material ao meio em que foi colocado. Os azulejos antigos encontrados em Belém apresentam uma boa resistência ao intemperismo, apesar das diversas alterações observadas, principalmente ao serem comparados com materiais mais recentes, pois já estão expostos há mais de um século.

O comprometimento para a permanência da azulejaria de fachada no Brasil é um importante fator a ser contemplado pelas diversas ciências, que apesar de não ser unicamente responsável pela preservação do azulejo, pode devolver a este objeto, há muito desvalorizado perante a degradação provocada pelo intemperismo tropical ao longo dos anos, a condição que o levou a ser tido como obra de arte, através da busca de soluções que retardem as ações do intemperismo tropical, pois estas jamais deixarão de existir.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANEVA, G.; NUGARI, M.P. & SALVADORI, O. 1991. *Biology in the Conservation of Works of Art. Roma*, International Center for the Study of the Preservation and the Restoration of Cultural Property, 182p.

FABBRI, B. & GUIDOTTI, C.R. (1993) Il restauro della ceramica. Firenze, Nardini, 212p.

OLIVEIRA, M.M.; SANJAD, T.A.B.C.; BASTOS, C.J.P. 2001. Biological degradation of glazed ceramic tiles. In: *Historical Construction 2001, Possibilities of numerical and experimental techniques*.Proceedings of the 3rd International Seminar. Guimarães, University of Minho:337-341.

SANJAD, T.A.B.C. 2002. *Patologias e conservação de azulejos: um estudo tecnológico de conservação e restauração de azulejos dos séculos XVI, XVII e XIX, encontrados nas cidades de Belém e Salvador*. Salvador, Universidade Federal da Bahia/Faculdade de Arquitetura, 206p. Dissertação de mestrado.

ASPECTOS GRANULOMÉTRICOS, MINERALÓGICOS E QUÍMICOS DE AREIAS DE PRAIA (BARRA EM PONTAL) DO RIO ACRE E SUA RELAÇÃO COM A FERTILIDADE

Viana, E.C.A.[1,3]; Costa, M.L.[1,2]; Oliveira, M.S.[1,4]; Costa, A.M.[1,4] & Angélica, R.S.[1]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA). erica@ufpa.br; [2]Pesquisador-Bolsista do CNPq. mlc@ufpa.br
[3]Bolsista de Mestrado/CAPES; [4]Bolsista de IC/CNPq

ABSTRACT

The Acre river is a tributary of Purus river and its main course cross cut the State of Acre. During the dry season the Acre river forms several beaches (point bars) which are cultivated for the beans (*Vigna unguiculata (L) Walp*), maize (*Zea- Mays*) and watermelon (*Citrullus Lanatus*) by the riverine inhabitants. The sediments are dominated by silt fraction, with unimodal grain distribution. The mineral grains are angulous to sub-angulous and constituted mainly of quartz, followed by smectite, illite, kaolinite and feldspars. The average chemicall composition presents high values of SiO_2, followed by Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, NaO, CaO and MgO, compatible with identified mineralogy. The analyses of fertility showed that these sediments are equivalents to eutrophic cambisols. Adltionally these data indicated that the sediments are appropriate for agriculture purpose.

INTRODUÇÃO

O estado do Acre está localizado na porção sudoeste da região amazônica, ocupando 3,16% da sua área (Figura 1). É atravessado por dois sistemas de drenagem: os rios Juruá e Purus. Durante a estiagem, várias praias (barras em pontal) são formadas nas concavidades dos meandros e também ao longo de estirões. Um exemplo disto é dado pelo rio Acre, afluente do rio Purus e que tem grande importância histórica para a região. O rio Acre é navegável regularmente rio acima até a cidade de Porto Acre e, na época das cheias, é navegável até Rio Branco, outrora até Xapuri. A população ribeirinha do rio Acre é de cerca de 17.000 habitantes (SEHA, 2000).

Em suas margens, como ocorrem com os principais rios daquele estado, as praias são utilizadas intensamente para agricultura de subsistência de pequeno ciclo (feijão (*Vigna unguiculata (L) Walp*), milho (*Zea- Mays*) e melancia (*Citrullus Lanatus*) (Figura 2). Com o objetivo de entender esta fertilidade, foi desenvolvido o presente trabalho, do qual os resultados serão apresentados mais adiante.

GEOLOGIA REGIONAL

A geologia do estado do Acre está representada pela Formação Solimões, que ocupa mais de 80% de sua extensão territorial (SEHA, 2000). É formada principalmente por argilitos com matéria orgânica carbonizada (Radambrasil, 1976), nesses sedimentos ocorrem ainda pirita e vários fragmentos fósseis de vertebrados e invertebrados. Restritamente encontram-se siltitos, calcários argilosos, arenitos ferruginizados e conglomerados polimíticos (Radambrasil, 1976). A formação Solimões foi depositada durante a orogenia "Quechua" que formou a cordilheira andina. Sua litofácies sugere mega leques aluviais formando nesses ambientes grandes lagos e pântanos e

ocorrência de uma fauna rica em vertebrados (Latrubesse *et. al.*, 1994; Bergqvist *et. al.*, 1998). De acordo com esses autores, a idade dos sedimentos pode ser correlacionada à da fauna mamífera Juayqueriense-montehermnosense do Mioceno superior-Plioceno. Sobre a Formação Solimões está sendo depositada sedimentação holocênica. Ao longo do contato erosivo entre as duas unidades, depositaram-se fragmentos de ossos fósseis, formando o conglomerado basal (Costa, 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas e analisadas 10 amostras de areias de praias do rio Acre desde Assis Brasil até Porto Acre, representando ao momento da amostragem, o substrato de cultivares como feijão (*Vigna unguiculata (L) Walp)*, milho (*Zea mays)* e melancia (*Citrullus lanatus)*, onde foram feitas:

- Análises granulométricas e morfologia dos grãos;
- Separação de minerais pesados com bromofórmio;
- Difração de raios-x em amostra total, na fração argila e em minerais pesados;
- Identificação e descrição de minerais pesados em lâmina delgada;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de minerais pesados;
- Análise química em amostra total: SiO_2 e PF por gravimetria, Al_2O_3 por complexiometria (EDTA), Fe_{total}, TiO_2 e P_2O_5 por colorimetria e K_2O, NaO, Cao, MgO, MnO, Pb, Cu, Co, Ni, e Zn por espectrometria de absorção atômica.
- Análise de fertilidade.

RESULTADOS

Freqüência e Morfologia dos Grãos

Os sedimentos analisados são finos, variando de areia fina a silte e mostram uma distribuição unimodal (Figura 3). Os grãos variam de angulosos a sub-angulosos e são sub- esféricos.

Composição Mineralógica

Os sedimentos de praias do rio Acre são constituídos em ordem decrescente de abundância de quartzo, feldspatos, esmectitas, illitas e caulinitas (Figura 4). Pirita, muscovita e biotita são os minerais acessórios.

Dentre os minerais pesados opacos, os principais representantes são a hematita e ilmenita e entre os não-opacos cianita, andalusita, epidoto, sillimanita, turmalina, granada e rutilo (Oliveira *et al.*, 2003).

Composição Química

Os sedimentos de praia são compostos principalmente por SiO_2 (~ 81.64%), além de Al_2O_3 (~6.85%), Fe_2O_3 (~2.11%), K_2O (~1.02%), NaO (~0.43%), Cao (~0.28%) e MgO (~0.4%) (Tabela 1). O alto teor de SiO_2 corresponde à abundância de quartzo que aliado aos teores de Al_2O_3, relativamente elevados para sedimentos praianos, correspondem à esmectita e caulinita. Os valores de MgO referem-se à presença de esmectitas e biotitas, enquanto K_2O, NaO, CaO aos feldspatos e illita. Os teores de P_2O_5 e MnO estão abaixo dos níveis crustais. Estes dados são compatíveis àqueles encontrados por Costa *et al.* (2003) em outros sedimentos de praias de rios do Acre.

Fertilidade

As análises de fertilidade apresentadas na Tabela 2, quando são transformadas nos índices de Silva (1991), mostram que os sedimentos praianos se equivalem a cambissolos eutróficos.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O rio Acre, assim como os principais rios que cortam o Estado do Acre, formam durante a estiagem muitas praias (barras em pontal), que são utilizadas para agricultura de subsistência de pequeno ciclo. Os ribeirinhos cultivam principalmente feijão (*Vigna unguiculata (L) Walp)*, milho (*Zea-mays)* e melancia (*Citrullus lanatus)*. Essas praias, onde predomina a granulometria síltica, mostram composição química compatível com a assembléia mineralógica identificada. Esta assembléia indica uma evolução imatura e sua área-fonte localizada próxima aos Andes onde prevalece um clima temperado.

As análises de fertilidade confirmam o caráter fértil dessas praias mesmo sem matéria orgânica. Esta fertilidade resulta de um conjunto de fatores associados, tais como a presença de argilo-minerais 2:1, que fornecem macronutrientes e micronutrientes para as plantas, o baixo teor de Al disponível (~0,1Cmol$_c$/Kg) e a textura fina desses sedimentos que facilita a penetração das raízes das plantas, auxiliando-as na fixação e na busca de nutrientes.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro (Projeto Selenmeras- Proc. 476.874-1), bem como ao FUNTAC- Acre pelo apoio logístico e ao Museu Paraense Emílio Goeldi pelo apoio analítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERGQVIST, L.P.; RIBEIRO, A.M. & BOCQUENTIN- VILLANUEVA, J. 1998. Primatas, roedores e litoternas do Mio- plioceno da Amazônia Sul-Ocidental (Formação Solimões, Bacia do Acre), Brasil. *Geol. Colombiana*, 23: 19-29.

COSTA, M.L. 2002. Mineralização de fragmentos de tecidos ósseos fósseis de sedimentos da bacia do Acre. *Contribuições à geologia da Amazônia*. SBG. 3:301-318.

COSTA, M. L.; VIANA, E.C.A.; MARTINS, M.M.; REGO, J.A.; & ANGÉLICA, R.S. & MIRANDA, M.C. 2003. Point bar sediments (sand beaches) from the State of Acre and their use for subsistence agriculture: grain size, mineralogical and chemical parameters. *Latinamerican Congress of Sedimentology*,3. Belém-PA.

EIRAS, J.E; BECKER, C.R.; SOUZA, E.M.; GONZAGA, F.G.; SILVA, J.G.F.; DANIEL, L.M.F; MATSUDA, N.S. & FEIJÓ, F.J. 1994. Bacia do Solimões. *Bol. Geoc. Petrobrás*, 8(1): 17-45.

LATRUBESSE, E.M.; RANCY, A.; RAMONELL, C. & SOUZA FILHO, J.P. 1994. A Formação Solimões; uma formação do Mio-Plioceno da Amazônia sul

ocidental. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 4. Anais. Belém, *204-205.*

OLIVEIRA, M.S.; COSTA, M.L.; ALMEIDA, H.D.F. & VIANA, E.C.A. 2003. Minerais pesados e prováveis rochas- fonte dos sedimentos praianos do rio Acre. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 9. Belém. Submetido.

SEHA- Secretaria Executiva de Hidrovias e Aerovias do Estado do Acre. *Banco de Dados Institucional.* Rio Branco, 2000.

SILVA, S.B. 1991. Análise Química de Solos. *FCAP. Informe Didático, 11.* Belém.

Tabela 1. Composição química média (N= 10) dos sedimentos de praia.

Área	%									
Rio Acre	SiO_2	Al_2O_3	Fe T.	TiO_2	P_2O_5	K_2O	NaO	CaO	MgO	MnO	P.F
	81.64	6.85	2.11	0.65	0.07	1.02	0.43	0.28	0.4	0.03	2.7

Tabela 2. Parâmetros químicos médios (N= 10) de fertilidade.

	P	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Na^+	K^+	Acidez Pot.	C.org.	M.O
Área	ppm	Cmolc/Kg						%	
Rio Acre	49	6,69	2,93	0,1	0,46	0,32	0.61	0,25	0,43

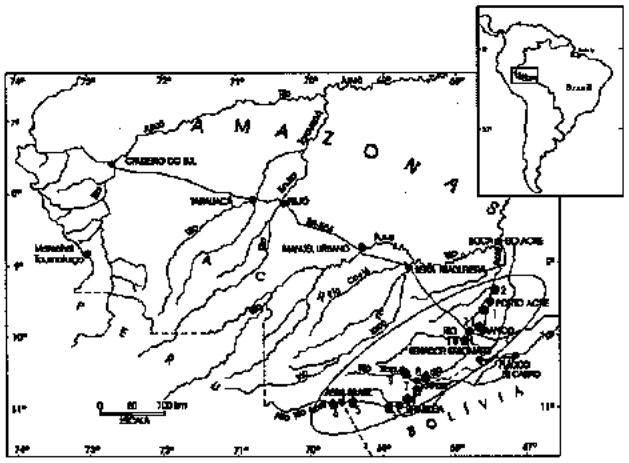


Figura 1. Localização do Estado do Acre e locais de amostragem no rio Acre



Figura 2. Cultivo de feijão em praias (barras em pontal) do rio Acre.

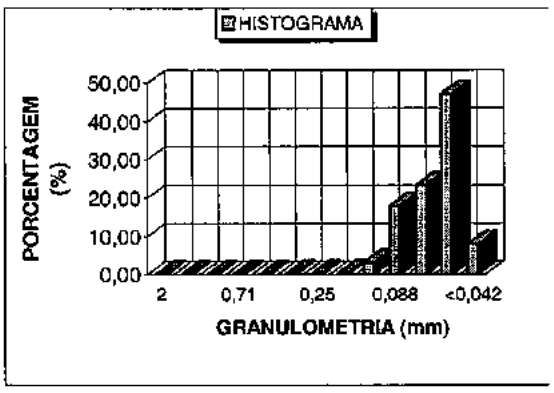


Figura 3. Distribuição unimodal dos sedimentos de praias de Porto Acre no rio Acre.

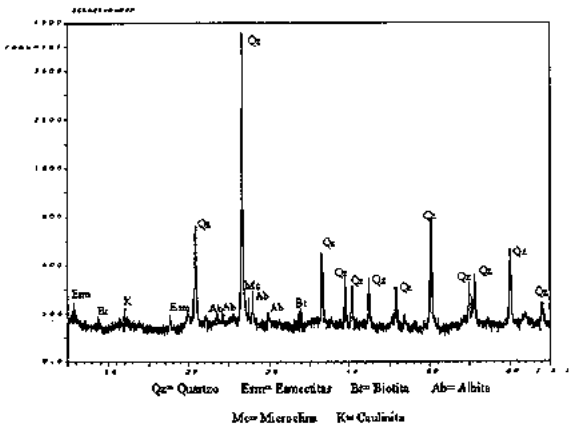


Figura 4. Difratograma de raios-x dos sedimentos de praias do rio Acre mostrando os principais minerais constituintes.

GEOQUÍMICA DE SOLOS COM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA (ANTROPOGÊNICA) DE CAXIUANÃ

Rodrigues, T.E.[1]; Kern, D.C.[2]; Costa, J.A.[2]; Costa, M.L.[3] & Frazão, E.J.L[2]

[1]Embrapa Amazônia Oriental. Belém-PA. tarcisio@embrapa.cpatu.com.br; [2]Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia do Museu Goeldi. kern@museu-goeldi.br; [3]Centro de Geociências (UFPA). mlc@ufpa.br

ABSTRACT

The TPA's of Caxiuanã's – region were formated on soils developed from originary materials coming from cretáceos sediments belong to Alter do Chão formation. They are antropogenic superficial horizont' soils having parts of pottery, richs in organic materials as Ca, Mg and P and weak elements as Mn and Zn. The TPA's formation process changed the fundamentals properties of soils, transforming the superficials horizons from moderated to antropogenics, and the subsupercials horizons form latossolic B to textural B.

INTRODUÇÃO

A região da Floresta Nacional de Caxiuanã, está localizada em terras dos municípios de Melgaço e de Portel (PA), na margem esquerda da baía de Caxiuanã, de água doce, entre as coordenadas geográficas aproximadas de 01°54' de latitude sul e de 51°46' e 51°59' de longitude a W.Gr., com uma superfície aproximada de 1.740 km². Está situada no compartimento morfotectônico Gurupá da calha do rio Amazonas (Bemerguy, 1998). O relevo é caracterizado por interflúvios tabulares extensos, baixos, com cotas inferiores a 50m, que constituem o divisor dos sistemas de drenagem da área. Esses terrenos desenvolveram-se sobre rochas sedimentares da Formação Alter do Chão, pertence ao Período Cretáceo.

As Terras Pretas Arqueológicas (Antropogênicas) estão dispersas na região Amazônica, principalmente, ao longo dos rios e igarapés, onde elas geralmente ocupam as partes mais altas da paisagem. São solos com o horizonte superficial escuros ricos em elementos químicos, contendo material arqueológico (artefatos cerâmicos), com altos conteúdos de Ca, Mg, P e C, em relação aos solos adjacentes. O trabalho tem por objetivo avaliar a influência geopedoquímica na formação dos solos TPA na Flona-Caxiuanã.

GEOQUÍMICA (PEDOQUÍMICA)

As Terras Pretas Arqueológicas foram formadas em diferentes classes de solos desenvolvidos de materiais originários de natureza litológica diversas. Na região da Flona-Caxiuanã, as TPA's formaram-se, principalmente, sobre Latossolos Amarelos, que representam a classe mais importante com textura variando de média a muito argilosa, desenvolvidos de sedimentos lateríticos maturos e imaturos de natureza caulinítica da Formação Alter do Chão (Costa *et al.*, 1999). Estão dispostos diretamente sobre crostas ferruginosas, se erodidas, sobre um horizonte mosqueados e, ainda mesmo sobre um horizonte caulinítico, a partir dos quais, desenvolveram os solos durante o processo de pedogênese.

As TPA's são formadas em solos que sofreram ação antrópica de ocupação humana de povos pré-colombianos (Kern, 1996; Kern & Costa, 1997), em áreas de terra firme nas proximidades de cursos d'água. São os solos que apresentam horizontes superficiais de coloração escura (preta) resultante do processo de adição de matéria orgânica, com presença de material arqueológico, devido ao processo de antropogenização dos solos. O processo de antropogenização dos horizontes superficiais desses solos distróficos por causa do desenvolvimento das "Terras Pretas" produzem a eutrofização desses horizontes. Algumas vezes o processo de eutrofização ocorre em todo o perfil pelo movimento do Ca e Mg, diminuindo ou eliminando a ação do alumínio (Tabelas 1 e 2).

Os conteúdos de Ca, Mg, P, Mn, Zn e C orgânico, aumentam consideravelmente nos horizontes superficiais das TPA's, diminuindo acentuadamente nos horizontes subsuperficiais (Tabela 1 e 2). Existe uma variação bastante significativa dos conteúdos de Ca, Mg, P, Mn, Zn e C, dentro e entre os sítios de TPA, que pode ser atribuído à riqueza mineral do material orgânico ou quantidade adicionada durante a permanência da população no sítio por um período mais longo (Tabela 2). Nos solos que não apresentam horizonte A antropogênico os conteúdos de Ca, Mg, P, Mn, Zn e C orgânico são muito baixos em relação aos solos TPA (Kern, 1996; Costa, 2002).

As propriedades fundamentais dos solos, formadas por meio da pedogênese foram alteradas qualitativas e quantitativamente, pela adição de matéria orgânica, ocasionando a formação de um novo solo com características diferentes do original, denominado de metapedogênese (Vaalon & Yaron, 1966). O processo biogeoquímico que atua na formação do horizonte A antropogênico resultou em processos de melanização pelo escurecimento dos horizontes superficiais com matéria orgânica; enriquecimento em elementos químicos e orgânicos e alterações nas propriedades fundamentais do solo pela transformação do horizonte B latossólico (Latossolo) para B textural (Argissolo) (metapedogênese) pela perda acentuada de conteúdo da fração argila dos horizontes superficiais (Tabela 1). Além da entrofização dos horizontes superficiais. A estabilidade da matéria orgânica nas TPA's pode está relacionada à formação de complexos organo-minerais, no humato de cálcio.

CONCLUSÕES

Com base nos dados dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

O processo de formação das TPA's alterou as propriedades dos solos, transformando os horizontes superficiais de A moderado para A antropogênico e os horizontes subsuperficiais de B latossólico para B textural.

As TPA's apresentam conteúdos de Ca, Mg, P, Mn e Zn mais elevados do que nos Latossolos Amarelos predominantes na área.

BIBLIOGRAFIA

BEMERGUY, R.L. 1998. Morfotectônica e evolução paleográfica da região da calha do rio Amazonas. Belém, UFPA/Centro de Geociências, 197p. Tese de doutorado.

COSTA, M.L.; KERN, D.C.; BEHLING, H. Von. & BORGES, M.S. 1999. Geologia e Solos. In: LISBOA, P.L.B. 1999. *Caxiuanã: Populações tradicionais, meio físico & diversidade biológica*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p.179-205.

COSTA, J.A. 2002. *Caracterização e Classificação dos solos e dos ambientes da Estação Científica Ferreira Penna, Caxiuanã, Melgaço, Pará*. Belém, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, 56p. Dissertação de mestrado.

KERN, D.C. 1996. *Geoquímica e pedogeoquímica em sítios arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel, PA)*. Belém, Universidade Federal do Pará, 119p. Tese de doutorado.

YAALON, D.H. & YARON, B. 1996. Fromework from man-made soil changes outline of metapedogenesis. *Soil Science*, 102 (4): 272-278.

Tabela 1. Caracterização físicas e químicas gerais de solos TPA.

Horiz.	Prof. cm	g kg^{-1} de solo				cmol$_c$ kg^{-1} de solo				g kg^{-1} de solo		mg kg^{-1} de solo
		Areia		silte	Argila							
		Total	Fina		Total	Ca^{++}	Mg^{++}	Al^{+++}	H^{+}	C	Fe_2O_3	P
Sítio Manduquinha Perfil 1 TPA												
A_1	0-4	370	100	250	280	9,3	2,8	0	3,6	40,9	29,0	1.001
A_2	4-10	370	80	220	330	4,8	1,4	0,1	8,9	30,6	33,0	1.175
A_3	10-20	300	70	170	460	1,7	0,6	1,0	9,8	23,1	37,9	479
AB	20-30	220	50	110	620	0,3	0,3	1,7	6,1	15,0	38,3	572
BA	30-45	160	50	100	690	0,5	0,2	1,8	5,1	9,1	44,8	433
B_1	45-73	110	40	70	780	0,0	0,2	1,8	2,7	6,1	45,0	351
B_2	73-93	100	60	100	740	0,0	0,1	1,7	5,8	3,6	44,6	354
B_3	93-150	130	40	110	720	0,5	0,6	1,1	1,9	6,2	45,5	350
Sítio Manduquinha Perfil 2 TPA												
A_1	0-7	560	50	260	130	10,2	2,6	0	7,2	40,4	22,6	1.250
A_2	7-21	460	80	260	200	5,6	1,2	0,2	12,7	35,2	26,0	559
AB	21-41	470	90	230	210	2,2	0,5	1,1	8,5	10,2	20,4	435
BA	41-66	330	80	210	380	1,2	0,5	2,3	4,3	7,4	40,6	137
B	66-147	190	40	210	560	1,2	0,4	2,2	2,9	3,3	40,8	152
Sítio Mina II Perfil 1 TPA												
A_1	0-9	550	80	300	70	10,7	1,4	0	5,7	29,4	13,6	835
A_2	9-18	460	100	300	80	14,5	0,5	0	5,7	-	15,4	827
A_3	18-25	500	100	280	120	13,1	0,2	0	4,5	16,4	15,8	882
AB	25-42	430	60	410	100	9,2	0,1	0	3,6	-	16,4	110
BA	42-59	320	90	410	180	7,0	0	0	1,8	-	16,5	243
B	59-88	240	70	480	210	7,1	0,1	0	2,4	2,3	26,1	88
Sítio Ponta Alegre Perfil 1 TPA												
A_1	0-6	340	80	370	210	15,6	2,6	--	2,1	29,7	21,7	2.201
A_2	6-28	270	90	200	260	9,7	1,9	--	3,6	20,0	27,6	2.090
AB	28-38	260	10	270	270	8,0	1,4	--	3,6	13,5	27,2	1.715
BA	38-65	170	50	50	500	3,8	0,7	--	2,4	7,5	35,4	1.100
B	65-147	160	60	410	410	3,3	0,5	--	2,1	2,3	41,2	485
Sítio Mina II Perfil 2 TPA												
A_1	0-15	420	80	360	140	17,7	1,10	0,55	--	35,4	--	527
A_2	15-28	360	90	410	140	14,7	1,10	0,55	--	23,3	--	182
AB	28-39	300	100	460	140	13,6	0,35	0,20	--	15,6	--	682
BA	39-50	250	80	490	180	11,7	0,25	0,05	--	3,5	--	402
Btf_1	50-69	120	60	520	300	13,2	0,55	0,25	--	3,5	--	102
Btf_2	69-90	100	50	510	340	12,3	1,20	0,25	--	2,1	--	43
Btf_3	90-120	90	50	460	400	12,9	2,42	0,15	--	3,5	--	27
BC	120-140	120	100	270	400	13,1	1,50	0,01	--	3,0	--	11

Tabela 2. Características químicas gerais de solos TPA em sítios arqueológicos na Flora de Caxiuanã.

Horiz.	Prof. (cm)	mg kg^{-1} de solo				
		Ca^{++}	Mg^{++}	Mn	Zn	P_2O_5
Sítio Caridade P, TPA						
A_1	0-20	1.944	670	396	76	2.900
A_2	20-32	856	505	306	57	2.124
AB	32-46	402	300	191	49	1.529
BA	46-63	323	167	147	46	1.257
Sítio Caridade P, TPA						
A_1	0-15	584	308	201	44	1.498
A_2	15-30	413	222	151	34	1.288
AB	30-41	115	72	129	42	956
BA	41-60		30	94	42	1.228
Sítio Caridade Perfil 3 AD						
A_1	0-15	563	315	164	39	856
A_2	15-27	170	175	147	31	807
AB	27-41	101	90	129	38	760
BA	41-56	169	122	118	41	713
Sítio Flechal P, TPA						
A_1	0-10	4.215	778	1.090	76	2.680
A_2	10-24	4.418	767	1.091	77	2.681
A_3	24-37	1.512	258	893	75	2.261
A_4	37-48	28.189	1.196	1.782	83	5.457
AB	48-71	8.330	533	809	72	6.172
BA	71-86	3.396	409	388	52	2.541
Sítio Flechal P, AD						
A_1	0-12	752	997	43	39	1.521
AB	12-24	544	1.008	179	41	1.226
BA	24-36	360	786	145	33	1.062
B_1	36-45	292	1.875	130	40	955
Sítio Mina I Perfil I TPA						
A_1	0-15	2.550	797	236	45	1.647
A_2	15-26	2.560	841	189	37	1.006
AB	26-38	1.207	841	126	42	817
-	-	-	-	-	-	-
Sítio Tijucaquara Perfil P, (TPA)						
A_1	0-12	191	149	208	43	1.509
A_2	12-23	--	320	209	38	916
AB	23-33	--	58	117	39	1.022
BA	33-45	--	81	97	43	681
B	45-57	--	38	64	43	619
Sítio Tijucaquara Perfil P, (TPA)						
A_1	0-14	446	296	247	43	1.199
A_2	14-26	722	429	281	42	876
AB	26-36	547	393	209	37	810
BA	36-47	53	90	89	42	493
B	47-59	--	25	68	42	518
Sítio Retiro Perfil P, (TPA)						
A_1	0-10	3.559	839	610	59	1.733
A_2	10-20	430	182	250	38	1.149
AB	20-30	544	297	188	45	1.058
BA	30-40	112	101	115	46	971
B	40-52	321	250	104	45	998
Sítio Torrão Perfil 1 (TPA)						
A_1	0-10	291	514	125	40	899
A_2	10-18	204	746	98	33	761
AB	18-26	186	967	85	37	697
BA	26-35	185	523	165	31	492
B_1	35-50	185	736	116	37	601
Sítio Torrão Perfil P2 (TPA)						
A_1	0-11	131	678	64	28	454
A_2	11-20	183	736	63	27	422

CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS EM FUNÇÃO DO PH EM DOIS TIPOS DE SOLOS DA AMAZÔNIA ORIENTAL

Paiva, K.F.G.M.[1]

[1]Mestranda da Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA); Bolsista (PNOPG/MPEG). kpaiva@amazon.com.br

ABSTRACT

The study of the Cation Exchange Capacity (CEC) allows the estimation of the soil capacity to provide ions to plants, as welt as the soil acidity, its mineral composition, and the constitution of mineral and organic colloids in soil . This study discusses results of pH dependent CEC for two soils of East Amazonia, determined at pH 4.5 and pH 7.0. The objective was determine pH dependent CEC in Red-Yellow Latosol and Structured Purple Soil from samples extracted from locations of the state of Pará (Brazil). Analyses have been based on methodology proposed by EMBRAPA (1997), through titulation with EDTA. Lab results demonstrated that the Structured Soil presents a greater amount of permanent electric charge when dependent to pH than the Red-Yellow Latosol. This result can be attributed to the expressive presence of clay minerals of type 2:1 in the first, responding for higher CEC if compared with the second type of soil investigated.

INTRODUÇÃO

Na atividade agrícola é importante conhecer a quantidade de nutrientes existentes no solo e a forma como estes elementos estão disponíveis para as plantas, uma vez que essa disponibilidade está diretamente relacionada à fertilidade. Por outro lado, o pH interfere na disponibilidade de nutrientes existentes para as plantas. Nesse sentido o solo tem importância fundamental como fonte de nutrientes para as plantas. Dependendo do tipo de argila existente no solo e da quantidade de matéria orgânica, a Capacidade de Troca de Cátions (CTC) pode ser alta ou baixa. Segundo Mello *et al.* (1989), denomina-se CTC de um solo, de uma argila ou de húmus à quantidade total de cátions retidos à superfície desses materiais, em estado permutável. Nos solos ácidos obtém-se uma boa estimativa desse valor pela soma dos teores de Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Al trocável e H^{+} total. A capacidade de troca catiônica pode, ser definida como a capacidade que os colóides do solo possuem para reter cátions, sendo diretamente dependente da quantidade de cargas negativas presentes.

A fonte primária das cargas dependente de pH, é a ionização de grupos funcionais na superfície de sólidos que constituem a matriz dos solos (Tedesco,1985). Estes grupos funcionais incluem a hidroxila, os grupos carboxílicos dos ácidos orgânicos, fosfatos diácido, sulfato ácido entre outros. A CTC é considerada por Hara (1974) a segunda reação mais importante na natureza, sendo apenas superada pelo processo de fotossíntese.

O estudo da CTC permite estimar a capacidade do solo em fornecer cátions aos vegetais, acidez do solo, composição mineralógica, constituição dos colóides minerais e orgânicos na CTC do solo. É importante levar em consideração que conceitos de CTC não podem ser desvinculados dos conceitos básicos de acidez. Assim, os principais componentes da acidez, em relação às frações ativas da matéria orgânica, mineral de argila, óxidos, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio influenciam diretamente no valor da CTC do solo, conforme foi mostrado por Raij (1981).

Neste trabalho, são mostrados e discutidos os valores da CTC, dependente de pH em dois tipos de solo da região amazônica, o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Nitossolo Vermelho, determinada a pH 4,5 e pH 7,0. Tendo como objetivo determinar a Capacidade de Troca de Cátions dependente de pH em dois tipos de solos da Amazônia Oriental.

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia de *coleta e de laboratório* esteve baseada conforme Embrapa (1997), onde foram utilizados dois tipos de solos diferentes da região Amazônica, primeiro Latossolo Vermelho – Amarelo, coletado no município de Redenção (PA), na profundidade de 0-20 cm. O segundo Nitossolo Vermelho, proveniente de Altamira, também coletada na profundidade de 0-20 cm. As amostras de solo foram levadas para o Laboratório de Química, do Departamento de Solos da UFRA *para a determinação analítica da capacidade de troca de cátions*. Titulou-se a solução com EDTA a 0,025N e 0,1N. Uma vez que a quantidade de EDTA corresponde à quantidade de cálcio existente na solução extraída do solo. A CTC foi determinada pela expressão: CTC = Teor de cálcio em 100 ml – cálcio estimado nos poros do solo. O mesmo procedimento foi utilizado para determinar CTC a pH 7,0. A capacidade de troca de cátions dependente de pH (D CTC) foi obtida pela diferença entre a CTC a pH 7,0 e a CTC a pH 4,5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises químicas dos dois tipos de solos da região Amazônica, estão de acordo com os dados encontrados por Ferreira (1999). O Nitossolo Vermelho apresentou resultados maiores que a CTC do Latossolo Vermelho – Amarelo (Figuras 1 e 2).

Em relação ao Nitossolo Vermelho, é rico em bases, possui elevada capacidade de troca de cátions devido a sua constituição mineral

e por possuir elevada quantidade de matéria orgânica. A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercamada, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa (Tedesco,1985). A comparação das curvas de neutralização das formas ácidas da caulinita e da montmorilonita evidenciou a diferença de acidez desses argilominerais.

Ferreira (1999) destaca que solos com maiores teores de argila correspondem a maiores teores de hidrogênio trocável e, conseqüentemente, a menores valores de pH e maiores teores de alumínio tocável, onde a CTC dos solos é altamente influenciada pelo seu teor de matéria orgânica, bem como, a propriedade que mais influencia nos teores de carga variável é a percentagem de argila.

Segundo Botelho & Ferreira (1999), as pesquisas direcionadas para interpretar os níveis de CTC dos solos da Amazônia são praticamente inexistentes. O resultado da determinação da CTC dos solos pesquisados, demonstrou que o Nitossolo Vermelho possui maior capacidade de troca de cátions que o Latossolo Vermelho – Amarelo devido, principalmente, a sua constituição mineral ser de argila do tipo 2:1.

CONCLUSÕES

O Nitossolo Vermelho demonstrou possuir maior quantidade carga elétrica permanente quanto dependente de pH do que o Latossolo Vermelho – Amarelo devido a sua elevada quantidade de argila e matéria orgânica, apresentou maior CTC, principalmente mostrando a participação expressiva de minerais de argilas do tipo 2:1.

Considerando os valores obtidos nas análises é possível verificar que o Nitossolo Vermelho necessita de doses menores de calcário para chegar a pH 7,0 do que o Latossolo Vermelho – Amarelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EMBRAPA. 1997. *Serviço nacional de levantamento e conservação de solos, manual de métodos de análise de solo.* Rio de Janeiro, 58p

FERREIRA, W.A. & BOTELHO, S.M. 1999. *Capacidade de troca de cátions das principais classes de solo da Amazônia, determinada a diferentes valores de pH.* Belém, Embrapa Amazônia Oriental, 22p. (Boletim de Pesquisa, 2).

HARA, T. 1974. *Capacidade de troca de cátions de três solos de Minas Gerais.* Viçosa, 74p.

MELLO, F.A.F. *et al.* 1983. *Fertilidade do Solo.* São Paulo, Nobel, 400p.

TEDESCO, M.J. *et al.* 1985. *Análise de solo, plantas e outros materiais.* Porto Alegre, UFRGS, 188p. Boletim Técnico, 5.

VIEIRA, L.S. 1980. *Manual de Ciência do Solo.* São Paulo, Agroceres, 385p.

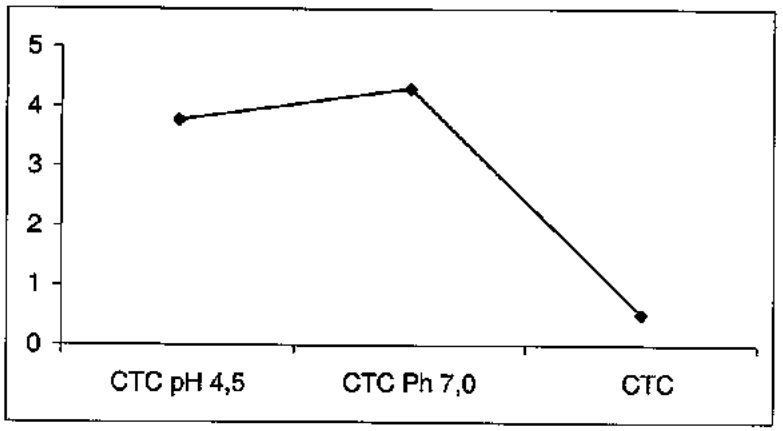


Figura 1. Valores médios CTC (cmol $_c$dm $^{-1}$) Latossolo vermelho-amarelo, pH 4,5 ; pH 7,0; CTC dependente de pH.

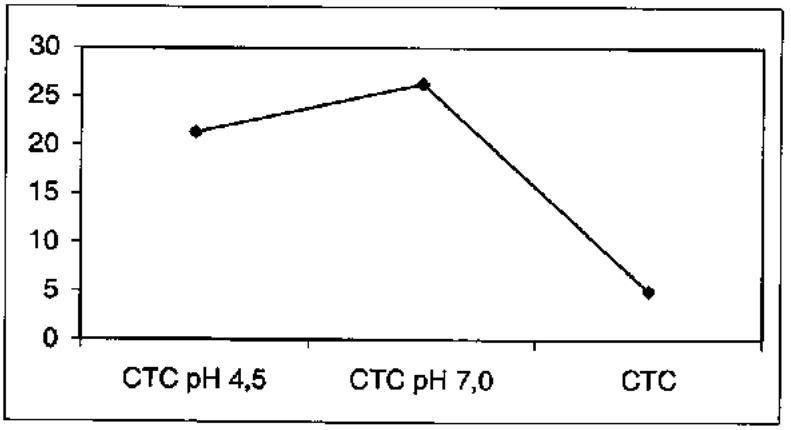


Figura 2. Valores médios CTC (cmol $_c$dm $^{-1}$) Nitossolo vermelho, pH 4,5; pH 7,0; CTC dependente de pH.

OCORRÊNCIA DE SÍTIO ARQUEOLÓGICO COM TERRA PRETA NO FORTE DO CASTELO, ÁREA CENTRAL DA CIDADE DE BELÉM - PARÁ

Kern, D.C.[1]; Marques, F.T.[2]; Araújo Costa, F.[3] & Frazão, F.J.L.[1]

[1]Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia (MPEG). kern@museu-goeldi.br;
[2]Coordenação de Ciências da Ciências Humanas (MPEG). fernando@museu-goeldi.br; [3]Belém-PA.fernandaac@aol.com

ABSTRACT

The Fort of the Castle is placed at the downtown of Belem city, in the right margin of the Para river, that corresponds to the Guajara bay. This small strong Fort built in January of 1616 was constructed by Francisco Caldeira Castelo Branco to permit a wide vision of the whole area as well as Guama river. The interior space of the Fort was destined to a living room of parties of the Military Circle and a snack bar. The parapet, where they settled the canyons, it was restricted to the observatory function. In the area in front of the Fort, there were two buildings where it worked a restaurant and an official casino. The old hospital just served as deposit of supplies of the Army. The Fort of the Castle suffered a high number of reforms along its almost four hundred year-old trajectory since the analysis of manuscripts and old drawings, dated from the XVII century until to the beginning of the XX century. These several alterations and adaptations in its structure and function ended up committing plenty the visualization of its original military context (Marques and Malheiro 2003). The researches inside the Fort facilitated the location of several architectural evidences related to various periods of its history, revealing the existence of six layers of floors and also the presence of soils of dark color with occurrence of ceramic fragments, coal and bones, identified as being of the prehistoric period. The objective of the present work is to show the chemical characteristics of profiles of archaeological soils found in the Fort of the Castle.

INTRODUÇÃO

O Forte do Castelo está situado no centro da cidade de Belém, na margem direita do rio Pará, que corresponde à baía do Guajará. Deste ponto, antes da construção de prédios mais elevados, era possível ter uma visão ampla da área como um todo, abrangendo inclusive a desembocadura do rio Guamá. Esse fato deve ter influenciado na decisão de Francisco Caldeira de Castelo Branco, em construir o pequeno forte, edificado a pau-a-pique e coberto com folhas de palmeiras, em janeiro de 1616. Assim surgindo o primeiro aglomerado urbano de Belém. Até o fim da década de 1990, tanto o Forte como o antigo Hospital Militar encontravam-se sob a administração da 5ª. Companhia do Exército. O espaço interior do Forte destinava-se a um salão de festas do Círculo Militar e a uma lanchonete. O terrapleno com o parapeito, onde se assentavam os canhões, era restrito à função de mirante. Na área em frente ao Forte, havia dois prédios onde funcionava um restaurante e um cassino de oficiais. O antigo hospital servia apenas de depósito de suprimentos do Exército. Como pode ser observado, estas constantes alterações e adaptações em sua estrutura e função acabaram comprometendo bastante a visualização de seu contexto militar original (Marques & Malheiro, 2003). Segundo esses autores a análise de documentação, como manuscritos e antigos desenhos, datada desde o século XVII até o início do século XX, possibilitou detectar um elevado número de reformas que o Forte do Castelo sofreu ao longo de sua trajetória de quase quatrocentos anos. Foi possível verificar antigas configurações assinaladas em planta onde se destacavam estruturas praticamente desconhecidas nos dias atuais. Constatou-se, por exemplo, a presença de rampas de acesso ao terrapleno, a casa de pólvora em formato circular, forno das balas ardentes, que existiram no pátio interno, e a divisão das dependências que abrigavam a soldadela e seus comandantes. Portanto, essas pesquisas além de possibilitar a localização de diversas evidências arquitetônicas no interior do Forte relacionadas a vários períodos de sua história, revelando a existência de até seis camadas de pisos superpostos, também permitiram detectar a presença de solos de coloração escura com ocorrência de fragmentos cerâmicos, carvão e ossos, identificados como sendo do período pré-histórico. Assim, este local havia sido intensamente ocupado por populações pretéritas antes mesmo da chegada de Castelo Branco. O presente trabalho tem como objetivo mostrar as características químicas de perfis de solos arqueológicos ocorrentes no Forte do Castelo.

METODOLOGIA

Foram descritos perfis e coletadas amostras de solos na lateral externa da antiga sede do Clube da Aeronáutica, no interior e na área externa ao prédio 11 Janelas, seguindo a metodologia proposta por Lemos & Santos (1996). As amostras coletadas foram secas ao ar e quarteadas. Em 1/4 da amostra de cada horizonte, foi efetuado o peneiramento em peneira de 2 mm, objetivando a análise química. Nas amostras, foram analisados P trocável (Mehlich), Ca, Mg, Na e K "trocáveis" (acetato de NH_4, 1N a pH 7,0, determinados em EAA, Al (KCl), H+Al (acetato de Ca 1N a pH 7,0), C orgânico (Walkley-Black, modificado) e determinação do pH em água e KCl. O procedimento analítico foi efetuado de acordo com EMBRAPA (1979).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solo da área do Forte do Castelo encontra-se bastante alterado. Apresenta uma cobertura de aterro que varia de 18 a 70cm, muito compactada. Essa camada superficial muitas vezes é composta por entulho (materiais de restos de construção como fragmentos de telhas, tijolos, rochas, etc.), ou então é possível verificar a

presença de antigos pisos. Abaixo da camada de entulho foi possível verificar perfis de solo enterrados, onde os horizontes A correspondem à camada de ocupação humana pretérita.

Nos perfis analisados foi determinada a seguinte seqüência de horizontes: A1, A2, AB, BA e B. Os horizontes A variam de 30 a 40cm, a coloração do solo quando úmido é preta (7,5YR 2/0) e bruno-acinzentado muito escuro (10R 3/2) quando seco. Apresentam fragmentos de cerâmica e em alguns perfis foram detectados fragmentos de ossos e grande quantidade de carvão. Os horizontes de transição AB e BA apresentam espessura aproximada de 30cm. A coloração varia de bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/2, seco) a bruno-amarelado (10YR 5/6, seco).

Os horizontes B apresentam no mínimo 20 cm de espessura, a coloração é bruno-amarelado (10YR 5/8, seco).

As características químicas apresentadas nos horizontes enterrados do solo do Forte do Castelo foi possível identificá-los como sendo Terra Preta Arqueológica (TPA). A TPA possui coloração escura, restos de material arqueológico (fragmentos cerâmicos e de artefatos líticos) e alto teor de Ca, Mg, Zn, Mn, P e C (Kern & Kämpf, 1989). As áreas de TPA ocorrentes na Amazônia chamam a atenção desde o século XIX, merecendo análises principalmente de Ca, Mg, P e C por diversos autores (Kern, 1996). Os resultados mostram uma alta fertilidade desses solos, que se destacam em relação àqueles comumente encontrados na região. Em Caxiuanã, os teores mais elevados de Ca alcançaram 16 $cmol_c.kg^{-1}$. O valor máximo, de 52 $cmol_c.kg^{-1}$ foi registrado nas TPA de Belterra (Pabst, 1992) e o mínimo, abaixo de 1 $cmol_c.kg^{-1}$, nas TPA's da Colômbia (Eden *et al.*, 1984). No perfil 1 e 2 do Forte do Castelo os valores de Ca são mais elevados no horizonte A2 (3,66 e 3,53 $cmol_c.kg^{-1}$, respectivamente), diminuindo com a profundidade.

Os teores mais elevados de Mg em Caxiuanã foram de 3 $cmol_c.kg^{-1}$, porém na região de Cachoeira-Porteira e Belterra, as TPA's chegaram a apresentar teores na ordem de 7 $cmol_c.kg^{-1}$ (Kern & Kämpf, 1989; Pabst, 1992). No Forte do Castelo os teores de Mg, K e C também são elevados. O fósforo trocável nas TPA's pode atingir a ordem de 7000 $mg.kg^{-1}$, enquanto em grande parte dos solos da região amazônica não ultrapassa 3 $mg.kg^{-1}$ (Silva *et al.*, 1970 & Kern & Kämpf, 1989). Os valores de P nos perfis analisados no Forte do Castelo são mais elevados no horizonte A, variando de 1732 a 2681 $mg.kg^{-1}$ e mais baixos no B, variando de 130 a 584 $mg.kg^{-1}$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os solos do Forte do Castelo estão recobertos por uma camada de entulho de espessura variável. Dessa forma pode-se detectar um perfil de solo enterrado. Os primeiros horizontes desse solo enterrado apresentam coloração escura, fragmentos de cerâmica, carvão, ossos e elevados teores de Ca, Mg, P e matéria orgânica. A composição química desses solos levou a considerar a presença de horizonte A antrópico, que aqui foi formado pela ocupação humana pretérita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EDEN, M.J.; BRAY, W.; HERRERA, L. & McEWAN,C. 1984. Terra Preta Soils and their archaeological context in the Caquetá Basin of Southeast Colombia. *Am. Antiquity*, 49 (1)125-140.

EMBRAPA. 1979. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. Rio de Janeiro, SNLCS, 247p.

KERN, D.C. 1996. *Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel-Pará)*. Belém, UFPA, Pós-graduação em Petrologia e geoquímica. Tese de doutorado.

KERN D.C. & KÄMPF, N. 1989. O Efeito de Antigos Assentamentos Indígenas na Formação de Solos com Terra Preta Arqueológica na Região de Oriximiná-Pa. *Rev. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 13:219-25.

LEMOS, R.C. & SANTOS, R.D. 1996. *Manual de descrição e coleta do solo no campo*. Campinas, SBCS/SNLCS, 46p.

MARQUES, F.L.T. & MALHEIRO, M.V.P. 2003. Arqueologia na área do Forte do Castelo: Possibilidade de pesquisa. *Simpósio Amazônia, Cidades e Geopolítica das águas*. Anais. Belém: 45-47.

PABST, E. 1992. Critérios de Distinção entre Terra Preta e Latossolo na Região de Belterra e os seus significados para a Discussão Pedogenética. *Bol. Mus. Par. Emílio Goeldi. Série Antropol.*, 7(1)5-19.

SILVA, B.N.; ARAUJO, J.V.; RODRIGUES, T.E.; FALESI, I.C. & REIS, R.S. 1970. *Solos da área de Cacau Pirêra-Manacapuru*. IPEAN Belém, 2 (3):1-198.

DEFINIÇÃO DE PADRÕES GEOQUÍMICOS DE *BACKGROUND* NA ÁREA DE IMPLANTAÇÃO DO PÓLO GÁS-SAL, MUNICÍPIO DE MACAU (RN)

Petta, R.A. [1]; Costa, F.H.S. [2] & Lima, R.F.S. [1]

[1] Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geociências (UFRN). petta@geologia.ufrn.br; raquel@geologia.ufrn.br

[2] Mestre em Geociências (UFRN). fabianehsc@bol.com.br;

ABSTRACT

This work presents the results related to the physico-environmental diagnostic, which integrates the geochemical evaluation of the soil elements at the Pólo Gás Sal - RN (PGS-RN) area, with the different physico-environmental aspects of this region. This definition from the basic parameters is important to establish the natural background of the area, once no industrial activities are installed yet. The integration of these data with the physiographic aspects provides important parameters to a future monitoring program, and to the establishment of mitigating actions in case of environmental hazards. The working area is situated on the northern portion of the Rio Grande do Norte State, into the Macau municipal district, and included on the Potiguar Basin.

INTRODUÇÃO

Antes da instalação de qualquer empreendimento, é comum se efetuar um prognóstico das situações de impacto que a presença da atividade transformadora possa produzir diretamente sobre o cenário atual. Isso não garante que a área a ser agredida esteja protegida de futuros impactos; no entanto, com uma avaliação dos recursos hídricos e do solo, antes da implantação da atividade antrópica, permite o monitoramento futuro do nível de contaminação provocado pelo empreendimento.

A área de estudo situa-se na porção setentrional do Estado do Rio Grande do Norte (Figura 1), sendo limitada pelas coordenadas 9.427.500 – 9.425.500 N e 769.500 - 767.500 L (UTM, Zona 24 S), com dimensão aproximada de 38 km². As principais cidades são Macau e Macauzinho, a qual dista de Natal/RN, por via rodoviária, cerca de 190 km. Os principais acessos à região são as BR-304 (Natal-Açu) e BR-406 (Natal-Macau).

AMOSTRAGEM E PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS

Amostras de aproximadamente 2 Kg foram retiradas do horizonte superficial do solo, atingindo um máximo de 20 cm de profundidade. A retirada do solo foi realizada com ferramentas de polipropileno e as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos. Os pontos de coleta foram distribuídos de maneira uniforme por sobre a área de influência do PGS-RN.

Dados experimentais foram obtidos por difração de raios-X, método do pó em lâminas orientadas; analisador de tamanhos de partículas (Granulômetro Laser); análises de pH, acidez potencial, fósforo, potássio, sódio, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica; e análise química de metais (As, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, V, Y, Zn, Zr e W).

Os parâmetros selecionados para as análises químicas nos solos, seguem uma metodologia pré-determinada no Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001), sendo eles: pH, CTC e matéria orgânica, por serem teoricamente relacionados com as concentrações naturais de metais no solo, tendo sido, ainda, acrescidos os parâmetros de acidez potencial, P, K e Na.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O solo se apresenta, no geral, bastante argiloso e homogêneo, com pequenas diferenças na coloração. Os tipos de solo que predominam ao redor do Pólo Gás Sal são: latossolo vermelho, latossolo vermelho amarelo, podzólico vermelho amarelo e areias quartzosas distróficas. A tabela 1 apresenta os valores máximos e mínimos de referência para os parâmetros pH, CTC e M.O. da CETESB. Na tabela 2 são visualizados os resultados das análises para os parâmetros: pH, CTC, H+Al, P, K, Na e M.O. As análises de pH, capacidade de troca catiônica e matéria orgânica, indicam que os solos desta região são levemente ácidos, o que pode facilitar a mobilidade de elementos-traço; os valores de CTC e M.O. são baixos, mas contribuem para uma maior adsorção de metais.

As análises de difração de raios-X indicaram a presença de argilominerais expansivos dentro e no entorno da área do Pólo Gás Sal. As argilas do grupo da caolinita apresentam CTC menor que as do grupo da montmorillonita. Nas amostras analisadas, predomina a caolinita em todos os pontos, sendo encontrada montmorillonita em quatro pontos. Essas características são positivas para o estabelecimento do *background* da área de estudo, já que as montmorillonitas são expansivas e podem reter na sua estrutura os metais, cujas concentrações podem tornar-se preocupantes no futuro.

Os resultados para a análise de metais, quando comparados com os limites estabelecidos pela CETESB, mostram que as concentrações naturais de metais da área são maiores que os valores de referência utilizados para fins deste diagnóstico. Os elementos que ficaram com a concentração acima da legislação foram: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se e Zn, o que pode estar relacionado às especificidades de cada tipo de solo. Neste caso, pode haver uma correlação destes elementos com as litologias predominantes na área (pelitos e calcários), considerando-se que a atividade antrópica na área é pouco significativa. Os elementos molibdênio e vanádio apresentaram em todas as amostras valores abaixo do limite estabelecido pela legislação. Um segundo fator relevante, que pode explicar em parte os altos teores de alguns elementos-traço e que pode ter contribuído para este aumento de concentração, pode ser a existência dos trilhos de uma antiga ferrovia que corta a área, mas que hoje se encontra desativada. As ligas de aço podem conter diversos elementos-traço, como: cobalto, cromo, cobre, molibdênio, níquel e vanádio. Estes elementos expostos à ação intempérica, podem ter sido lixiviados com o passar do tempo e terem se concentrado na região que abrigará o Pólo Gás Sal.

CONCLUSÕES

Os valores de referência de qualidade (*background*), foram estabelecidos com base em análises de amostras de solo para, de forma preventiva, efetuar futuramente a proteção da qualidade dos solos da área de estudo. Determinadas as concentrações de elementos-traço, pH, CTC e M.O. e a distribuição destas sobre a superfície do terreno amostrado, foi possível fazer uma correlação às fontes naturais destes metais e as prováveis fontes geradoras de anomalias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CTPetro/CNPq, pelo financiamento à pesquisa através do processo Nº 465452/00-0, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRN pelo apoio durante a realização do trabalho, e à CAPES pela concessão de bolsa de mestrado à segunda autora.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CETESB. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. São Paulo, 246 p.

Tabela 1. Valores de referência para solos de pH, CTC e matéria orgânica (CETESB, 2001).

Valores	pH	CTC	Matéria Orgânica
Máximo	6,2	57,2	38,90
Mínimo	3,5	3,0	0,32

pH – Potencial de hidrogênio, CTC – Capacidade de Troca Catiônica (meq/100cm³) e M.O. – Matéria Orgânica (%).

Tabela 2. Resultado das análises para os parâmetros: pH, CTC, H+Al, P, K, Na e M.O. As amostras foram escolhidas para cobrir da melhor forma a área do pólo.

Amostra	pH	CTC	H + Al	P	K	Na	M.O.
01	6,0	6,64	2,99	1	91	191	0,75
05	5,6	13,17	5,31	1	186	98	1,05
09	4,9	15,42	8,96	1	195	109	1,73
13	4,9	12,25	8,30	tç	53	129	0,73
17	5,3	26,98	8,13	4	103	138	1,20
21	4,8	8,86	6,31	1	144	118	0,91
23	4,9	12,40	8,80	7	125	115	0,78
27	4,5	7,50	4,15	2	141	103	0,68
31	5,9	7,06	3,65	1	70	112	1,14
33	6,8	3,94	0,83	3	100	106	0,53
36	4,8	9,58	4,81	1	46	141	0,56
40	4,8	6,56	3,65	2	164	106	0,63
47	6,5	3,78	0,99	1	97	109	0,56
51	4,7	3,53	1,82	2	112	120	0,32
53	4,7	5,74	3,65	1	94	126	0,48
57	4,3	6,75	2,82	2	186	126	0,73
59	5,2	5,98	4,48	2	50	100	0,58
61	5,1	8,10	3,98	2	134	132	0,89
63	5,3	8,62	4,48	1	103	118	0,61
65	5,7	4,89	2,32	2	59	126	0,26
68	5,6	7,15	4,98	2	103	103	0,52
88	4,6	8,31	6,64	tç	97	106	0,86
92	5,2	10,16	5,81	1	221	118	1,41
100	4,5	9,55	7,14	1	75	118	0,46
103	4,7	6,34	4,48	tç	50	109	0,61
109	5,2	7,82	5,14	2	81	120	0,75
110	5,4	6,48	3,65	1	87	78	0,59
116	4,8	8,02	6,47	tç	50	81	0,51

pH – Potencial hidrogeniônico; CTC – Capacidade de Troca Catiônica (meq/100cm³); H + Al – Acidez Potencial (meq/100cm³); P – Fósforo (ppm); K – Potássio (ppm); Na – Sódio (ppm); M.O. – Matéria Orgânica (%)

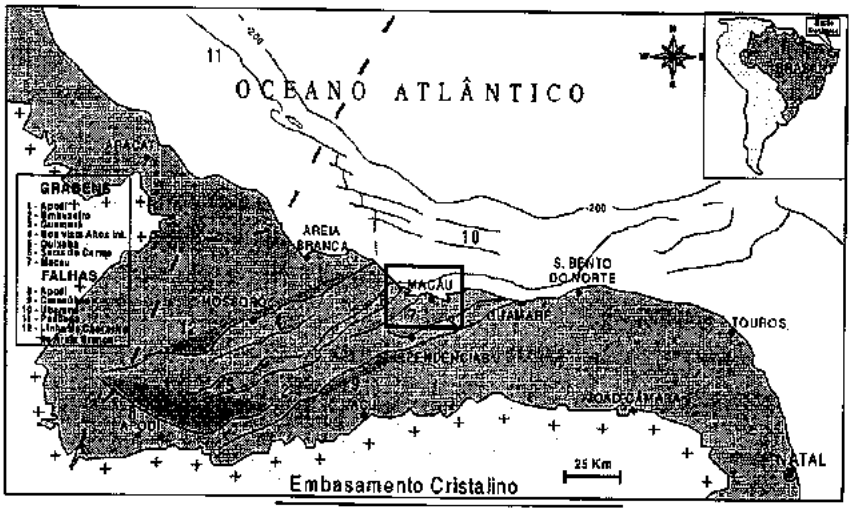


Figura 1. Localização da área de estudo.

CORRELAÇÃO DE MERCÚRIO E MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS NO BAIXO RIO MADEIRA

Silva, J.M.[1]; Nunes, D.D[1]; Bastos, W.R.[2]; Silveira, E.G.[2]; Mendes, A.M.[3]; Oliveira, R.C.[2]
Lima, T.R.[1]; Linhares, D.P.[2]; Lobato, L.C.H.[1]; & Gomes, J.P.O.[2]

[1] Laboratório de Geografia Humana e Planejamento Ambiental da Universidade Federal de Rondônia - UNIR. BR 364, Km 9,5 – (69) 217-8546 – Porto Velho/RO, joiada@unir.br ; [2] Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da Universidade Federal de Rondônia - UNIR. BR 364, Km 9,5 – (69) 217-8538 – Porto Velho/RO, labmerc@unir.br ;
[3]Laboratório de Solos da EMBRAPA-RO – BR 364 km 4,5 Porto Velho/RO, angelo@cpafro.embrapa.br

ABSTRACT

The present work had as objective to determine Hg concentrations and organic matter in soils of different types in the Madeira River between Porto Velho and Humaitá-AM. The results showed which soils rich in organic matter present proportions elevated of Hg.

INTRODUÇÃO

A garimpagem no rio Madeira, através do uso extensivo de mercúrio utilizado no processo de recuperação de ouro, tem causado sérios impactos no que concerne a contaminação de ambiente fluvial e lacustre. Esse metal uma vez lançado no ecossistema pode transformar-se em metil-mercúrio (organo-metálica), constituído sua forma mais tóxica. Nesta forma o CH_3Hg, pode incorporar-se facilmente à biota aquática, ambiente onde se acumula tornando-se disponível à cadeia trófica, atingindo os maiores níveis e chegando ao seres humanos, onde agride principalmente o sistema nervoso central, podendo causar danos irreversíveis à saúde humana Silveira *et al* (1993). Os estudos referentes à contaminação do solo por Hg na Amazônia ainda são incipientes, principalmente considerando os parâmetros físico-químicos usado na classificação pedológica. Via de regra, os estudos desenvolvidos sobre concentrações de Hg em solos tropicais têm priorizado suas análises nas camadas superficiais do solo, tendo em vista que os teores máximos são encontrados no horizonte superficial, por ser rico em matéria orgânica e outros elementos químicos que facilitam a adsorção do mercúrio (Lacerda *et al* 1999). De modo geral, a literatura tem demonstrado a importância da determinação dos percentuais de matéria orgânica (%MO) no estudo de impacto ambiental causado por lançamentos de Hg no ecossistema (ar, solo e água). Malm *et al.*, (1993) e Emery *et al* (2002), apontam que elevados teores de MO combinados com altas taxas de atividade microbianas facilitam as reações de metilação, processo que transforma o Hg inorgânico em orgânico. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi de determinar e correlacionar as concentrações de Hg em diferentes classes (manchas) de solo, com o uso atual do solo e os percentuais de matéria orgânica no trecho do rio Madeira, entre Porto Velho-RO e Humaitá-AM no ano de 2003.

HISTÓRICO DA GARIMPAGEM EM RONDÔNIA

A Atividade de garimpagem em Rondônia teve inicio no século XVIII, precisamente em 1739, quando um grupo de garimpeiros descobre fagulhas de ouro no rio Corumbiara, afluente do rio Guaporé (Teixeira & Fonseca, 1998), mas a primeira notificação oficial da existência de ouro nesta região, data de 1826 em depósitos de aluviões próximos à cachoeira do Ribeirão, a partir dos escritos de Luis D'Alincourt, "Memórias acerca da Fronteira da Província de Mato Grosso". Somente no ano 1978 iniciou-se o processo de extração por meio do método manual (mineração artesanal). No ano seguinte, surgiram as primeiras balsas e no princípio da década de 80 foram registradas as primeiras dragas, período no qual intensificou-se a exploração aurífera em todo trecho que compreende o alto rio Madeira, sobretudo do garimpo Periquitos, Santo Antonio e Belmonte (Adamy & Pereira 1991). O ouro encontrado nos aluviões mineralizados do rio Madeira é de granulação finíssima, ou seja, ouro em pó, peculiaridade que dificulta a separação desse minério das demais partículas extraídas no processo de garimpagem. A partir dessa característica, a técnica de amalgamação com Hg é o processo preferido pelos garimpeiros na recuperação do ouro. Entretanto, no Brasil, como em muitos países em desenvolvimento, o uso de Hg na mineração é ilegal devido sua elevada toxicidade (Emery *et al* 2002). As principais vias de entrada do mercúrio no ecossistema Amazônico, especificamente do rio Madeira, são: atmosférica, através da queima do Hg, onde se estima entre 65 e 75% e lançamento direto deste elemento no solo e no sistema fluvial e lacustre, que ocorre durante o processo de concentração na caixa de filtragem, local onde o mercúrio é adicionado para evitar perdas de ouro. Pfeiffer & Lacerda (1988) estimaram perda de 1,3 kg de Hg para cada quilo de ouro extraído no período da chamada "corrida do ouro".

MATERIAIS E MÉTODOS

Para determinarmos os percentuais de matéria orgânica e as concentrações de Hg optou-se pela coleta de amostras de solo através de perfis pedológicos (mini-trincheira, barranco e tradagem) com profundidade variando de 0 a 130 cm em um intervalo de 20 km entre cada ponto. Num percurso de 240 km,

entre Porto Velho – RO e Humaitá – AM, foram construídos 10 perfis, totalizando 41 amostras, pesando 900g, identificadas por horizonte ou camadas de acordo com a descrição morfológica, para posterior análise em laboratório.

Na análise dos parâmetros biogeoquímicos empregou-se dois procedimentos metodológicos laboratoriais: o primeiro usado por BRASIL (1999), onde separou-se 20g de terra fina seca ao ar selecionada em peneira de 80 *mesh*. Em seguida colocou-se 0,5g dessa amostra em um *erlenmeyer* de 500mL. Adicionou-se 10mL de solução de bicromato de potássio a 0,2M ($K_2Cr_20_7$ 1N) e, com cuidado acrescentou-se diretamente na solução 20mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), agitou-se lentamente o *erlenmeyer* para boa homogeneidade. Após esse procedimento as amostras ficaram em repouso por 30 minutos. Terminado o repouso acrescentou-se 150mL de solução fosfórica (H_3PO_4) a 5% em cada amostra e colocou-se em repouso por 10 minutos. Novamente acrescentou-se flureto de sódio (NaF) e 5 gotas de difenilamina a 1% em todas as amostras. Concluiu-se a solubilização acrescentando-se sulfato ferroso amoniacal a 0,5N ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$) titulando-as até que fiquem verde escura. Para finalizar registrou-se o volume da solução gasta na preparação das amostras. O percentual de material orgânico é estabelecido pela equação [1-T/S]x10,3gx10g/Kg. Cabe lembrar que foram construídas três provas em branco.

O segundo procedimento foi desenvolvido por Bastos *et al* (1998) para determinação das concentrações de Hg. Neste as amostras passaram por um processo granulométrico onde selecionou-se o material <200 *mesh* (<74µm). Após secagem e maceração as amostras sofreram extração ácida (HNO_3 e HCL) e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Flow Injection Mercury System – FIMS – 400). As análises foram realizadas em duplicata, com brancos controle e amostras de referência certificada (IAEA-356) para a garantia na qualidade analítica.

RESULTADOS

A partir das análises físico-químicas e com base nas unidades taxonômicas de solo desenvolvido por Brasil (1999), identificou-se dois grupos com quatro classes de solos. O primeiro originário do processo de intemperismo em que a rocha matriz sofre no meio ambiente. Desse processo são derivados os Latossolos, bem como outros solos horizonte B-textural ou B-latossólico a exemplo das manchas de Latossolo amarelo existentes nos perfis - P-01/Cujubim e P-02/Itacoã.

O segundo grupo compreende os solos cuja origem está relacionada ao retrabalhamento das partículas (transporte e deposição) de solo (hidromórficos) que por ação dos cursos d'água podem apresentar encharcamentos permanentes ou periódicos influenciando a disposição das camadas ou horizontes, considerando a dinâmica hidrológica regional e local. Com estas características há três classes de solo no trecho de análise: gleissolos (P-04/São Carlos, P-05/Curicaca e P-08/Calama); neossolos flúvicos P-03/Primavera, P-07/Papagaios, P-09/Ponta pelada e P-10/Humaitá; e plintossolos P-06/Cavalcante (Guerra & Cunha, 1996).

A distribuição espacial do Hg nos solos oscilou de acordo com a gênese do solo, uso da terra (pastagem, agricultura de subsistência e floresta) e proximidade da fonte de contaminação. Os maiores valores de Hg foram encontrados em solos de floresta, variando entre 52,80µg.kg^{-1} a 123,45µg.kg^{-1}. Os valores máximos desse metal ocorreram próximo ao garimpo do Belmonte, com 225,91µg.kg^{-1}. Nos solos onde a vegetação foi substituída por pastagem ou agricultura de subsistência as concentrações foram mais baixas, variando entre 58,76µg.kg^{-1} a 75,09µg.kg^{-1}. A redução do Hg nesse ambiente pode estar associada à queima e retirada da vegetação, técnica tradicionalmente usada pela população ribeirinha.

Nos perfis 1 (Cujubim Grande) e 2 (Itacoã) observou-se uma seqüência de manchas de Latossolo amarelo, cuja formação é no local. Esses apresentam percentuais médios de matéria orgânica entre 13,9g.kg^{-1} e 25,2g.kg^{-1} no horizonte superficial. No entanto, no horizonte "A", cuja profundidade foi <20cm, detectou-se a maior concentração de Hg (641,40µg.kg^{-1}). Nos perfis 3, 9 e 10 predominaram os Neossolos flúvicos formados a partir de camadas estratificadas oriundas da deposição dos sedimentos transportados pelo rio Madeira. Esta classe pedológica apresentou os maiores teores médios de mercúrio (147µg.kg^{-1}e 61,76µg.kg^{-1}) bem como, percentuais médios de matéria orgânica (7,70g.kg^{-1} a 12,35g.kg^{-1}) nas camadas sub superficiais no qual a profundidade foi >30cm (figura-I). O P-07 um Neossolos flúvico mostra nitidamente a importância da MO na determinação dos teores Hg, pois, tanto o %MO (20,0g.kg^{-1}) como a [Hg] (47,52µg.kg^{-1}) apresentaram os maiores valores na camada superficial, estes decaem na camada sub superficial. Os perfis 4, 5 e 8 apresentaram manchas de gleissolos originários de sedimentos recentes sujeitos ou não aos constantes ou periódicos excessos d'água, subdividindo em glei húmico com elevado %MO e pouco húmico apresentando menor %MO. O perfil 4 prevalece o glei húmico quando se registrou o maior %MO (médio 32,55g.kg^{-1}) e de teores médios de [Hg] (80,18µg.kg^{-1}) no horizonte "A" superficial. Os perfis 5 e 8 de glei pouco húmico apresentaram %MO médio entre 11,84g.kg^{-1} a 13,47g.kg^{-1} inferior ao perfil anterior e teores de Hg variando entre 58,76µg.kg^{-1} e 65,15µg.kg^{-1}, respectivamente. O perfil 6 classificado com de plintossolos tem sua origem relacionada à presença do processo de plintitização com ou sem petroplintita ou horizonte litoplíntico. Este solo apresentou teor máximo de Hg de 92,80µg.kg^{-1} no horizonte "AB" cuja profundidade variou de 15 a 69cm e 3,0g.kg^{-1} percentuais de matéria orgânica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo verificou-se que as concentrações de Hg variaram conforme a flutuação dos percentuais de matéria orgânica no solo

entre Porto Velho – RO a Humaitá – AM. Neste trecho foram detectadas concentrações de Hg relativamente baixas se comparados a outros estudos já realizados na Amazônia. No entanto, conhecendo a toxicologia deste metal e sua capacidade de transformação química no ambiente, não podemos negligenciar, excluir os riscos que esses níveis possam trazer à saúde humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMY, A. & PERREIRA, L. A. da C. (1991) Projeto Ouro Gemas Frente Rondônia. CPRM/DNPM, Rondônia. p15-32.

BASTOS, W.R.; MALM, O.; PFEIFFER, W.C. & CLEARY, D. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon-Brasil. Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, V.50(4), 255-260.

BRASIL, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (1999) Sistema Brasileiro de Classificação de Solo, SPI, Brasília-DF.p123-283.

EMERY, T. R. B.da *et al*, (2002) O Garimpo de Ouro na Amazônia. In: Aspectos Tecnológicos, Ambientais e Sociais. CETEM/MCT, Rio de Janeiro.p279-301.

GUERRA, A.J.T & CUNHA, S.B da (1996) Geomorfologia e Meio Ambiente, Bertrand Brasil, Rio de Janeiro. p.64-119.

MALM, O. *et al.* 1993) A Poluição por Mercúrio, Uso de Equipamentos Antipoluentes, e uma Avaliação da Contaminação em Áreas de Garimpos de Ouro na Amazônia. Rio de Janeiro. p.103-130.

PFEIFER, W.C & LACERDA, L.D. (1988) Mercury Inputs to the Amazom, region, Brazil. Environ Technol Lett, Londen. 9 (9): 325-350.

TEIXEIRA, M. A. D & FONSECA, D. R (1998) Histórico Regional – Rondônia, ABG, Rondônia. p 177 – 179.

SILVEIRA, E.G. *et al*, (1998) O Mercúrio nos Garimpos de Ouro do rio Madeira/RO. Ver. Presença, 12(6):140-146.

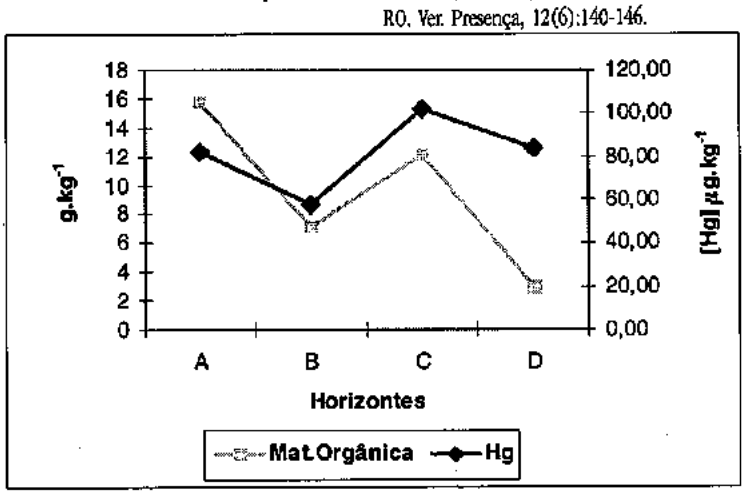


Figura1. Variação dos %MO e teores de Hg no Neossolo flúvico (P-09/Humaitá).

CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS DO LEITO DO RIO MADEIRA

Linhares, D.P.[1]; Silva, J.M[2]; Gomes, J.P.O.[1]; Ferreira, A.R.[1]; Bastos, W.R[1]; Silveira, E.G.[1] & Nunes, D.D.[2]

[1]Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UNIR). Porto Velho-RO. deborah@unir.br; labmerc@unir.br
[2]Laboratório de Geografia Humana e Planejamento Ambiental da Universidade Federal de Rondônia (UNIR). Porto Velho-RO. joiada@unir.br; dorisval@unir.br

ABSTRACT

This study was evaluated the relation between mercury and organic matter in the sediments of the Madeira River, where it had intense activity gold mining in the decades of 70 and 80, mainly. The collections had been carried through sazonal and analyzed by atomic absorption spectrophotometer. The results indicate significant values of mercury in the fluvial environment.

INTRODUÇÃO

Na região amazônica a atividade garimpeira ocorrida com grande intensidade nas décadas de 70 e 80 teve como conseqüência para o ambiente, o despejo de mercúrio (Hg), utilizado para separação do ouro dos sedimentos aluviais. Não é possível precisar o quantitativo de ouro extraído na Amazônia, principalmente pela clandestinidade e evasão fiscal. Kitamura (1994) e Lacerda & Meneses (1995) estimam que foram disponibilizados entre 130 e 300 t de mercúrio por ano, para o ambiente amazônico. Este metal apresenta alta toxicidade e tem duas vias principais de chegar

ao ser humano, por inalação do vapor e através do consumo do pescado, devido sua característica de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia aquática.

Não há registro de intoxicação populacional por mercúrio na bacia do Madeira, mas estudos indicam que a população ribeirinha que vive ao longo do rio Madeira apresenta valor acima da média de normalidade considerada pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que é de 6,00$\mu g.g^{-1}$ no cabelo. Estudos da população das localidades de Deolinda e Puruzinho-AM registraram valores de 53,9 $\mu g.g^{-1}$ (Linhares *et al.*, 2002).

O rio Madeira é caracterizado como um rio de águas brancas, o que está relacionado aos sedimentos disponíveis nesta bacia (Sioli, 1991), sejam em suspensão, dissolvidos ou depositados.

Os metais têm afinidade de ligação aos sedimentos por adsorção, processo que também ocorre com a matéria orgânica. A associação Hg^{++} e matéria orgânica podem subsidiar a metilação, forma química organo-metálica mais tóxica que chega à população. Objetiva-se neste estudo observar essa relação, mercúrio-matéria orgânica nos sedimentos fluviais depositados superficialmente no leito do rio Madeira.

ÁREA DE ESTUDO

O trecho em estudo está localizado no Alto-Madeira, com três pontos de coleta: em frente à cidade de Porto Velho (ponto 1), capital de Rondônia, e as Cachoeiras de Santo Antônio (ponto 2) e Teotônio (ponto 3) (Figura 1). A área em estudo está inserida no II Domínio do sistema fluvial Guaporé-Mamoré-Alto Madeira, onde as Cachoeiras de Santo Antônio e Teotônio são caracterizadas por uma planície fluvial pouco expressiva, o que deriva da drenagem e morfologia da área e lhes dá o aspecto encachoeirado, formado ainda por intrusões graníticas (Souza Filho *et al.*, 1999).

As coletas foram realizadas a cada dois meses entre dezembro de 2002 e abril de 2003. Neste período, há variação no regime pluviométrico da região, fator que exerce influência direta sobre o quantitativo de sedimentos, pois altera o regime fluviométrico (Christofoletti, 1981).

METODOLOGIA

As coletas de sedimento do leito foram realizadas com draga de "Ekman" e armazenadas em sacos plásticos. Estas amostras passaram por um processo granulométrico onde se selecionou as partículas <200 *mesh* (<74μm), evaporação em estufa com temperatura média de 50°C, e solubilização ácida (HCL e HNO_3). Foram pesados aproximadamente 500 mg de cada amostra em duplicata e, determinou-se as concentrações de Hg no espectrofotômetro de absorção atômica com geração de vapor a frio – FIMS (Bastos *et al.*, 1998).

Para garantir a qualidade dos processos analíticos, as análises foram realizadas com amostras branco controle e amostras de referência certificada (IAEA-356). Todas as rodadas analíticas apresentaram recuperação próxima a 100%, o que garantiu a confiabilidade dos resultados.

As análises para matéria orgânica (MO) foram realizadas por gravimetria após técnica de mineralização em forno mufla durante 24 horas a uma temperatura de 450°C (Lacerda *et al.*,1999).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nas figuras 2, 3 e 4 observamos uma relação direta entre as concentrações de Hg e de MO. Os elevados valores de mercúrio e matéria orgânica foram localizados no ponto próximo à cidade de Porto Velho a jusante das Cachoeiras. As concentrações de mercúrio para Santo Antônio variaram sazonalmente, assim como os valores para matéria orgânica, entre os quais observou-se correlação positiva (Figura 3). No mês de abril, período em que diminuem os índices pluviométricos na região, os sedimentos do leito depositados neste ponto chegaram a 126,4 $\mu g.kg^{-1}$. A cachoeira de Teotônio, palco de exploração mineral, apresentou os menores valores de MO e Hg, 0,56% e 27,0 $\mu g.kg^{-1}$, respectivamente (Figura 4). Considerando sua posição em relação aos demais pontos amostrais, podemos inferir que houve um maior transporte de sedimentos para outros ambientes à jusante, processo que é intensificado com o aumento da vazão no período de chuvas na região.

CONCLUSÕES

Não temos valores de referência para ambientes na Amazônia, mas Jardim (1988) indica limite de 40,0 $\mu g.kg^{-1}$ de mercúrio nos sedimentos, em ambientes não contaminados. Na área em estudo, temos valores três vezes mais que essa referência, Porto Velho com 126,4 $\mu g.kg^{-1}$.

Estes resultados indicam a presença de mercúrio no rio Madeira e sua persistência no ambiente. O estudo indica, ainda, que é necessário um monitoramento constante para conhecermos o ciclo global do mercúrio, principalmente porque temos populações no entorno da área em estudo, onde a alimentação diária tem como base o pescado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASTOS, W.R; MALM, O; PFEIFFER, W. C. & CLEARY, D. 1998. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon-Brasil. Ciência e Cultura, 50(4): 255-260.

LACERDA, L.D. & MENESES, C.F. 1995. O mercúrio e a contaminação de reservatórios no Brasil. *Ciência Hoje*, 19(110): 34-39.

LACERDA, L.D; RIBEIRO, Jr, M.G; SOUZA, M. & AYRES, G.A. 1999. *Distribuição de mercúrio em solos e sedimentos lacustres na Região de Alta Floresta, MT*. CETEM/MCT, 23: 1-23.

LINHARES, D.P; OLIVEIRA, R.C; SILVEIRA, E.G. & BASTOS, W.R. 2002. Estudo Epidemiológico em Populações de Ribeirinhos por Meio das Determinações de Hg Em Cabelo. Pesquisa & Criação. *Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal de Rondônia*, XI. PROPEX/EDUFRO, 1:265-271.

SOUZA FILHO, P.W.M; QUADROS, M.L.E.S; SCANDOLARA, J.E; SILVA FILHO, E.P. 1999. Compartimentação Morfoestrutural e Neotectônica do Sistema Fluvial Guaporé-Mamoré-Alto Madeira, Rondônia – Brasil. *Rev. Bras. Geoc.*, 29 (4): 169-476.

CHRISTOFOLETTI, A. 1981. *Geomorfologia Fluvial*. v.1. Edgard Blucher, 313p.

KITAMURA, P.C. 1994. *A Amazônia e o desenvolvimento sustentável*. EMBRAPA, 102-113.

SIOLI, H. 1991. *Amazônia: Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais*. 3.ed. Vozes, 73p.

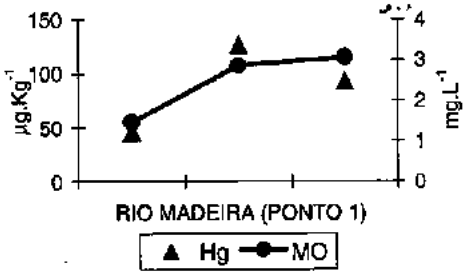


Figura 1. Rio Madeira: Localização dos pontos de coleta

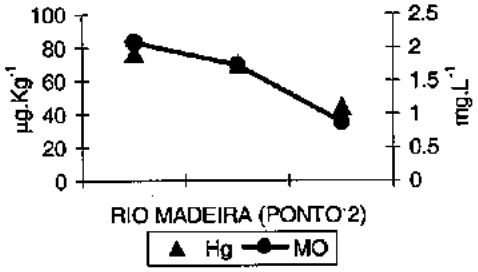


Figura 2. [Hg] e MO nos Sedimentos do leito

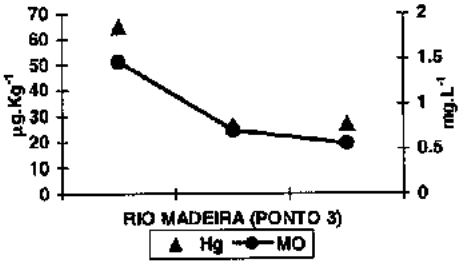


Figura 3.[Hg] e MO nos Sedimentos do leito

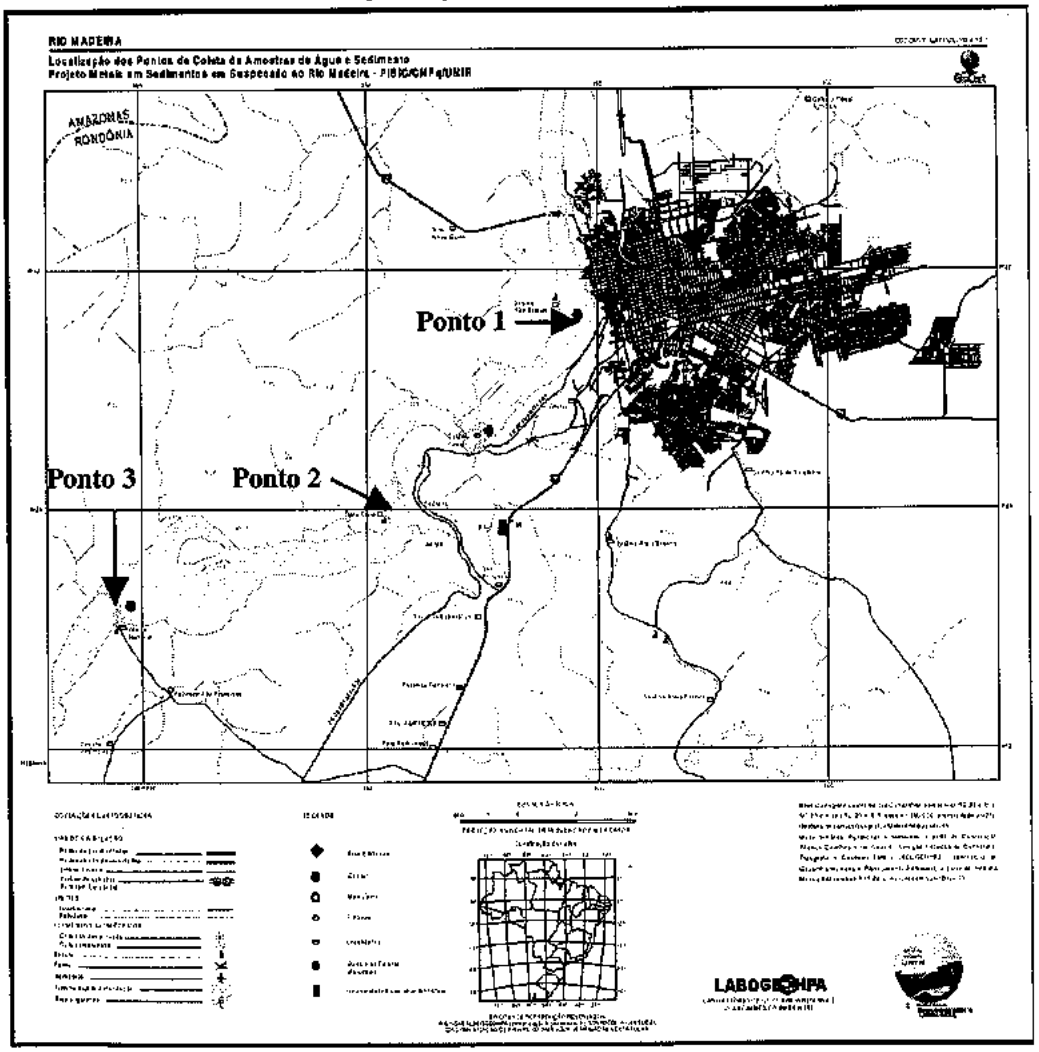


Figura 4. [Hg] e MO nos Sedimentos do leito

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO PRELIMINAR SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA DE FOLHELHOS ASSOCIADOS À FORMAÇÃO PIRABAS (FALÉSIA DA PRAIA DO BISPO, ILHA DE MOSQUEIRO – PA)

Barros, A.E.F.[1]; Costa, W.A.[2] & Lima, W.N.[3]

[1]Mestranda em Geoquímica, CPGG/CG/UFPA; [2]Geóloga, CG/UFPA; [3]Orientador, CPGG/CG/UFPA

ABSTRACT

Organic matter-rich (Bispo beach, sea cliff, Mosqueiro Island, State of Pará, Brazil) is submitted to the spectroscopic infrared study. The results show association with limestone of the Pirabas Formation and different stages of maturation.

INTRODUÇÃO

Este trabalho faz parte de um estudo mais amplo relacionado com aspectos mineralógicos e geoquímicos, com ênfase para ocorrência da matéria orgânica. A importância do estudo geoquímico sobre a matéria orgânica está relacionada com a dinâmica de sedimentação e posterior formação de rochas sedimentares (Berner, 1971; Degens, 1965). Os argilitos (folhelhos), por exemplo, apresentam diferentes estádios de maturação; os folhelhos mais ricos em material arenoso são mais maturos (Berner, 1971; Degens, 1965). Por seu turno, a matéria orgânica associada ao ambiente de sedimentação pode ter tido sua origem em planícies de inundação, leque aluvial, lagunas e pântanos, por exemplo. Nos processos diagenéticos, uma lama calcária pode ser convertida em calcário cristalino; por sua vez, a pirita sedimentar, em geral, está diretamente associada à matéria orgânica (Berner, 1971; Degens, 1965). Visando um trabalho mais amplo, selecionou-se material de perfil litológico (275 m de profundidade) obtido a partir de trabalhos de perfuração de poços tubulares para captação de água subterrânea (falésia situada na praia do Bispo, ilha de Mosqueiro, PA). Esse material apresenta características que possibilitam uma interpretação sobre os aspectos geoquímicos relevantes sobre a matéria orgânica e minerais de ferro e enxofre, argilominerais, carbonato e variedades de quartzo associados a folhelhos da Formação Pirabas. Para este trabalho, especificamente, enfatizou-se o estudo espectroscópico preliminar sobre a matéria orgânica presente no folhelho considerado. Para tanto, recorreu-se à obtenção de registro de espectros de absorção na região do infravermelho.

RELATO DO TRABALHO

A ilha de Mosqueiro é um conhecido balneário situado no município de Belém (PA), facilmente alcançado por rodovias federal (BR-316) e estadual (PA-391). A figura 1 mostra a localização geográfica e a situação do ponto em que se posiciona o perfil em estudo (falésia da praia do Bispo). O perfil litológico pode ser resumido, brevemente, segundo as associações com material do Pós-Barreiras (mais superficial), Barreiras (intermediário) e da Formação Pirabas, mais profundo, constituintes das coberturas cenozóicas (Rossetti *et al.*, 1989; Góes *et al.*, 1990). Enquanto o Grupo Barreiras nessa área é predominantemente continental, os sedimentos da Formação Pirabas são de origem marinha. O material do Pós-Barreiras é representado, principalmente, por sedimentos areno-argilosos, inconsolidados, associados a níveis de seixos de arenito ferruginoso. Arenitos, siltitos, argilitos e conglomerados representam o material do Grupo Barreiras. A Formação Pirabas é representada, predominantemente, por calcários fossilíferos com intercalações de margas, arenitos e folhelhos cinza-esverdeados a negros.

As amostras foram minuciosamente examinadas (observação com uso de lupa), selecionando-se um conjunto inicial de 53 pacotes acondicionados em sacos de polietileno, buscando-se, tanto quanto possível, material que apresentasse efervescência perante o ácido clorídrico. Posteriormente foram selecionadas apenas as amostras que, aparentemente, apresentassem maior conteúdo de matéria orgânica dentro dos pacotes dos folhelhos, chegando-se a um total de 18. Após observações preliminares, utilizando-se difratometria de raios-X e análise química (carbono orgânico, nitrogênio orgânico e espectroscopia de absorção no infravermelho), foi selecionado um grupo de 8 amostras consideradas mais significativas para este estudo espectroscópico. Os espectros de absorção na região do infravermelho para esse grupo de amostras aparecem nas figuras 2 e 3. Esses espectros foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo FTIR 1760X, acoplado a um registrador automático, cobrindo o intervalo de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1}. As amostras foram submetidas à prensagem em KBr sob concentração aproximada de 1% após pulverização e homogeneização em gral de ágata.

As estimativas de matéria orgânica (obtidas através da determinação de carbono orgânico) levaram a percentuais variados, chegando a um máximo em torno de 21%. Os resultados obtidos para carbono orgânico e nitrogênio orgânico levaram a valores diferenciados para a razão C/N, mostrando diferentes estádios de maturação. Portanto, domina nessas 8 amostras, o material geológico inorgânico, isto é, a denominada

fração mineral nesse folhelho natural do ambiente de sedimentação (neste caso, o perfil considerado pertencente ao pacote sedimentar da bacia da foz do rio Amazonas, de acordo com Schaller et al., 1971). Por suas características (mostrou efervescência perante o ácido clorídrico), esse material é considerado folhelho associado ao ambiente de sedimentação da Formação Pirabas. Um breve exame das figuras 2 e 3 mostra semelhanças e diferenças entre os 8 registros de espectros obtidos neste trabalho. Chamam atenção os espectros das amostras MO 92-93, MO 105-109, MO 175-182, MO 221 e MO 275, onde se observa domínio de caulinita representada pelas bandas devidas à hidroxila (vários desdobramentos registrados no intervalo de 3700-3300cm^{-1}), a banda às proximidades de 1640-1600 cm^{-1} (também relacionada à água de constituição da caulinita) e demais bandas devidas a silicato. O domínio de quartzo aparece na amostra MO 194. Enquanto a caulinita exibe absorção em torno de 1030cm^{-1}(aproximadamente), o quartzo mostra absorção em torno de 1090cm^{-1}. A ocorrência de bandas às proximidades de 1430cm^{-1}(amostras MO 175-182, MO 221 e MO 222-225) está associada à presença de carbonato (atribuída ao calcário da Formação Pirabas). Essas interpretações sobre os espectros foram baseadas nos textos de Marel & Beutelspacher (1976) e Farmer (1974).

A abordagem sobre a ocorrência de matéria orgânica presente em folhelhos e xistos, por exemplo, deve levar em conta os estudos espectroscópicos envolvendo ocorrência de substâncias húmicas (Stevenson, 1982; Marel & Beutelspacher, 1976). Com efeito, o registro de bandas de absorção no intervalo de 3000-2800cm^{-1}, atribuídas à ligação C-H de grupos metil e metileno de cadeias orgânicas alifáticas longas; o registro, mais ou menos pronunciado de bandas às proximidades de 1720-1700cm^{-1}, ou de seu deslocamento para regiões menos energéticas, em torno de 1650-1600cm^{-1}, é atribuído à ligação C=O de grupos carboxila (de ácidos carboxílicos, seus sais e derivados orgânicos) e carbonila (de cetonas); e de bandas nem sempre registradas nos intervalos de 1590-1520cm^{-1} (atribuídas à ligação C=C de estruturas aromáticas) constituem exemplos definitivos da ocorrência de substâncias húmicas no folhelho aqui considerado para estudo. Com exceção das registradas no intervalo de 3000-2800cm^{-1}, as demais bandas, porém, ou aparecem sobrepostas às de silicato ou carbonato, ou se mostram pouco intensas. A média ou baixa intensidade está relacionada com o menor percentual da fração orgânica comparada à fração mineral no folhelho.

Destaque-se ainda, que uma diminuição acentuada (ou quase ausência) das bandas devidas aos grupos metil e metileno (intervalo de 3000-2800cm^{-1}) sugere variação no domínio de ocorrência desses componentes nas cadeias orgânicas das substâncias húmicas, chegando à sua quase ausência (amostras MO 222-225 e 105-109), indicando, assim, uma intensificação no estádio de formação de carvão mineral. Deste modo, enquanto as substâncias húmicas dominam nos estádios de formação da turfa, podem diminuir apreciavelmente nos estádios de linhito, hulha e antracito.

CONCLUSÕES

A identificação de grupos metil e metileno (de cadeias alifáticas longas) e os indicativos de bandas atribuídas aos grupos carboxila (de ácidos carboxílicos, seus sais e derivados orgânicos) e carbonila (de cetonas) e às freqüências de vibração da ligação C=C de estruturas aromáticas são representativos de ocorrência de polímeros naturais, isto é, de geopolímeros (característicos de substâncias húmicas); (2) a caracterização da fração inorgânica (caulinita e quartzo, por exemplo), dominante nos espectros, se encontra em conformidade com os percentuais mais baixos da fração orgânica (máximo observado em 21%) nesse folhelho de Pirabas; (3) o registro de baixas intensidades das bandas devidas aos grupos metil e metileno (intervalo de 3000-2800cm^{-1}) pode estar associado ao maior estádio de maturação desse folhelho (amostras Mo 222-225 e 105-109); com efeito, folhelhos mais maturos são mais arenosos, e predomina o quartzo como componente dominante; nesses casos, espera-se que o estádio de maturação desse folhelho mais se aproxime do estádio do linhito; (4) por outro lado, o registro dessas bandas devidas aos grupos metil e metileno, para as demais amostras, sugere, portanto, estádios de maturação correspondentes entre a turfa e o linhito, o que parece revelar a complexidade desse ambiente de deposição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNER, R.A. 1971. *Principles of Chemical Sedimentology*. New York, McGraw-Hill Book.

DEGENS, E.T. 1965. *Geochemistry of sediments*. Prentice-Hall.

FARMER, V.C. 1974. *The infrared spectra of minerals*. London, Mineral Society.

GÓES, A.M; ROSSETTI, D.F; NOGUEIRA, A.C.R. & TOLEDO, P.M. 1990. Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no nordeste do estado do Pará. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Ser. Ciênc. Terra* 2: 3-15.

MAREL, H.W. van der & BEUTELSPACHER, H. 1976. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam, Elsevier,.

ROSSETTI, D.F.; TRUCKENBRODT, W. & GÓES, A.M. 1989. *Estudo paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, nordeste do Pará. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Ser. Ciênc. Terra* 1 (1): 25-74.

STEVENSON, F.J. 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York, Wiley-Interscience.

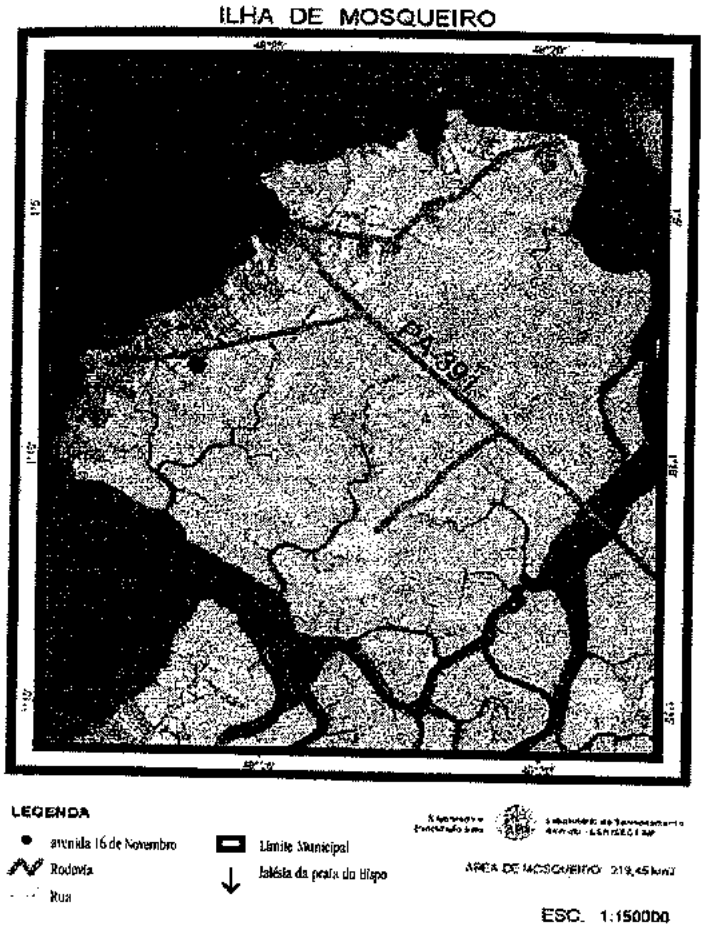


Figura 1. Mapa de localização e acesso à área fisiográfica.

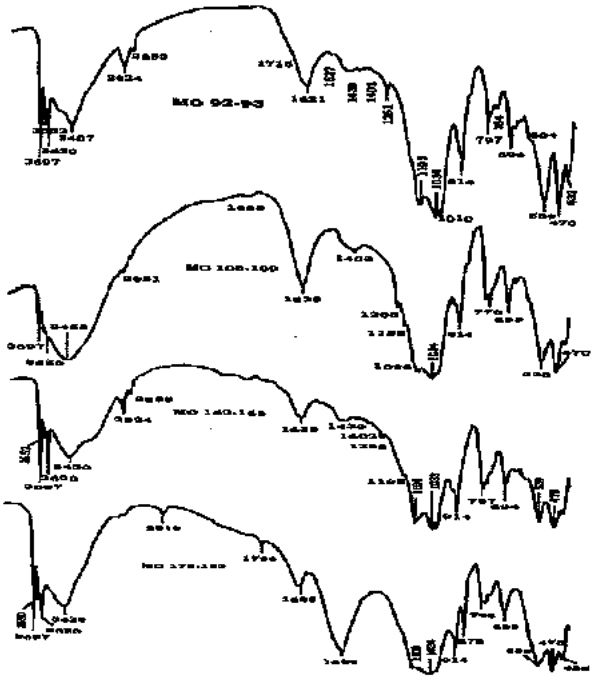


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho. Prensagem em KBr. Folhelho argiloso, de cinza-esverdeado a negro acinzentado. Perfil litológico da falésia da praia do Bispo (ilha de Mosqueiro, PA). Material separado manualmente.

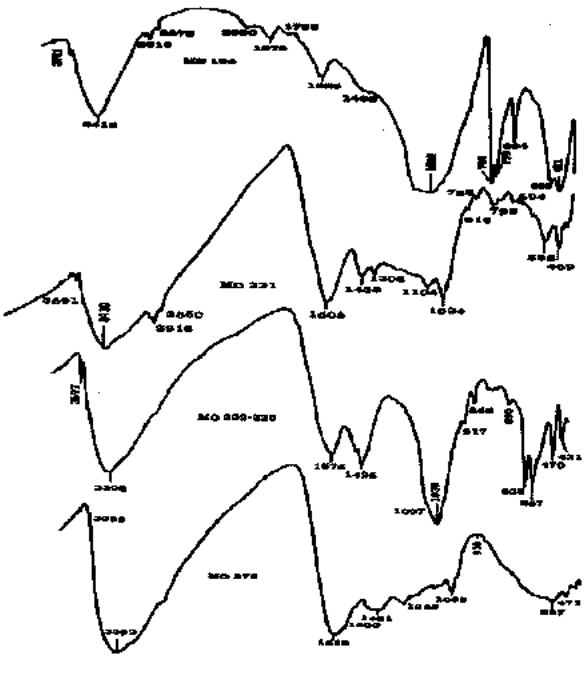


Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho. Prensagem em KBr. Folhelho cinza-esverdeado à cinza escuro associado a material arenoso. Perfil litológico da falésia da praia do Bispo (ilha de Mosqueiro, PA). Material separado manualmente.

ANÁLISE DE ÍNDICES PEDOGEOQUÍMICOS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA OBTIDOS DE ROCHAS BÁSICAS DA REGIÃO DE CASA BRANCA (SP)

Ohara, T.[1]; Jiménez-Rueda, J.R.[2] & Stefani, P.L.[3]

[1]INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos-SP. ohara@ltid.inpe.br;
[2]IGCE/UNESP de Rio Claro; [3]IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

ABSTRACT

This article presents the evaluation of the pedogenetic evolution, through the integrated analysis of pedogeochemical data of weathering profiles with the information of the physical environment, particularly of basic rocks, distributed in the area of Casa Branca (SP). Sills and diabase dikes associated to extrusive basalt of the Serra Geral Formation represent these basic rocks. The pedogeochemical data are presented in a two-dimensional graphic of the pedogeochemical indexes known as Index of Potential Alteration (IPA) and Index of Product of Alteration (IPR), that can evaluate and evidence the different levels of weathering alteration, besides the retro-organization presence in the pedogenetic horizons and/or volumens.

INTRODUÇÃO

Este artigo apresenta a avaliação da evolução pedogênica, através da análise integrada de dados pedogeoquímicos de alteração intempérica com as informações do meio físico, particularmente de rochas básicas, distribuídas na região de Casa Branca (SP).

São representadas genericamente por sills e diques de diabásio associados a derrames basálticos da Formação Serra Geral.

Os magmatitos básicos originaram-se a partir de intenso diastrofismo de ruptura (tafrogênese), acompanhado de vulcanismo básico toleítico que ocorreu, na Bacia do Paraná, desde o fim do Jurássico até o Cretáceo, o que lhe confere uma idade aproximada entre 90 e 150 M.a..

Macroscopicamente as rochas dessa Formação apresentam textura afanítica a subfanerítica, cor verde escuro a preta, estrutura maciça, ou com diaclasamento predominantemente horizontal e vertical, causado por esforços de tensão originados pelo resfriamento do magma (Massoli, 1981).

A distribuição é irregular, os tamanhos e formas geométricas dos afloramentos também, porém, muitos corpos basálticos sustentam serras e o maior deles ocorre na porção sudoeste da área de estudo, onde uma sondagem realizada na cidade de Santa Cruz das Palmeiras revelou a espessura de 150 m, segundo Massoli (1983).

Freqüentemente os diabásios exibem estrutura denominada disjunção colunar, que consiste na formação de grandes prismas hexagonais, originados por esforços de contração atuantes durante o resfriamento do magma.

Para Soares et al. (1973), o contato com as formações subjacentes apresenta-se ondulado, com os magmatitos básicos assentando-se sobre as irregularidades do relevo preexistente. Após as primeiras erupções básicas, continuou a deposição de areias, mostrando haver uma contemporaneidade entre o ambiente eólico desértico da Formação Botucatu e o magmatismo (Massoli, 1981).

O contato superior da Formação com as unidades mais recentes é discordante, marcado por uma importante superfície erosiva (Superfície Japi de Almeida, 1964, apud IPT, 2000), cujo desenvolvimento resultou na destruição dos aparelhos vulcânicos e a exposição de diques e outras estruturas subvulcânicas (Almeida 1986, apud IPT, 2000).

O predomínio do clima tropical úmido existente na região favoreceu a meteorização destas rochas, constituindo um solo agrícola de excelente qualidade, sobre o qual freqüentemente está ocupado pelo cultivo da cana-de-açúcar.

PROCEDIMENTOS

As informações do meio físico e de anomalias morfoestruturais utilizadas neste estudo foram obtidas do trabalho de zoneamento geoambiental da região de Casa Branca efetuado por Stefani (2000).

Os índices pedogeoquímicos aqui considerados foram o Índice de Alteração Potencial (IPA) e o Índice de Produto (IPR), os quais correspondem àqueles utilizados por Reiche (1943; 1950) e Colman (1982), para avaliar e evidenciar os diferentes níveis de alteração intempérica, e são definidos por:

$IPA = 100(\Sigma bases - H_2O)/(\Sigma bases + SiO_2 + SR_2O_3)$

$IPR = 100(\Sigma iO_2)/(\Sigma lO_2 + \Sigma R_2O_3)$, onde

$\Sigma bases = Mg + Ca + Na + K$

$\Sigma R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$.

Com a progressão da alteração intempérica, o índice IPA decresce rapidamente com a perda de bases e com o ganho da água, e o índice IPR decresce mais lentamente com a perda da sílica. R_2O_3 funcionam como uma referência nesses índices.

Outros índices pedogeoquímicos analisados (KI, KII, CIA) foram baseados em trabalhos da EMBRAPA/SNLCS (1979), Mattos e Jiménez-Rueda (1990) e Ohara *et al.* (1996).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O litotipo rochas básicas (V) encontra-se representado por cinco (5) perfis de alteração intempérica (Figura 1).

Perfil de alteração intempérica M4

Localiza-se na porção sudoeste da região de Casa Branca. A fisiografia é de planaltos muito baixos, fracamente dissecados e não orientados (Pmbfdn). A unidade geopedológica é de Cambissolos Háplicos distroférricos típicos (CXdf), em região de monoclinal estrutural e baixo topográfico. Ocorrem alinhamentos estruturais e as falhas situam-se nas cercanias do corpo. Após análises de laboratório, foi classificada como unidade de alteração intempérica (*uai*) alítica e/ou paragênese gibbsita, e cobertura de alteração intempérica (*cai*) cambissólica.

Perfil de alteração intempérica M13

Situa-se a nordeste do município de Casa Branca, a sul do Rio Verde. Apresenta-se em planalto médio, fracamente dissecado e não orientado (Pmfdn), com Cambissolos Háplicos eutroférricos típicos (CXef) como unidade geopedológica. Está inserido em alto estrutural e alto topográfico, com poucos alinhamentos estruturais. As análises efetuadas indicaram uma unidade de alteração intempérica (*uai*) alítica e/ou paragênese gibbsita, com cobertura de alteração intempérica (*cai*) cambissólica.

Perfil de alteração intempérica M7

Este perfil localiza-se na região central, próximo a cidade de Casa Branca. Fisiograficamente constitui-se de planaltos baixos, fracamente dissecados, não orientados, cobertos por Cambissolos Háplicos distroférricos típicos (CXdf), em alto estrutural e topográfico. Classificou-se a *uai* como alítica e/ou paragênese gibbsita e a *cai* como cambissólica.

Perfil de alteração intempérica M20

Este perfil foi obtido na borda centro-oeste da área estudada, na margem direita do ribeirão das Tabaranas.

Fisiograficamente constitui-se de planaltos baixos, fracamente dissecados, não orientados, com Cambissolos Háplicos distroférricos típicos (CXdf), em alto estrutural e baixo topográfico.

Perfil de alteração intempérica M40

Ocorre na porção centro-norte da área, no lado direito do ribeirão das Congonhas. Fisiograficamente constitui-se de planaltos baixos, fracamente dissecados, não orientados, com Cambissolos Háplicos distroférricos típicos (CXdf), em zona de monoclinal a baixo estrutural e alto topográfico, com poucos alinhamentos estruturais. A *uai* foi classificada como alítica e/ou paragênese gibbsita, com *cai* cambissólica.

Análise dos perfis de alteração intempérica

Fazendo-se uma análise no conjunto dos perfis de alteração intempérica acima descritos e ilustrados na Fig. 1, observam-se dois conjuntos agrupados conforme os seus comportamentos em função dos índices (IPA x IPR) analisados: de um lados os perfis M4 e M13 e de outro lado o conjunto dos perfis M7, M20 e M40.

No caso do primeiro grupo as diferenças entre os valores são relativamente pequenas, se comparadas com o segundo grupo de perfis, que se apresentam com diferenças bem maiores entre os diferentes horizontes dos perfis analisados.

Entretanto, observou-se em todos esses perfis um comportamento de retrogenese marcante, inclusive com ganhos de sílica associados a elementos alcalinos/alcalino terrosos que geraram uma reorganização plásmica, evidenciada por vestígios de gibbsitas que estão sendo substituídas por montmorilonita na atualidade. Em outras palavras, isto significa que as unidades alíticas estão sendo substituídas por bissialíticas/monossialíticas, devido ao abatimento das estruturas que anteriormente tinham sofrido uma latossolização/alitização intensa, comprovado pelos índices CIA tão elevados (desde 95,68 até 99,28).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Verificou-se a possibilidade de estudos complementares, através da análise de índices pedogeoquímicos de perfis de alteração intempérica, podendo-se inclusive caracterizar a presença de retro-organização pedogenética em antigas regiões profundamente alteradas. A análise integrada dos diversos índices pedogeoquímicos com as informações morfoestruturais e de unidades e coberturas de alteração intempéricas, é bastante interessante e promissor, visto que foi possível observar importantes relações entre a presença de anomalias morfoestruturais e o condicionamento da interação de fatores e processos de desenvolvimento pedogenético, inclusive com o condicionamento do desenvolvimento das coberturas e das unidades de alteração intempérica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLMAN, S.M. 1982. *Chemical weathering of basalts and andesites: evidence from weathering rinds.* Washington, U.S. Geological Survey Professional Paper, 1246:1-51.

EMBRAPA/SNLCS. 1979. *Manual de métodos de análises de solo.* Rio de Janeiro, Embrapa/SNLCS.

IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 2000. *Diagnóstico da situação atual dos Recursos Hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Pardo.* Relatório Final. São Paulo. (Relatório 40.670).

MASSOLI, M. 1981. Geologia do Município de Santa Rita do Passa Quatro, SP. *Rev. IG. São Paulo*, 2(2):35-45. jun./dez.

MASSOLI, M. 1983. Geologia da Folha de Piraçununga, *SP. Rev. IG, São Paulo*, 4(1/2):25-51. jan./dez.,

MATTOS, J.T. & JIMÉNEZ-RUEDA, J.R. 1990. Estudos das correlações entre respostas espectrais e os índices de alteração intempéricas dos maciços rochosos (cristalino) numa região do litoral paulista. *Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, 6. Manaus.

OHARA, T.; JIMÉNEZ-RUEDA, J.R. & MATTOS, J.T. 1996. Análise correlativa de dados geoquímicos com as anomalias morfoestruturais para a caracterização pedogenética da região do alto-médio Paraíba do Sul. *Congresso Latino-americano de Ciência do Solo*, 13. Anais. Águas de Lindóia, CD-Rom.

REICHE, P. 1943. Graphic representation of chemical weathering. *J. Sedim. Petrol.*, 13: 58-68.

REICHE, P. 1950. *A survey of weathering processes and products*. New Mexico, New Mexico University Publication in Geology, 3:1-95.

SOARES, P.C. *et al.* 1973. Geologia do nordeste do Estado de São Paulo. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 27. Anais. Aracaju, Sociedade Brasileira de Geologia, 1:209-228.

STEFANI, F.L. 2000. *Zoneamento geoambiental da região de Casa Branca/SP*. São José dos Campos, INPE, 172 p. CD-Rom. Dissertação de mestrado.

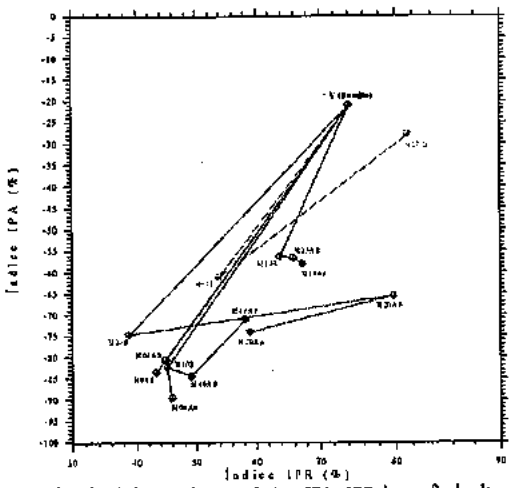


Figura 1: Gráfico dos índices pedogeoquímicos IPA e IPR dos perfis de alteração intempérica obtidos de rochas básicas (V).

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARTEFATOS CERÂMICOS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO "ILHA DE TERRA" – MUNICÍPIO DE MELGAÇO – CAXIUANÃ/PA E DO SÍTIO SANTA MARIA/RS

Arcanjo, S.H.S. [1]; Kern, D.C. [2]; Costa, M.L. [1]; Frazão, F.J.L. [2]; Marques, F.L.T.[2] & Soares, A.[3]

[1]Universidade Federal do Pará. shs@ufpa.br; [2]Museu Paraense Emílio Goeldi. kern@museu-goeldi.br;
[3]Universidade Federal de Santa Maria-UFSM. Santa Maria-RS

ABSTRACT

This paper supplies data of mineralogical studies obtained through images of Scanning Electron Microscope (SEM) applied to ceramic fragments from "Ilha de Terra" archaelogical site and of a trench, both located in the homonymous community, next to Cientific Station Ferreira Pena, Caxiuanã region, Para State, as well as from Saint Maria archeological site, at Rio Grande do Sul State. The mineralogical aspects between them will be compared along this paper.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O presente trabalho fornece dados de estudos mineralógicos obtidos através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em fragmentos cerâmicos pertencentes ao Sítio Arqueológico "Ilha de Terra" e de uma trincheira, ambos localizados na comunidade homônima, próxima à Estação Científica Ferreira Pena (ECFP), região de Caxiuanã, município de Melgaço/PA, assim como do Sítio Santa Maria no Estado do Rio Grande do Sul. Oportunamente serão tecidos comentários comparativos entre os mesmos.

Na comunidade Ilha de Terra foram até o momento identificados 7 sítios arqueológicos, os quais, pelo risco imediato de destruição, foram submetidos a um processo de salvamento arqueológico. Na área, foi realizada prospecção geofísica, através de método magnético, para a determinação da extensão da camada de ocupação humana pretérita, sendo aplicada também a prospecção de feições de argila queimada e cavidades preenchidas com detritos ou sedimentos (Aitken *et al.*, 1958, 1960, 1961, *apud* Alves & Lourenço, 1981). O terreno prospecto foi quadriculado com transversais E-W e N-S, com intervalos de 5 metros onde foram realizadas 8 sondagens.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados fragmentos de cerâmica arqueológica coletados no sítio PA–GU-14: Ilha de Terra. O mesmo está localizado geograficamente entre as coordenadas S 01°35'25,3" W 51°18'57,3", às margens do furo do Camuim, área de influência da baía de Caxiuanã, município de Melgaço/PA.

O material estudado havia sido coletado em diferentes etapas de salvamentos arqueológicos e foi devidamente acondicionado em sacos plásticos e caixotes de papelão, identificados e armazenados no pavilhão de materiais de campo da Coodenação de Ciências da Terra e Ecologia do Museu Paraense Emílio Goeldi.

Inicialmente, as urnas foram escavadas para a retirada dos sedimentos agregados em seu interior e na parte externa. Em uma das urnas (S-6), após ter-se concluído a escavação da parte interna, esta foi preenchida com um molde feito de papel higiênico e cola branca, para possibilitar que fosse virada e tivesse início, então, a escavação da parte externa da mesma, evitando, dessa forma, uma maior fragmentação da cerâmica. Em seguida, as amostras de sedimentos foram pulverizadas e passadas em peneira com malha de 2 mm de diâmetro.

ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As microestruturas das cerâmicas foram investigadas no Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) do Museu Paraense Emílio Goeldi, seguindo às recomendações básicas de Bisdom (1981).

Foram analisados fragmentos de cerâmica e ossos soltos, apenas fixados nas bases com uma cola de prata (Ag). Os fragmentos mais representativos foram previamente secos em estufa a 50°C durante 2 a 3 horas, selecionados em seguida, em uma lupa binocular e assentados ou fixados em pequenas plataformas de alumínio, recapeadas com uma fita adesiva dupla-face de carbono. Na seqüência, o material foi metalizado com ouro durante 2 minutos. As imagens e análises foram feitas utilizando-se as mesmas condições aplicadas às seções delgadas. Desta forma, as imagens foram digitalizadas a uma voltagem acelerada na faixa de 5 a 10 kv e as microanálises feitas a uma voltagem de 20 kv usando um detector de energia dispersiva GRESHAM de raios-X (SDE) acoplado ao microscópio de varredura eletrônica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O argilomineral facilmente identificado na cerâmica das urnas de Caxiuanã é a caulinita (Figura 1B), semelhante a das urnas do Sítio Santa Maria, no Rio Grande do Sul (Figura 1H e 1I). Uma variação composicional foi verificada em fragmentos de artefatos cerâmicos em trincheira (Figura 2 A,B) da comunidade Ilha de Terra, onde provavelmente o argilomineral é a esmectita, ou outro mineral com enriquecimento em Mg (0,16 a 0,35%), Fe (1,57 a 3,4%), Mn (0,97%) e P (0,95%), além dos elementos que aparecem com maiores teores: O (57,6 a 61,3%), Al (13,8 a 16,2%) e Si (16,1 a 22,6%). Sugestivamente, alguns dos minerais que apresentam estes elementos são:
heterosita ($Fe^{+++}PO_4$), sarcopsídeo (Fe^{++}, $Mn,Mg)_3(PO_4)_2$,
barbosalita ($Fe^{++}Fe^{+++}{}_2(PO_4)_2(OH)_2$),
garyanselita $(Mg,Fe^{+++})_3(PO_4)_2(OH,O)\cdot 1,5(H_2O)$.

Além dos argilominerais, destacam-se grãos de quartzo (Figura 1A) com freqüência e cristais de albita em menores proporções (Figura 2A). O zircão foi detectado como raro mineral pesado. Em algumas cerâmicas, ocorrem impurezas de restos vegetais ou madeira (Figura 1C), provavelmente misturados à argila, propositadamente para garantir o melhor tempero da cerâmica (ou antiplasto), hábito comum nas atividades de olaria da região de Caxiuanã, conforme já havia sido constatado por Kern (1996), que descreveu o cariapé (casca de árvore) entre os temperos de cerâmica. Os fragmentos de madeira, quando registrados em profundidade (40 – 50 cm) na trincheira, apresentam-se parcial ou totalmente substituídos por sílica, ou ainda preenchidos por argila (Figura 2E, F, G). Adicionalmente, como foi constatada em algumas imagens, além do cariapé registrou-se a presença de um organismo semelhante a uma alga imersa na argila (Figura 1D). A respeito deste detalhe, ressalta-se também que, as comunidades utilizavam como antiplasto o cauixi (espongiário de água doce), anteriormente reportado por Kern (1996). Outros registros foram cristas de fosfato de ferro (14,8% de Fe e em menor proporção o P com 5,6%) recapeando a superfície argilosa, muito comum entre os fragmentos de cerâmica retirados da trincheira (Figura 2C). Além dessas cristas, algumas estruturas tubulares, com enriquecimento em ferro (18,8% Fe), foram detectadas (Figura 2D).

Uma das urnas analisadas, é uma urna funerária, contendo várias dezenas de ossos, centimetricamente fragmentados, misturados a sedimentos do interior da mesma. Alguns detalhes da superfície desses ossos são mostrados nas imagens da figura 1 (E, F, G). É interessante notar que superfícies aparentemente lisas e maciças escondem microcavidades que podem armazenar pelotas de argila (Figura 1F), extremamente porosas quando vistas em ampliação.

CONCLUSÕES

A composição mineralógica descrita para os fragmentos cerâmicos de sítios arqueológicos da região de Caxiuanã, assemelha-se àquela dos sedimentos encontrados em urnas dessa região, sendo constituídos principalmente por quartzo e caulinita, minerais identificados facilmente nos solos amazônicos em geral. A caulinita é ainda o componente principal dos fragmentos cerâmicos do Sítio Santa Maria-RS. Apesar de aparente comum, a caulinita não foi constatada entre os fragmentos de artefatos cerâmicos de trincheira, onde o argilo mineral apresenta-se mais enriquecido em Mg, Fe, Mn e P, podendo tratar-se provavelmente de esmectita. Discute-se, a princípio, se os povos indígenas utilizavam fontes diversificadas para retirada da matéria-prima na confecção de urnas funerárias e vasilhas ou adornos cerâmicos em geral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J.A. & LOURENÇO, J.S. 1981. Métodos geofísicos aplicados à arqueologia no Estado do Pará. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Geologia*, 26:1-52.

BISDOM, E.B.A. 1981. Sub microscopy of soils and weathered rocks. Wageningen, Center for Agricultural Publishing and Documentation, 320 p.

KERN, D.C. 1996. Geoquímica e pedogeoquímica de Sítios Arqueológicos com Terra Preta na região de Caxiuanã, município de Portel/PA. Belém, UFPA/CPGG/Centro de Geociências, 230 p. Tese de doutorado.

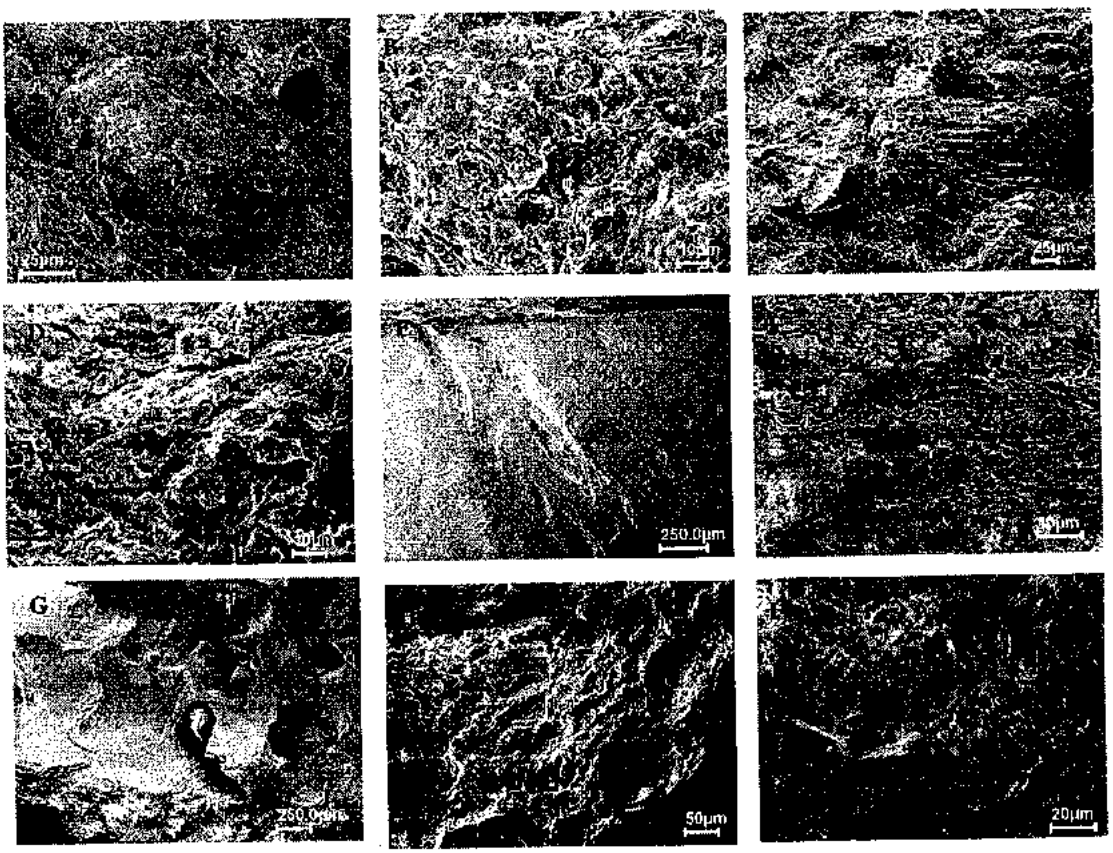


Figura 1. Imagens do MEV em fragmentos de urnas do sítio Ilha de Terra. A) Detalhe de grão de quartzo imerso na caulinita (Urna S-2). B) Aspecto geral da caulinita (Urna S-3). C) Vegetal + caulinita (Urna S-4). D) Cauixi imerso na argila (Urna S-8). E) Superfície externa do osso (Urna S-8). 63x. Ampliação 63x. F) Superfície externa do osso (Urna S-8). Ampliação 1540x. G) Superfície externa do osso contendo pelota de argila em uma cratera (Urna S-8). H) e I) Imagens do MEV em fragmentos cerâmicos do sítio Santa Maria/RS mostrando caulinita (amostras 256-003 e 256-008 respectivamente).

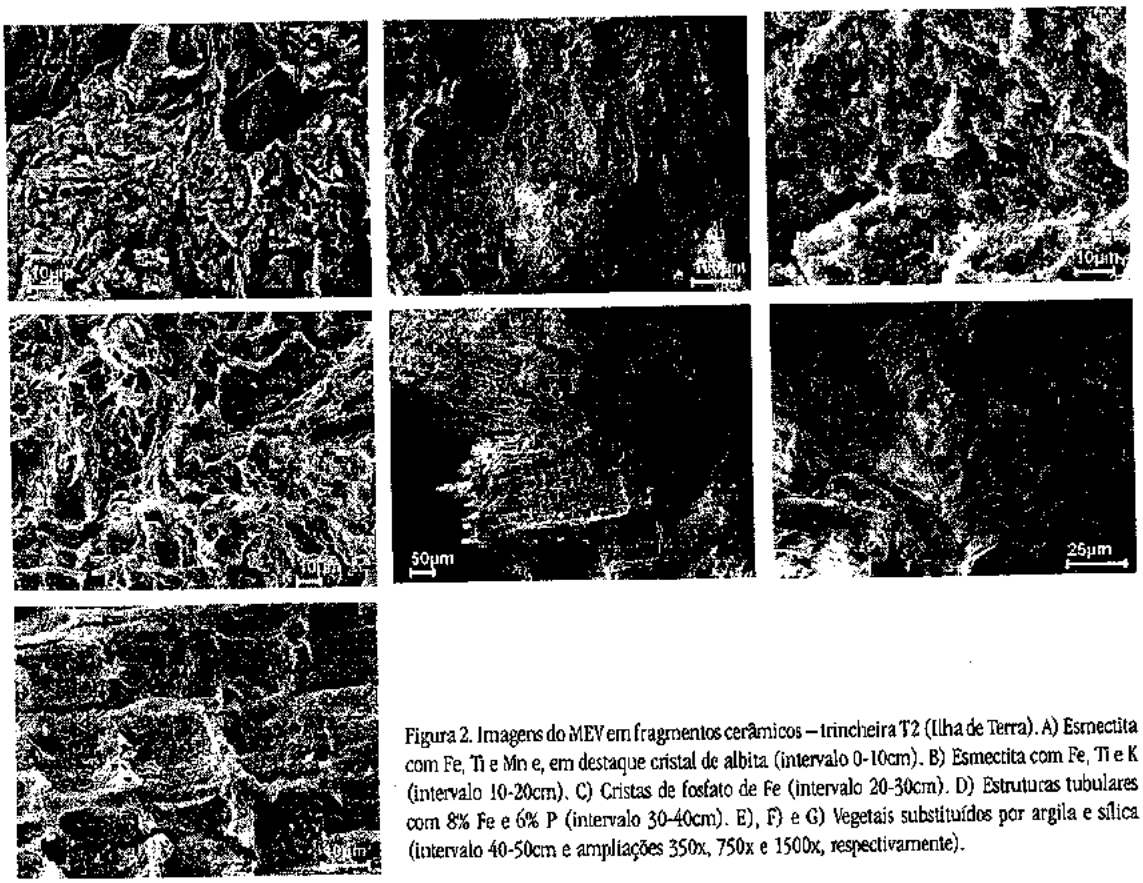


Figura 2. Imagens do MEV em fragmentos cerâmicos – trincheira T2 (Ilha de Terra). A) Esmectita com Fe, Ti e Mn e, em destaque cristal de albita (intervalo 0-10cm). B) Esmectita com Fe, Ti e K (intervalo 10-20cm). C) Cristas de fosfato de Fe (intervalo 20-30cm). D) Estruturas tubulares com 8% Fe e 6% P (intervalo 30-40cm). E), F) e G) Vegetais substituídos por argila e sílica (intervalo 40-50cm e ampliações 350x, 750x e 1500x, respectivamente).

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE HORIZONTES REGOLÍTICOS POR ANÁLISE FATORIAL – EXEMPLO ÁREA JACAPAE, CARAJÁS-PA

Medeiros Filho, C.A.[1] & Angélica, R.S.[2]

[1] Companhia Vale do Rio Doce (CVRD/DIPM). carlos.augusto.medeiros@cvrd.com.br
[2] Centro de Geociências (UFPA). angelica@ufpa.br

ABSTRACT

Regolith mapping and soil geochemical prospecting were carried out in three areas in the Carajás Mineral Province, SE of Pará State. The plateaus of the Guarujá and Jaca areas should represent records of the South American Surface, modified by further erosion and weathering events. On the other hand, the plateau of the Paulo Afonso area would be a record of the South American Surface that rests inside low relief lands (Velhas Surface). Four main regolithic horizons (above fresh rock) had been defined and individualized in the studied areas, from base to top: saprolite, transition zone, dismantled iron crust and latosol. In the central zone of the plateau regime the weathering profile is usually complete, while in the slopes and low relief regimes it becomes truncated by erosion of the two upper horizons. Sampling of the outcropping regolithic material resulted in a representative amount of samples from all horizons in the three worked areas. Multielement geochemical analysis for 18 elements was carried out using ICP-OES after acid digestion. Summary statistics for each element was done considering the different horizons as separated populations in order to evaluate element throughout the weathering profile. The results show clear preferences of certain elements for specific horizon in terms of enrichment or depletion. The joint analysis of the three areas has permitted us to separate the studied elements into three distinct groups according to their geochemical associations and the profile's behavior: a) Group 1 – Fe, Cr, V, Sb, You, Co, Pb, Zn and Au that exhibit a clear enrichment in the dismantled iron crust horizon; b) Group 2 – Ca, Ba, Mg, Mn, Cu, Ni and La, that present higher mean values in the transition zone horizon; c) Group 3 – represent only by Al that clearly shows higher average value in the latosol horizon and related to the very high kaolinite contents. The Factor Analysis that was carried out in the three worked areas, and the geochemical data obtained from drillings in the Guarujá plateau had reinforced such geochemical associations and styles of element behavior.

INTRODUÇÃO

Trabalhos de prospecção geoquímica de solos foram desenvolvidos, na área Jacapae, concomitantes aos mapeamentos de regolitos e geológico. A área Jacapae está localizada em Carajás, próximo à confluência dos rios Aquiri e Itacaiúnas, distando cerca de 75km a oeste do Núcleo Urbano de Carajás. A geologia da área é constituída, dominantemente, por metassedimentos da Formação Águas Claras, com diques gabróicos subordinados. Do ponto de vista geomorfológico, a área apresenta na parte Este um relevo na forma de platô, que tem direção EW, com inflexão para NNE na sua porção Oeste. A diferença de cotas topográficas, entre a base do platô e o seu ponto mais elevado, é de cerca de 410 m. Ele apresenta uma vertente íngreme, iniciando-se na cota 200 m e se estendendo, com aclive forte, até as cotas de 500 a 550 m. De maneira geral, a partir da cota 500 m, o relevo torna-se plano a suavemente ondulado, caracterizando o regime de platô. Em algumas partes da serra, entretanto, o relevo começa a ficar suave somente a partir de 550m.

Medeiros Filho *et al.* (2001) descrevem a geologia dos regolitos da área Jacapae. Quatro horizontes de regolitos foram definidos acima da rocha sã: saprolito, zona de transição, crosta desmantelada e latossolo. No regime de platô, especialmente na sua parte central, o perfil de intemperismo é normalmente completo, enquanto que nas encostas e na base do platô, esse perfil torna-se truncado pela erosão dos dois horizontes mais superiores.

GEOQUÍMICA E ANÁLISE FATORIAL

Amostras superficiais de regolitos foram obtidas, em uma malha regular (200x40m), abrangendo os três horizontes superiores do perfil de intemperismo. Foi coletado um total de 1641 amostras, sendo 483 amostras do horizonte de latossolo, 306 da crosta desmantelada e 852 da zona de transição. Todas as amostras foram preparadas no laboratório físico da CVRD em Carajás, e feita análise multielementar (ICP) no laboratório da CVRD em Santa Luzia (MG). O tratamento estatístico multivariado (Análise Fatorial) foi realizado, envolvendo os resultados analíticos dos seguintes elementos: Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti e V. Este trabalho procurou, a partir da definição dos fatores principais, analisar as possíveis correspondências geoquímicas e tentar interpretá-las em termos de processos ou populações geológicas.

O método de extração utilizado foi o de análise de fatores principais/*cummunalities=multiple* R^2. Na obtenção do *factor loading*, utilizou-se a rotação de fator / *varimax* normalizado, objetivando definir uma clara feição das cargas dos fatores extraídos. Na extração dos fatores, adotou-se o critério de Kaiser, retendo-se apenas os fatores maiores do que 1.

Das 1641 amostras processadas, envolvendo 13 variáveis, foram consideradas válidas, nesse tratamento, 704 amostras. O critério de Kaiser permitiu extrair 2 fatores com eigenvalues maior do que 1. A tabela 1 mostra os valores e proporções dos eigenvalues selecionados. Na segunda coluna (eigenvalue), observa-se que a variança dos fatores extraídos é de 4,48 e 3,67 para o primeiro e segundo fatores, respectivamente. Na terceira coluna, esses valores são expressados em percentagem. Os dois fatores somam cerca de 53% das variânças.

A tabela 2 apresenta as cargas de fatores (*factor loadings*) extraídas pelo método de fatores principais (*cummunalities*=R^2) e com rotação varimax normalizado. Considerando-se valores de carga

superiores a 0,50, o fator 1 permite separar uma associação geoquímica composta por: Fe (0,97), Sb (0,96), Cr (0,91), V (0,90) e Ti (0,88). Por outro lado, o fator 2 individualiza a seguinte associação: Mn (0,90), Co (0,88), Ba (0,74), Ni (0,73), Ca (0,62) e Mg (0,57).

A figura 1 mostra o diagrama com as cargas dos elementos referentes aos fatores 1 e 2. Em relação ao fator 1, pode-se separar, claramente, uma associação contendo Mn, Ba, Ca e Mg e, de maneira mais subordinada, Cu, Ni e Co. Na análise do diagrama para o fator 2, é evidente um agrupamento consistindo de Fe, Sb, Cr, V e Ti, sendo que este último se posiciona um pouco mais afastado em relação às outras variáveis. A figura I permite, ainda, individualizar o Al que se posiciona isoladamente, com baixos de valores de carga para ambos fatores.

A análise fatorial permitiu, então, separar as variáveis, de uma forma geral, em três populações : **a)** Mn, Ba, Ca, Mg, (Ni), (Cu) e (Co); **b)** Fe, Sb, Cr, V, Ti; **c)** Al.

Medeiros Filho (2002) estudando o comportamento de uma série de elementos ao longo do perfil de intemperismo, propôs a separação desses elementos em três distintos estilos de comportamentos geoquímicos. Os resultados da análise fatorial, aqui desenvolvida, mostram valores bastante coincidentes com essa proposta de separação. A primeira população da análise fatorial, com exceção do Co, relaciona-se ao denominado estilo 2, que corresponderia a elementos caracterizados por apresentar valores mais elevados no horizonte de zona de transição. A segunda população, definida na análise fatorial, enquadra-se totalmente no estilo 1, que corresponderia a elementos que mostram um nítido enriquecimento no horizonte de crosta desmantelada em relação aos outros horizontes. Finalmente, o Al representaria o estilo 3, caracterizado por valores nitidamente mais altos no horizonte de latossolo.

CONCLUSÕES

A análise fatorial permitiu separar populações geoquímicas que apresentam um relacionamento direto com os horizontes regolíticos mapeados e amostrados. Essa forma de tratamento estatístico pode, portanto, auxiliar na exploração geoquímica, no sentido de definir populações que devem ser tratadas separadamente na busca da caracterização de anomalias. Esse tratamento será mais facilmente interpretado quando associado, evidentemente, por um eficiente mapeamento de regolitos e regimes geomorfológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MEDEIROS FILHO, C.A.; LOPES, C.M. & ANGÉLICA, R.S. 2001. Mapeamento de regolitos na área Jacapae – Carajás-Pa. SIMPÓSIO GEOLOGIA AMAZÔNIA, *7. Anais*. Belém: SBG/NO.

MEDEIROS FILHO, C.A. 2003. *Prospecção geoquímica e mapeamento de regolito na região de Carajás, Estado do Pará*. Belém, Universidade Federal do Pará/Centro de Geociências, 140 p. Dissertação de Mestrado. No prelo.

Tabela 1. Eigenvalues e proporções dos fatores extraídos.

Fator	Eigenvalues	% Variança
1	4,48	34,44
2	3,67	28,24

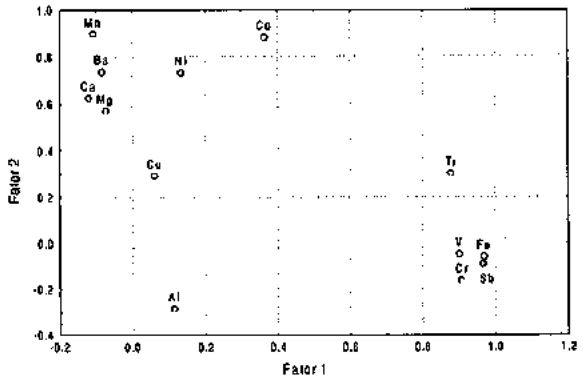


Figura 1. Cargas dos fatores (Fator1 x Fator2).
Rotação: *varimax* normalizado. Extração: fatores principais (*comm.* = *multiple* R^2).

Tabela 2. cargas dos fatores (*varimax* normalizado).
Extração: fatores principais (*comm.=multiple* R^2).

Variável	Fator1	Fator2
Al	0,11	-0,29
Ba	-0,08	0,74
Ca	-0,12	0,62
Co	0,36	0,88
Cr	0,91	-0,16
Cu	0,06	0,29
Fe	0,97	-0,06
Mg	-0,07	0,57
Mn	-0,11	0,9
Ni	0,13	0,73
Sb	0,96	-0,09
Ti	0,88	0,3
V	0,9	-0,05

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE MÁXIMA INUNDAÇÃO LLANDOVERIANA NA PARTE PARAGUAIA DA BACIA DO PARANÁ

Pereira, E.[1]; Rodrigues, R.[1] & Brazutti, D.[1]

[1]Departamento de Estratigrafia e Paleontologia da UERJ. egberto@uerj.br

ABSTRACT

The Llandoverian maximum flooding surface (MFS) of Paraná basin was identified in Paraguay by the highest total organic carbon values (TOC) of the Silurian sequence. The TOC excursion shows well-defined peaks, which marks the different flooding surfaces recorded in the boreholes studied. Based on the organic and inorganic geochemical data the MFS was characterized as an anoxic / disoxic depositional event.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho teve por objetivo o detalhamento estratigráfico e a caracterização geoquímica do intervalo Llandoveriano da Bacia do Paraná, no Paraguai Oriental, baseado em dados sedimentológicos, bioestratigráficos e geoquímicos. Os referidos dados foram obtidos a partir de amostras coletadas sistematicamente em furos de sondagem envolvendo sedimentos do Grupo Itacurubi, composto pelas formações Euzébio Ayala, Vargas Peña e Cariy.

Durante o desenvolvimento da pesquisa foram detalhadamente descritos nove furos de sondagem: 269-R1, 269-R2, 269-R3, 269-R4, 269-R9, 269-R11, 269-R12, RD-115 e RD-116, todos perfurados na região da Cordilheira Central Paraguaia. Para se obter a caracterização geoquímica do intervalo foram analisados os furos 269-R1 e RD-116 (Figura 1).

ARCABOUÇO ESTRATIGRÁFICO

Em termos genéticos, o conjunto sedimentar analisado está contido em uma seqüência de 2ª ordem, de idade Siluriana, representando um completo ciclo transgressivo-regressivo. A partir do biozoneamento realizado por Grahn *et al.* (2000) caracterizou-se uma idade mínima Rhuddaniana para os sedimentos posicionados abaixo da superfície transgressiva, uma idade Areoniana para esta superfície e uma idade Neo-Telychiana para os sedimentos regressivos posicionados acima da mesma. A superfície de máxima inundação desta seqüência, analisada neste trabalho, foi datada como Eo-Telychiana por Steemans & Pereira (2002).

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Para todos os furos de sondagem, a determinação dos teores de carbono orgânico total (COT) foi efetuada utilizando-se o equipamento Leco SC-444. Os índices de hidrogênio (IH) analisados nos furos 269-R1 e RD-116 foram obtidos por meio de pirólese *rock-eval*, segundo a metodologia proposta por Espitalié *et al.* (1977). Os dados analíticos inorgânicos descritos para o furo 269-R1 foram adquiridos por absorção atômica.

RESULTADOS

Carbono Orgânico Total (COT) e Índice de Hidrogênio (IH)

O padrão de variação observado para os teores de carbono orgânico total permite visualizar uma tendência transgressiva marcada por ciclos limitados por superfícies de inundação marinha, definida pelos teores progressivamente mais altos de carbono orgânico. Esta tendência culmina no intervalo associado à superfície de máxima inundação, onde os teores de COT são relativamente elevados, atingindo valores de até 1,7% (Figura02).

Este intervalo apresenta valores bem mais expressivos do que os intervalos posicionados imediatamente acima e abaixo que mostram valores ao redor de 0,5%. Acima desta superfície ainda são observados ciclos limitados por superfícies de inundação, mas com valores gerais de COT menores, demonstrando claramente um modelo regressivo para o empilhamento das parasseqüências. No caso do furo 269-R1, um segundo intervalo de aumento rápido dos teores de COT pode ser identificado no topo da seção, embora o mesmo se posicione em um intervalo de diminuição progressiva dos valores de COT (Figura 3).

Segundo Rodrigues (2001), esta mudança abrupta nos teores de COT pode representar uma modificação do ambiente de sedimentação, onde as condições de fundo passariam de essencialmente óxidas, pouco afeita à preservação da matéria orgânica e, por conseqüência, registrando baixo de teores de COT, para condições anóxica/disóxica favoráveis à preservação da matéria orgânica indicada pelo aumento dos teores de COT. O incremento dos valores de IH no intervalo de máxima inundação corrobora esta interpretação.

Esta superfície de máxima inundação é tipificada nos furos por intercalações de folhelhos escuros, laminados e pouco bioturbados, evidenciando condições de *offshore*. A mesma corresponde ao evento global de subida do nível relativo do mar, que teve lugar durante o Llandoveriano, como descrito na curva do *onlap* costeiro proposta por Ross & Ross (1988).

Dados analíticos inorgânicos

Com relação aos dados analíticos inorgânicos, o intervalo de máxima inundação apresenta um enriquecimento relativo em Fe e Cu, representando a precipitação de sulfetos relacionados à liberação de S durante o processo de sulfato redução (Figura 4).

O incremento dos valores de Fe e Cu indica uma menor concentração de oxigênio no corpo d'água. A presença desses metais em ambientes redutores sob a forma de sulfetos ou de compostos organometálicos na matéria orgânica autóctona é bastante freqüente e bem documentada na literatura (Jacobs *et al.*,1985).

Por outro lado, a menor concentração Na e K no intervalo de máxima inundação sugere condições de deposição mais distais na bacia, uma vez que estes elementos estão relacionados freqüentemente a processos detríticos.

CONCLUSÕES

Os dados geoquímicos obtidos para a Seqüência Siluriana da bacia do Paraná, na região paraguaia da mesma, possibilitaram caracterizar a superfície de máxima inundação desta seqüência como representativa de um evento anóxido / disóxido, de idade Eo-Telychiana, associado a um evento global de subida relativa do nível do mar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro ao projeto Nº 466 854/ 00-5. O primeiro autor agradece também ao CNPq pela concessão de bolsa PQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ESPITALIÉ, J.; DEROO, G. & MARQUIS F. 1977. Méthode rapide de caractérization de roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur dergré d'évolution. *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, 32: 32-44.

GRAHN Y.; PEREIRA, E. & BERGAMASCHI, S. 2000. Silurian and Lower Devonian Chitinozoan Biostratigraphy of the Paraná Basin in Brazil and Paraguay. *Palynology*, 24, 174-176.

JACOBS, L. *et al.* 1985. Patotioning and transport of metals across the O2/ H2S intereface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fiord, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1433-1444.

RODRIGUES, R. 2001. Caracterização geoquímica do evento anóxido/disóxido do Frasniano nas bacias do Amazonas e Paraíba. Ciência-Técnica –Petróleo, 20: 109-117.

ROSS C.A. & ROSS J.R.P. 1988. Late paleozoic transgressive-regressive deposition. In: WILGUS, C.K. *et al.* (eds.). Sea-level changes: an integrated approach. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Tulsa, Spec. Publ.* 32: 227-247.

STEEMANS P. & PEREIRA E. 2002. Llandovery miospore biostratigraphy and stratigraphic evolution of the Paraná Basin, Paraguay – Palaeogeographic implications. *Bull. Soc. Géol. France*, 137(5): 407-414.

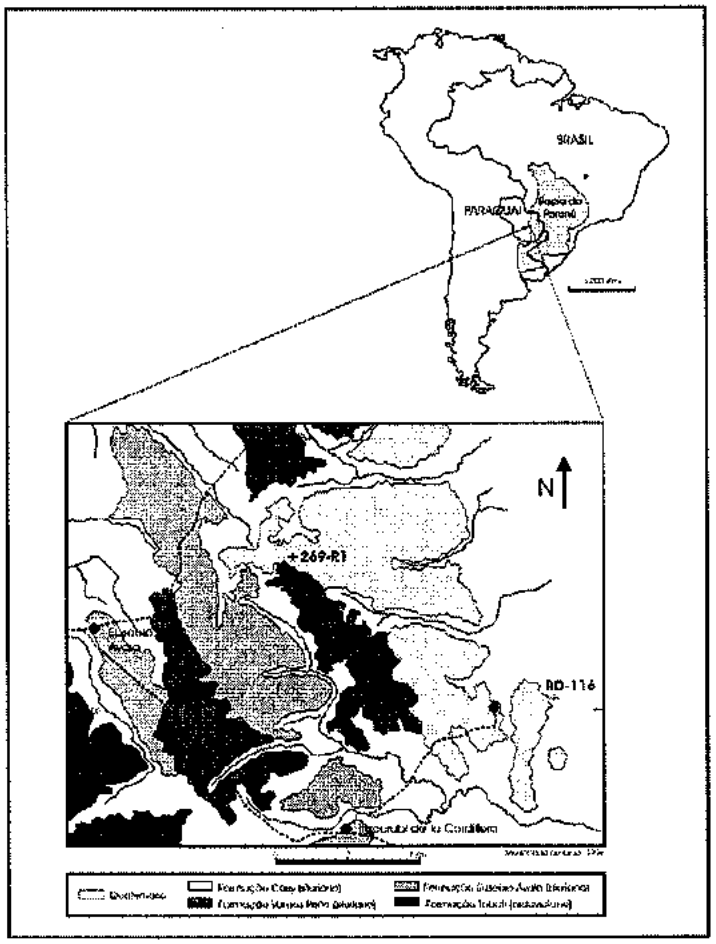


Figura 1. Localização dos poços estudados neste trabalho.

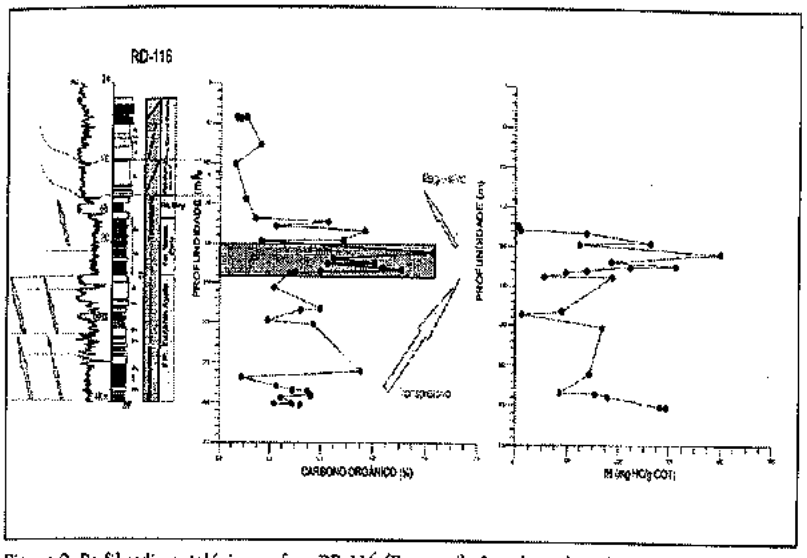


Figura 2. Perfil sedimentológico no furo RD-116 (Paraguai). Os valores de carbono orgânico total destacados indicam a superfície de máxima inundação.

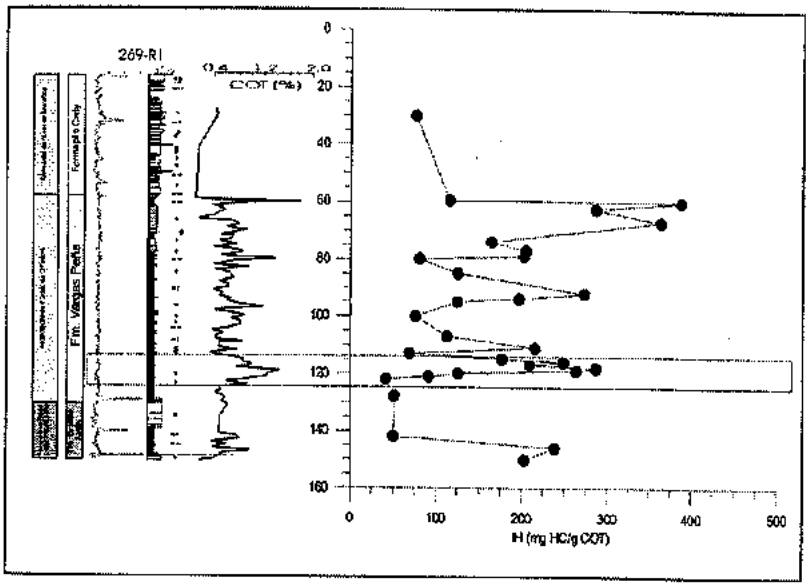


Figura 3. Dados parciais de Pirolese Rock-Eval para o furo 269-R1, destacando-se o IH.

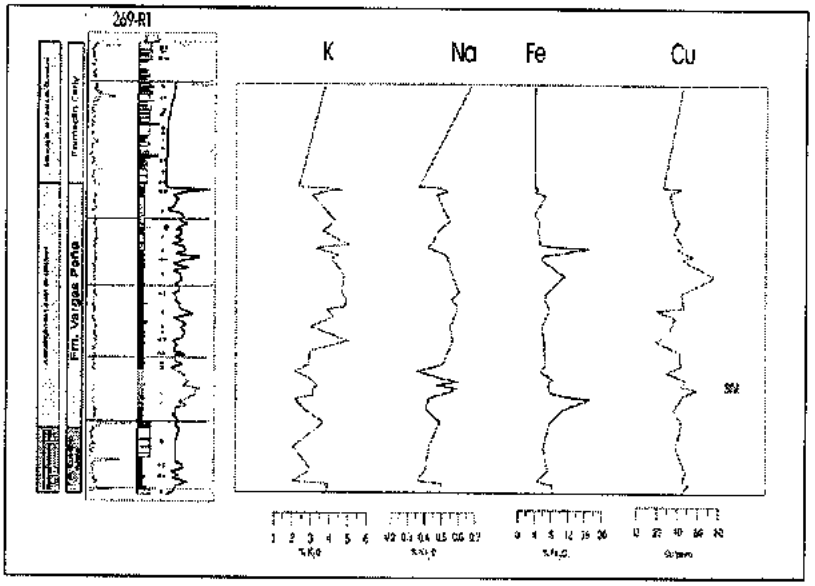


Figura 4. Concentração dos elementos K, Na, Fe, e Cu, em relação à superfície de máxima inundação (SIM).

MORFOLOGIA E CRISTALOQUÍMICA DA GOETHITA DE PEDRA DE FERRO DE INTERFACE AREIA-ARGILA EM SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS, AMAZÔNIA ORIENTAL

Costa, M.L.[1]; Oliveira, S.M.B.[2]; Costa, G.M.[3] & Choque Fernandez,O.J.[1]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA). Belém-PA. mlc@ufpa.br, ochof@ufpa.br;
[2]Universidade de São Paulo. soniaoli@usp.br; [3]Universidade Federal de Ouro Preto. magela@iceb.ufop.br

ABSTRACT

Sand-clay interface ironstones constitute a typical feature of the coastal area of Pará in Northern Brazil and are placed at the base of the immature laterite profile developed on the Barreiras formation. They are compact, brown and internally they formed by millimetric bands described by alternation of brown and yellow bands and consist of quartz and goethite, with smaller amounts of kaolinite and mica. Hematite, common in the laterite profile, is absent in the ironstones. The goethite is microcrystalline to criptocrystalline, with low crystallinity, contain Al and trace elements below the Earth crustal average and of the laterite profile. Although placed partly in the laterite profile, the ironstones have no relationship with it, and formed by ferrolise of pyrite-bearing loamy sediments and remains of fossil trees that locally occur in the Barreiras Formation.

INTRODUÇÃO

Pedras de ferro (*ironstones*) são formações geológicas superficiais encontradas no mundo inteiro. Elas se apresentam com diferentes modos de ocorrências e se formam sob diferentes condições, embora quase todas relacionadas com os ambientes superficiais ou subsuperficiais. As formações lateríticas e gossânicas são as mais contundentes expressões de pedras de ferro. Enquanto as primeiras estão relacionadas com condições climáticas específicas, os gossans não estão, da mesma forma como outros tipos de *ironstones* ou pedras de ferro. Pedras de ferro "interestratificadas" em estratos sedimentares são relativamente freqüentes, inclusive na região amazônica, onde estão associadas principalmente com seqüências sedimentares cenozóicas, em especial do Quaternário. Suas relações texturais, estruturais e mineralógicas indicam formação pós-sedimentar e quiçá pós-diagênese. Na região amazônica, também é possível observar a formação atual destes *ironstones* ao longo de barrancos de rios, falésias marinhas, bancos de areia e dunas, entre outros, quando há exposição ou quebra do lençol freático. Quando isto ocorre, há precipitação de material marrom a ocre, de textura argilosa a terrosa, inicialmente amorfa, mas constituída de oxi-hidróxidos de ferro. Na região nordeste do Pará, encontram-se excelentes expressões de pedras de ferro na forma de pseudo-estratos, como se fossem camadas-guia dentro da Formação Barreiras. O mais intrigante é que nesta região a Formação Barreiras está intensamente lateritizada em seu topo, mas as pedras de ferro são encontradas tanto dentro dos sedimentos não intemperizados quanto na frente de intemperismo. Estas pedras de ferro se destacam pelo aspecto rochoso, daí o nome, pela natureza compacta, mas formada por bandas marrom e amarela alternadas. Sua resistência à erosão marinha, origina as pontas de terras (pequenas penínsulas) que delineiam em parte o formato agolfadado da linha costeira do nordeste Paraense. O presente trabalho investiga os aspectos mineralógicos e químicos destas pedras de ferro, que contrastam com os da rocha encaixante sã e lateritizada. Principalmente porque a mineralogia da pedra de ferro de interface é muito distinta daquela do perfil laterítico sobreposto.

MODO DE OCORRÊNCIA

As pedras de ferro investigadas no presente trabalho afloram nas falésias, praias e em ilhotas da ilha de Mosqueiro, município de Belém, Estado do Pará. As falésias, praias e ilhotas estão voltadas e situadas na baía do Marajó.

As pedras de ferro formam "camadas" ou "crostas" sub-horizontais, compactas, duras, situadas na zona de contato de camadas sotopostas silto-argilosas e areno-conglomeráticas sobrepostas. São denominadas neste trabalho de **pedras de ferro de contato ou de interface**. A "camada" tem espessura variando entre 10 e 20 cm, com contato ligeiramente ondulado e abrupto no topo e gradual na base (Figura 1a). A cor é marrom escura para o topo e marrom clara a ocre para a base. A coesão diminui do topo para a base. A camada embora interrompida em faixas de dezenas a centenas de metros, no conjunto assume extensão quilométrica. É encontrada quilômetros adentro da baía do Marajó, e é visível apenas na baixa-mar, quando constituem um estorvo à navegação e pesca. No continente, aflora na base das falésias ou está ao nível da linha de praia. As ilhotas próximas à costa são extensões interrompidas destas pedras de ferro pela erosão marinha. Nas falésias, as pedras de ferro são encontradas na interface **argilito cinza-conglomerado,** intemperizado ou não, base de perfil laterítico imaturo, entre 1 a 10 m abaixo do terreno atual. Quando situada dentro da encaixante parcialmente intemperizada, desenvolve belos jogos de auréolas ou frentes de difusão descritas por óxi-hidróxidos de ferro, na forma de alternância de bandas brancas ou amarelas e vermelhas ou liláses. Na região estudada, esta pedra de ferro contém ainda, como fato raro, troncos centimétricos a métricos de árvores fósseis, formados por goethita. Pedra de ferro aparente similar e contendo fragmentos de ossos fósseis de vertebrados foram descritas por Medeiros (2003) na ilha de Pedras na costa maranhense.

ASPECTOS TEXTURAIS E MINERALÓGICOS

A pedra de ferro da ilha de Mosqueiro apresenta-se claramente bandada (Figura 1b), em bandas subparalelas entre si e em parte com o possível acamamento sedimentar ou com a superfície de contato pedra de ferro-sedimentito (encaixante). As bandas observáveis macroscopicamente têm espessura variando de unidade de mm a unidades de cm. São bandas marrons escuras alternando com bandas amarelo ocre. A banda marrom escura em contato com os sedimentos arenosos a conglomeráticos é a mais espessa. À medida que a pedra de ferro converge para os argilitos cinzas subjacentes, as bandas amarelas são mais espessas e as marrons difusas. Na zona de contato com os sedimentos arenosos a conglomeráticos hidróxidos de ferro marrom escuro cimentam os grãos de quartzo e de outros materiais. Estas mesmas bandas quando observadas com auxílio de lupa de bolso são por sua vez também bandadas, pela alternância de micro-bandas marrons escuras e marrons claras. As bandas amarelas, por sua vez, contêm discretas e delgadas bandas marrons escuras, gerando assim uma micro-alternância. Este padrão de alternância de bandas confere às pedras de ferro uma beleza singular e uma aparente similitude com materiais silicosos, reforçada pela dureza e pela fratura cortante, desenvolvida pelo domínio da banda marrom escura. Sob o microscópio ótico o bandeamento é menos evidente. Observa-se goethita com caulinita rara, cimentando os grãos de quartzo e por vezes de mica/illita.

Importante frisar que a hematita, mineral comum do perfil laterítico sobreposto, está ausente. A goethita nas bandas marrons apresenta melhor índice qualitativo de cristalinidade do que aquela das bandas amarelas, as quais apresentam padrões difratométricos indicando a presença de Al-goethita. Enquanto a goethita se apresenta como mineral neoformado na pedra de ferro, quartzo, caulinita e mica/illita, são minerais herdados dos pretéritos níveis argilosos a arenosos da Formação Barreiras, atualmente goethitizados gerando a pedra de ferro. A goethita é microcristalina a criptocristalina, principalmente nas bandas amarelas. Os grãos de quartzo são límpidos e corroídos, indicando forte ação ácida, de ambiente de ferrólise.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As bandas de ferro, como era de esperar pela sua composição mineralógica, são formadas fundamentalmente de Fe_2O_3 (ca. 60 %), seguido por Al_2O_3 e SiO_2, e H_2O (Tabela 1). A banda larga marrom escura (GO-8) de fato apresenta o teor mais alto de Fe_2O_3 (69 %) e o mais baixo de Al_2O_3 e de SiO_2, confirmando o domínio de goethita não aluminosa. Por sua vez não se observam diferenças contundentes entre estes elementos nas bandas marrons e amarelas alternadas (GO-9 a GO-15), onde os teores de Fe_2O_3 ficam na faixa de 60 a 62%, independente da cor da banda. Isto fica bem evidente nas microanálises obtidas por microssonda eletrônica (Figura 2). O elevado valor de PF, associado a Al_2O_3 e SiO_2 e o expressivo *background* dos difratogramas de raios-X sugerem a presença de aluminossilicatos amorfos, fato comum neste tipo de ambiente de ferrólise. As microanálises de microssonda eletrônica mostram ainda valores significativos de SO_3, indicando a ambiência muito ácida e influência primariamente de sulfetos, os quais foram encontrados nos argilitos cinzas subjacentes à pedra de ferro, oxidados na pedra de ferro. Os teores de K_2O confirmam a presença de mica/illita, enquanto os relativos baixos valores de TiO_2, inferiores aos de materiais lateríticos, mostram por que não foi detectado anatásio, mineral comum de lateritos. Outro fato importante, é que, embora dominada por goethita, as bandas da pedra de ferro, são pobres nos elementos-traço, mesmo naqueles que normalmente se concentram neste mineral, principalmente quando de baixa cristalinidade (V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo), com exceção para As, enriquecido. Valores muitos baixos são observados principalmente entre os ETR, Sr, Ba, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb e Th, sendo que os ETR representam apenas 10 % dos valores observados no perfil laterítico. Todos esses valores estão abaixo da média crustal e dos teores dos lateritos do perfil sobreposto. Portanto o ambiente em que se formou a pedra de ferro lixiviou drasticamente os elementos-traço, mesmo admitindo uma composição inicial de média crustal.

CONCLUSÕES

Do ponto de vista do modo de ocorrência, a pedra de ferro situada na base do perfil laterítico imaturo da Baía do Sol, já se apresenta como um elemento estranho ao perfil. Ela se instalou na interface arenito (conglomerado) acima e argilito abaixo. Tem aspecto bandado e mineralogicamente discorda da zona de intemperismo, pois é constituída principalmente de goethita marrom e goethita ocre, com pouca caulinita, mica e quartzo, herdados da rocha pretérita, similar possivelmente à subjacente. A goethita marrom apresenta cristalinidade superior à amarela ocre, que é pulverulenta ou parcialmente pulverulenta e ainda aluminosa. Essas goethitas são pobres em elementos-traço mesmo quando comparadas com as goethitas do perfil laterítico. Contém por sua vez bastante sulfato e As como no perfil laterítico. Os troncos encontrados na pedra de ferro são formados por goethitas essencialmente férricas, de elevada cristalinidade. Os dados isotópicos mostram que as goethitas bandadas e a goethita dos troncos constituem produtos formados em mesmas condições ambientais, e em um evento contemporâneo, enquanto divergem das goethitas e hematitas do perfil laterítico, embora se formando em ambiente de condições similares. As relações micromorfológicas indicam que a goethita das bandas marrons e amarelas se formam por substituição pseudomórfica da caulinita previamente existente na rocha sã argilosa, preferencialmente na zona de contato, e por precipitação a partir de uma solução na banda marrom escura dentro dos sedimentos areno-conglomeráticos.

Os dados obtidos mostram que a pedra de ferro não é uma feição laterítica, embora supergênica, e representa um produto de ferrólise, ou seja, de oxidação sob condições subsuperficiais muito ácidas a partir de zona rica em sulfetos de ferro, pirita, fato verificado com freqüência na Formação Barreiras da região investigada, e que a precipitação foi favorecida pela zona de contato argilito-arenito.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através de bolsa de pós-doutorado e auxílio pesquisa (Proc. No. 466533/00-4),

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MEDEIROS, M.A. 2001. A Laje do Coringa (ilha do Cajual, Bacia de São Luís, baía de São Marcos, MA): conteúdo fossilífero, bioestratinomia, diagênese e implicações na paleobiogeografia do meso-Cretáceo do Nordeste brasileiro. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, 137p. Tese de doutorado.

Tabela 1. Composição química total de bandas da pedra de ferro bandada de Mosqueiro, formadas por goethita e quartzo. Análises realizadas por ICP-MS pelo ActLab/Canadá, em abril/2001.

Banda	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MnO %	MgO %	CaO %	Na_2O %	K_2O %	TiO_2 %	P_2O_5 %	PF %	TOTAL %
GO-8	8,65	4,66	69,45	0,004	0,02	-0,01	0,04	0,10	0,228	0,22	15,90	99,29
GO-9	18,25	7,69	57,56	0,004	0,04	-0,01	-0,01	0,19	0,477	0,04	15,31	99,58
GO-10	20,11	6,63	58,02	0,016	0,18	0,04	0,06	0,21	0,350	0,24	12,80	98,67
GO-13 m	17,79	8,95	56,74	0,005	0,07	0,01	0,02	0,30	0,504	0,04	14,31	98,76
GO-15	17,13	8,00	59,44	0,007	0,05	-0,01	0,02	0,24	0,450	0,06	13,47	98,88

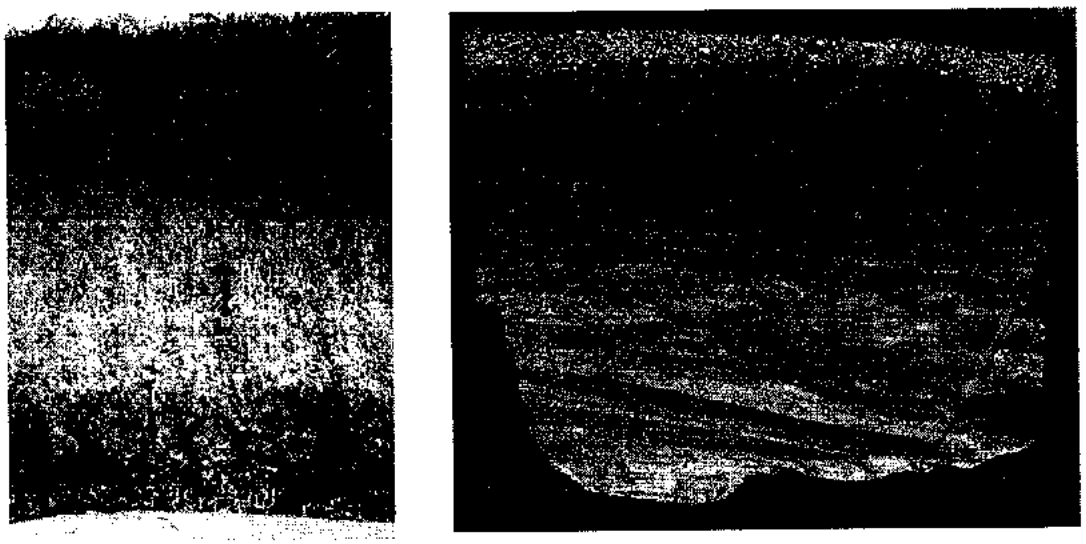


Figura 1. a) À esquerda, perfil laterítico imaturo da Baía do Sol, cuja pedra de ferro está recoberta por areia a praia; b) À direita, detalhe da estrutura bandada.

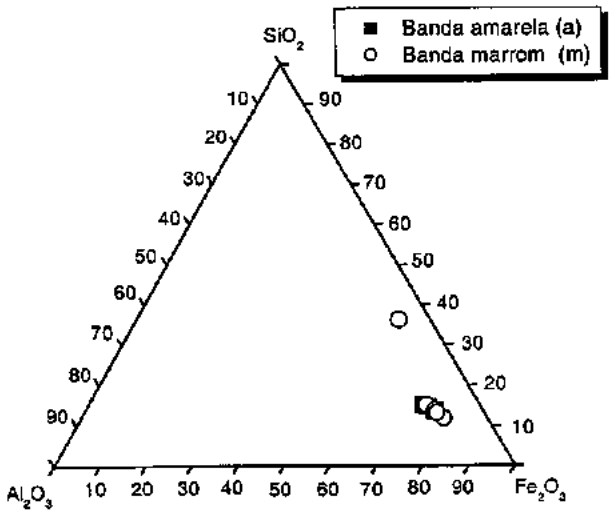


Figura 2. Diagrama SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 mostrando a variação composicional das bandas marrons e amarelas da figura 1b. Análises microquímicas obtidas por microssonda eletrônica.

GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DO CAULIM DURO DA REGIÃO DO RIO CAPIM, NORDESTE DO PARÁ

Carneiro, B.S.[1]; Castro, E.A.S.[1]; Scheller, T.[2]; Neves, R.F.[3] & Angélica, R.S.[2]

[1]Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG-UFPA). brunosc@ufpa.br; [2]Departamento de Geoquímica e Petrologia (CG-UFPA); [3]Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Centro Tecnológico

ABSTRACT

The Capim region (Pará state, northern Brazil) is the most important kaolin district in the Amazon region, with the largest Brazilian reserves of high whiteness kaolin for the paper coating industry. The main ore (soft kaolin horizon) is located about 20 m depth, being covered by a hard, iron-rich kaolin level, besides a sandy-clay overburden. The beneficiation of this kaolin produces great volumes of wastes, composed mainly by coarse-grained kaolinite, deposited in basins that occupy extensive areas. Different studies have been carried out in order to find proper applications for such wastes and the hard kaolin, including: 1) the production of metakaolinite and low granulometry silica for building construction (pozzolane for high performance cements); 2) alumina for different applications, but mainly for the ceramic industry and as adsorbents. The main objective of this work is to carry out mineralogical and geochemical studies of the hard kaolin, and evaluate the ceramic properties for use as red ceramics or refractories. Preliminary results show a mineralogical composition dominated by kaolinite and trace amounts of anatase, besides increasing contents of iron related to hematite and goethite in the upper parts of the hard kaolin horizon.

INTRODUÇÃO

No caulim da região do Capim, o principal nível do minério – denominado de caulim *soft* – está localizado a aproximadamente 20 m de profundidade, recoberto pelos sedimentos argilo-arenosos da Formação Barreiras, e de um nível de caulim endurecido, por vezes ferruginoso, conhecido como caulim *flint* ou duro. Este nível de caulim é um exemplo típico de um rejeito não processado, sendo o principal interesse deste trabalho. Estudos de aplicação desses materiais foram realizados por Carneiro (2003), mas não serão apresentados neste trabalho.

A região do rio Capim, no estado do Pará, destaca-se por suas grandes reservas de caulim de alta alvura, destinadas à indústria de cobertura de papel. Está localizada à NE do Estado, entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do rio Capim. Atualmente o caulim do rio Capim está sendo industrializado pelas empresas Pará Pigmentos S/A (PPSA), e Imerys – Rio Capim Caulim S.A (IRCC).

Geologia Regional – Local

A geologia da área em questão restringe-se a litotipos que afloram ao longo da rodovia Belém-Brasília, desde São Miguel do Guamá até às proximidades da cidade de Ipixuna. São observados os Arenitos Guamá, Formação Itapecuru, Formação Ipixuna, Formação Pirabas e o Grupo Barreiras (Sousa, 2000).

O caulim está inserido no contexto da Formação Ipixuna (Figura 1), onde na região do rio Capim, é possível distinguir duas unidades principais (Unidade Inferior e Unidade Superior) separadas entre si por uma superfície discordante erosiva (Sousa, 2000).

A unidade inferior é formada principalmente de caulim, o minério da jazida. Na base aparente dessa unidade, o caulim é do tipo *soft*, macio com uma alvura elevada. No topo, o caulim é do tipo *flint* ou semi-flint (Kotschoubey *et al*), que tem como principal característica, a baixa alvura. A unidade superior é formada por sedimentos arenosos na sua porção inferior, com sedimentos siltosos e argilosos na porção mediana e fracamente arenosos no topo. Na base, geralmente ocorrem conglomerados ou brechas basais, constituídos por fragmentos da unidade inferior (caulim *flint*, principalmente) (Sousa, 2000).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida constituíram-se de caulim duro, dos perfis da região do rio Capim. Foram coletados 60 kg de amostras, sendo 30 kg de um caulim duro, com teor de alvura inferior, e 30 kg de um teor de alvura mais elevado, aqui denominados de CDF (Caulim Duro Ferruginoso) e CDB (Caulim Duro Branco), respectivamente.

A preparação das amostras consistiu em secagem a 110°C em estufa elétrica até massa constante, britagem em britador de mandíbulas e desagregação em moinho de martelo modelo MA 090 CE

A composição química foi determinada por diferentes métodos, descritos a seguir: SiO_2 e Perda ao Fogo (PF), por gravimetria; Al_2O_3 por complexiometria (EDTA); Fe_{total} e TiO_2 por colorimetria; e Ca, Mg, Na e K, foram analisados por espectrometria de absorção atômica. As amostras foram submetidas à análises por DRX – método do pó, utilizando difratômetro da Philips (PW 3710), com ânodo de cobre ($\lambda CuK\alpha_1$ =1,54060 Å), monocromador e gerador de tensão e corrente ajustados para 45 kV e 40 mA, respectivamente. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 5° a 65° 2θ, steps de 0,02° 2θ. A análise por espectroscopia do infravermelho foi realizada em equipamento *Perkin-Elmer*, FTIR-*1760 X*, com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e medições a cada 4 cm^{-1}. O equipamento utilizado para as análises conjugadas TG e DTA foi o modelo PL Thermal Sciences com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda. Foram

utilizados cadinho de alumina, com velocidade de aquecimento de 20°C/min. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Mineralogia Aplicada do Centro de Geociências da UFPA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise química realizada nos materiais objeto deste trabalho, bem como os valores teóricos da caulinita para efeito de comparação. Pode-se observar que na amostra CDB, os valores encontrados para SiO_2, Al_2O_3 e H_2O^+ aproximam-se dos valores teóricos da caulinita, o que pode caracterizar o material como sendo principalmente constituído por este argilomineral. Os valores encontrados para Fe_2O_3 e TiO_2, estão relacionados, a: 1) a presença de minerais acessórios como hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH), anatásio ou rutilo (TiO_2), ilmenita ($FeTiO_3$), dentre outros, ou 2) a substituição isomórfica do Al em ambos os casos. Na amostra CDF, a diminuição nos valores de SiO_2, Al_2O_3 e H_2O^+ está relacionada à presença elevada de Fe_2O_3 (10,37%) provavelmente na forma dos minerais ferrosos supracitados.

A Figura 2.1 apresenta os difratogramas das amostras CDB e CDF. Neste, pode-se observar que as duas amostras apresentam principalmente o mineral: **caulinita** ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), cujos principais picos situam-se a 12,24° e 24,76° (2θ). Em 25,26° e 47,96° (2θ), os picos presentes em ambas as amostras são característicos do mineral anatásio (TiO_2). Já os picos 36,94° e 33,12° (2θ), presentes unicamente na amostra CDF, indicam a existência de goethita (FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) respectivamente.

Na Figura 2.2, observa-se o espectro de absorção no infravermelho de ambas as amostras. As bandas presentes em 3697, 3650 e 3622 cm^{-1} correspondem aos estiramentos OH, assim como a banda em 915 cm^{-1} refere-se à deformação da hidroxila. Em 697, 753 e 796 cm^{-1}, as bandas estão associadas às deformações de SiO, enquanto as bandas em 1001, 1034 e 1100 cm^{-1} são estiramento de SiO. Todas essas vibrações são características, principalmente, do mineral caulinita.

O resultado da análise térmica (DTA) de ambas as amostras estão apresentados na Figura 2.3. Pode-se observar, nos dois casos, um comportamento típico do mineral caulinita. No caso da análise termodiferencial, os picos endotérmicos a 537°C e 545°C, amostras CDB e CDF, respectivamente, correspondem a desidroxilação (formação da metacaulinita (Santos, 1989)) e os picos exotérmicos a 983°C e 979°C (CDB e CDF, respectivamente), correspondem a decomposição da metacaulinita em sílica amorfa e espinélio (Brindley & Nakahira,1959). Observa-se, ainda, na amostra CDF, um pequeno pico endotérmico a 350°C relacionado à transformação da goethita em hematita (Mackenzie, 1970).

CONCLUSÕES

Com base nas análises de difração de raios-x, absorção de infravermelho, análise termogravimétrica e termodiferencial, pode-se concluir que: o Caulim Duro Branco (CDB) e o Caulim Duro Ferruginoso (CDF) constituem-se essencialmente de caulinita, contendo ainda o mineral anatásio como acessório, sendo a principal diferença a presença, no CDF, de elevados teores de Fe_2O_3, relacionados à presença dos minerais hematita e goethita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SOUZA, D.J.L. 2000. Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA). Belém: UFPA, 116p. Dissertação de mestrado.

KOTSCHOUBEY, B., TRUCKENBRODT, W. & HIERONYMUS, B. 1996. Depósitos de caulim e argila semi-flint no nordeste do estado do Pará. *Rev. Bras. Geociências*. 26(2):71-80.

SANTOS, P.S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. v. 1. Edgard Blücher.

BRINDLEY, G.W. & NAKAHIRA, M. 1959. The kaolinite-mullite reaction seires. Parts I, II, III, IV. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, 311; 314; 319.

MACKENZIE, R.C. 1970. *Differential Thermal Analysis*. v.1. Academ. Press. Inc.

CARNEIRO, B.S. 2003. *O caulim duro da região do rio Capim, Pará - mineralogia, geoquímica, e avaliação das propriedades cerâmicas*. Belém: UFPA, 85p. Dissertação de mestrado.

Tabela 1. Resultado da análise química.

Constituintes	Amostras		
(%)	CDB	CDF	Caulinita teórica
SiO_2	43,16	38,54	46,54
Al_2O_3	39,03	36,81	39,50
Fe_2O_3	1,29	10,37	-
TiO_2	1,26	1,12	-
H_2O^+	14,41	13,01	13,96
CaO	< 0,01	< 0,01	-
MgO	0,01	0,03	-
Na_2O	0,13	0,15	-
K_2O	0,01	0,07	-
S	99,34	100,11	100,00

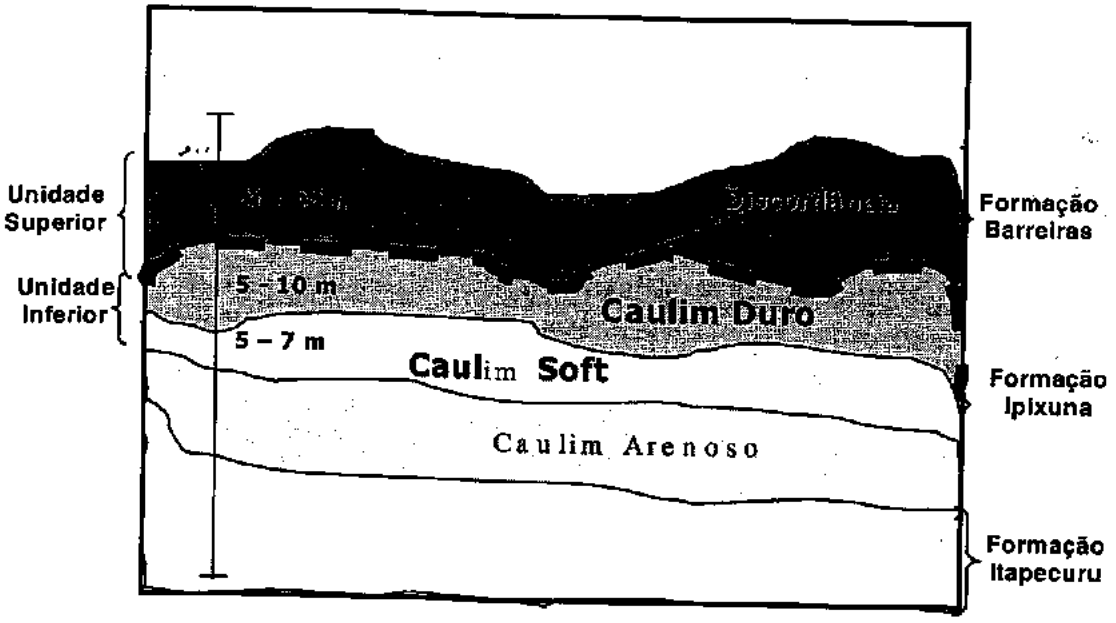


Figura 1. Adaptação do perfil esquemático da seção longitudinal da região do rio Capim.

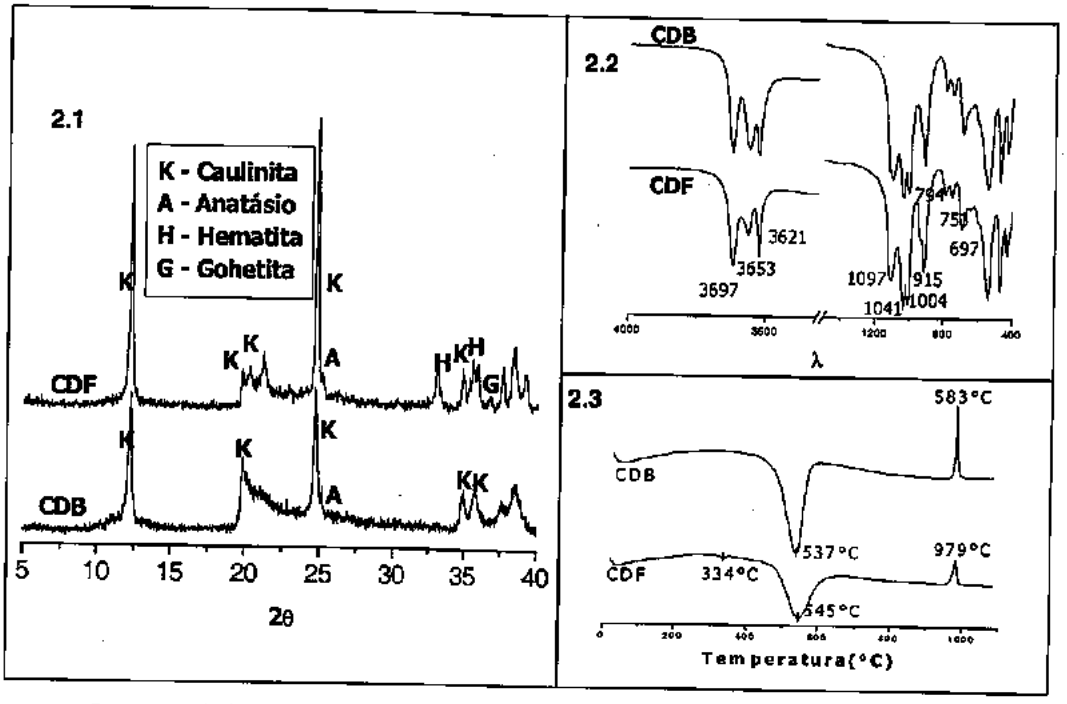


Figura 2. Resultado das análises mineralógicas. 2.1 - Difração de raios-x. 2.2 - Infravermelho. 2.3 - Análise térmica.

POPULAÇÃO MICROBIANA EM SOLO TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA: UM INDICATIVO DA QUALIDADE DO SOLO?

Ruivo, M.L.P.[1]; Oliveira, M.L.[2]; Batista, E.B.[1]; Kern, D.C.[1] & Sales, M.E.C.[1]

[1]Museu Paraense Emílio Goeldi; [2]Universidade do Estado do Pará. *ruivo@museu-goeldi.br*

ABSTRACT

The objective of this work was to study the microbial population in Archeological Black Earth (ABE), Yelow Latosol and Red Yellow Latosol of the Amazon Region. The high fertility of anthropogenic soils results from a favorable combination of mineral and organic components, making these soils highly enriched in exchangeable forms. The high values of microbial population the ABEs sites indicate a better quality of the archaeological black earth soil.

INTRODUÇÃO

A população de fungos e bactérias controla muitos processos vitais e de reciclagem de nutrientes da floresta tropical (Jurma & McGill, 1986; Whitman *et al.*, 1998). Apesar de tanta importância o papel dos microorganismos no funcionamento dos ecossistemas ainda não é completamente esclarecido, poucas pesquisas acerca da biodiversidade, importância e funcionalidade dos microrganismos nos solos amazônicos são realizadas. A linha de pesquisa Pedologia da Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia do Museu Goeldi tem se dedicado, desde 2001, a estudar as propriedades físicas, químicas e biológicas de solo Terra Preta Arqueológica (TPA) de forma a integrar estes dados visando ao entendimento desse sistema e compará-lo com outros tipos de solos. São apresentados neste trabalho resultados iniciais da pesquisa em diversidade e população de fungos e bactérias realizada em solos naturais e alterados nos estados do Pará (TPA, Latossolo) e Roraima (Latossolo e substrato de cascalho derivado de alteração garimpeira).

METODOLOGIA

Foram coletados solos do horizonte A abrangendo a profundidade de 20 cm. A determinação da população de fungos e bactérias foi realizada utilizando-se a técnica "Pour Plate" de contagem em placas de petri, com diluições 10^{-3} e 10^{-4}. O processo de contagem é direto realizado com o auxílio do Contador de Colônias CP-602, em contraste com o meio opaco da cultura. A identificação dos espécimes foi realizada no microscópio.

RESULTADOS

Solos TPA: Os estudos em solos Terra Preta Arqueológica (TPA) foram realizados em Caxiaunã (sítios Manduquinha e Ilha da Terra) e Santarém (Belterra) (Tabela 1). As maiores ocorrências de população microbiana foram nos sítios de Caxiuanã e, entre estes, no Manduquinha. Uma possível explicação seria o fato dos sítios de Belterra e Ilha de Terra estarem mais expostos a alteração antrópica atual. Em geral, as bactérias estão em maior ocorrência, porém em Belterra os fungos são predominantes. Em termos de actinomicetos a diferença é pequena entre os sítios. A diversidade de espécies de fungos é maior nos sítios de Caxiaunã. *Aspergillus* sp, *Peniciluim* sp são comuns a todos os sítios, porém as ocorrências de *Gliocladium* sp; *Cladosporium* sp, e *Rizopus* sp só foram registrados em Caxiuanã (Tabela 2).

Latossolos: Neste trabalho são apresentados resultados oriundos dos estados de Roraima e Pará (Tabelas 1 e 2).

No estado de Roraima, área Yanomami Homoxi, trabalhou-se em substrato alterado por atividade garimpeira de ouro sobre aluvião e Latossolo Amarelo (cascalheiras), sob capoeiras de diversas idades e roçados, além de Latossolos Amarelo e Vermelho Amarelo inalterados.

O substrato alterado (cascalheira) apresenta cobertura de gramínea e áreas onde já desenvolve-se vegetação de capoeira. As áreas alteradas apresentam paisagens diversificadas: capoeiras em cima de substrato formado pelo rejeito da garimpagem (cascalho) alternadas com substratos sem qualquer cobertura vegetal. Os principais fungos microbianos presentes no substrato de cascalho são: *Penicilluim* sp e *Trichordema* sp. Por outro lado, nos solos são verificados *Penicilluim* sp; *Trichoderma* sp; *Rizopus* sp e *Botrytis* sp. Para Ruivo *et al.*, 2002, a presença de população microbiana evidência o esforço de recomposição do ambiente e a formação de um novo substrato em condições de dar suporte as plantas e recompor o universo Yanomami.

No estado do Pará, analisou-se os Latossolos do sítio do experimento LBA na Estação Científica Ferreira Penna, Caxiaunã (PA). Foram realizados estudos em Latossolo Amarelo com de textura arenosa (exclusão da água no solo – Esecaflor) e no Latossolo Amarelo textura areno-argilosa, onde fica localizada a torre de medição micrometeorológica. As bactérias predominaram em todas as parcelas. Nesta área de estudo, o teor de umidade e de argila podem estar influenciando a proporção de fungos e bactérias na superfície do solo. Os fungos predominantes são *Penicilluim* sp, *Aspergillus* sp. e *Trichorderma* sp. (Ruivo *et al.*, 2002).

DISCUSSÃO

Solos Terra Preta Arqueológica são oriundos de assentamentos indígenas pretéritos, enriquecidos em carbono (C), cálcio (Ca), fósforo (P) e manganês (Kern, 1996), entre outros elementos. Em geral, apresentaram população e diversidade microbiana

maior que os demais solos naturais ou alterados. Um fato que chama a atenção é a presença de *actinomicetos*, bem maior nos TPA que nos demais solos estudados. Actinomicetos também foram bem representativos em roça recém-queimada em Roraima. Isto leva a crer que estes organismos tenham afinidade por altos teores de matéria orgânica (MO) e outros elementos como P e Ca (a recém-queima adiciona muitos nutrientes ao solo, tornando fértil e o carvão colabora para o condicionamento físico do solo). Para Glasser (1999) o carvão seria um dos fatores de estabilização da MO nos solos TPA. Esta relação pode ser observada em lâminas delgadas de solos através dos estudos de micromorfologia (Ruivo *et. al.*, 2003).

Em geral, os fungos foram encontrados em maior quantidade nos solos TPA. Fungos têm muitos micélios, estruturas que são responsáveis pela agregação do solo. Estes organismos exsudam substâncias orgânicas que contribuem para a sanidade, e fertilidade do solo.

É inegável que a interação entre as propriedades do solo é um importante fator para a manutenção da sua qualidade. Adequadas propriedades físicas, químicas e biológicas concorrem para manter a sustentabilidade do solo. Este parece ser o fator primordial na sustentabilidade agrícola dos solos TPA. Uma adequada biodiversidade do solo além de servir de indicador da qualidade deste (inclusive do grau de alteração) contribui para a sua produtividade.

Em se tratando de propriedades biológicas do solo devido à sua dinâmica, diversidade e distribuição, muitas vezes torna-se problemático sua determinação. Em condições normais de crescimento em placas de petri desenvolve-se, no máximo, 10% dos organismos que existem no solo. Assim, em estudos avançados, como os necessários na tentativa de elucidar a gênese dos solos TPA são necessários estabelecer adequados protocolos de coleta e de determinações laboratoriais e, principalmente, capacitar pessoal para realizar as identificações dos espécimes (tanto de forma tradicional como de biologia molecular). As técnicas de biologia molecular na identificação genética dos organismos são fundamentais para os avanços nos estudos da biologia de solos TPAs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GLASER, B. 1999. *Eigenschaften und Stabilität des Humuskörpers der Idianerschwarzerden Amazoniens.* Bayreuther Bodenkundliche Berichte, 68: 196 pp.

JANZEN, R.A. & MCGILL, W.B. 1995. Community-level interactions control prolifereation of Azospirillum Brasilense Cd in microcosms. *Soil Biology & Biochemistry, 27*:189-196.

KERN, D.C. 1996. Geoquímica e Pedogeoquímica em Sítios Arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel-PA). Belém, Universidade Federal do Pará, 100p. Tese de doutorado.

RUIVO, M.L.P.; MILLIKEN, W.; ALBERT, B.; LE TORNEAU, EM. & OLIVEIRA, M.L. 2002. População microbiana e de macrofungos em substrato de cascalho e latossolos na área Yanomami Homoxi, Roraima. *Documentos IAC*, Campinas 70:99.

RUIVO, M.L.P.; PEREIRA, S.B.; BUSSETI, E.P.C.; COSTA, R.F. QUANZ, B.; NAGAISHI, T.Y.; OLIVEIRA, P.J.; MEIR, P.; MALHI, Y. &COSTA, A.C.L. 2002. Propriedades do solo e fluxo de CO_2 em Caxiuanã, Pará: experimento LBA-Esecaflor. In: KLEIN, E.L.; VASQUEZ, M.L.& ROSA-COSTA, M.L. *Contribuições à Geologia da Amazônia*, 3:291-299.

RUIVO, M.L.P; ARROYO-KALIN, M.A.; SCHAEFER, C.E.R.; COSTI, H.T. ARCANJO, S.H.S., LIMA, H.L.; PULLEMAN, M.M. & CREUTZBERG, D. 2003. The use of micromorphology for the study of the formation and properties of Amazonian Dark Earths. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B. & WOODS, W. *Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management*. The Netherlands,Kluwer Academic Publishers, (in press).

WHITMAN, W. B.; COLEMAN, D.C. & WIEBE, W.J. 1998. Prokaryotes: The unseen majority. *Proceeding of the National Academy of Sciences USA*, 95: 6578-6583.

Tabela 1. Valores médios da população microbiana em Substrato de Cascalho (SC), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Terra Preta Arqueológica (TPA) na profundidade de 0- 20 cm

Substrato	Bactéria	Fungo	Actinomicetos	Bolores	Levedura UFC/g of soil
SC sem vegetação*, [1]	32×10^4	17×10^4	80×10^3	2×10^4	
SC com vegetação*, [1]	89×10^4	4×10^4	-	2×10^3	
LA Recém queimado*, [2]	2×10^6	7×10^5	-	5×10^3	
LA capoeira*,[3]	121×10^4	$20{,}9 \times 10^4$	40×10^4	-	
LVA Floresta*,[4]	12×10^4	$4{,}7 \times 10^4$	7×10^4	-	
TPA Sant.**, [5]	32×10^4	38×10^4	80×10^4	2×10^3	
TPA Cax.**, [6]	54×10^4 a 213×10^4	6×10^4 a 42×10^4	63×10^4 a 108×10^4	2×10^3 a 3×10^3	

Roraima; ** Pará; [1] área altreda por mineração; [2] área recém queimada; [3]capoeira de 15 anos; [4] floresta primária; [5] TPA Caxiuanã; [6]TPA Santarém

Tabela 2. Diversidade de fungos em substrato de cascalho (SG), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Terra Preta Arqueológica (TPA)

Substrato	Espécies
SG sem vegetação	*Penicilluim* sp; *Trichordema*, sp (?, ?)
SG com vegetação	*Penicilluim* sp (?)
LA recém queimado	*Penicilluim* sp (?, ?)
LA capoeira	*Trichoderma* sp; *Rizopus* sp (?)
LVA floresta	*Penicillium* sp; *Botrytis* sp (?, ?)
TPA Santarém	*Aspergillus* sp, *Peniciluim* sp (?, ?)
TPA Caxiuanã	*Penicillium* sp; *Gliocladium* sp; *Cladosporium* sp, *Aspergillus* sp, *Rizopus* sp, (?, ?,???,..)

INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS

Lima, E.A.R. [1]; Lima, W.N. [1]; Siqueira, G.W.[2]; Freire, G.S.S.[3] & Nascimento, M.S.[1]

[1]Centro de Geociências/Universidade Federal do Pará.elima@ufpa.br; waterloo@ufpa.br; [2]Departamento de Química/ Universidade Federal do Pará.gilmar@ufpa.br; [3]Centro de Geociências/Universidade Federal do Ceará

ABSTRACT

This study was accomplished in the Amazon Continental Shelf among the mouth of the Pará river and the cabo Orange (AP). The results allowed to evidence the domain of the clay minerals kaolinite and ilite in most of the samples, proceeded by the sílic. The statistical study evidenced strong associations of the metals with the existent mineralogy. The good correlations of Fe, Mn and Al with the metals Cr, Ni, Cu and Zn suggest phenomenons of adsorption to tts oxi-hidroxides. The data presented in this work are in agreement with the results already found by the projects and works developed in previous years in that area and for the consulted theses, showing, like this, good agreement of the analytic results and methodologies maids.

INTRODUÇÃO

A Plataforma Continental do Amazonas (PCA) destaca-se por apresentar em sua área uma forte influência fluvial proveniente principalmente dos rios Amazonas e Pará, os quais possuem segundo Oltman (1968), vazões estimadas em cerca de $1,75x10^5 m^3.s^{-1}$ e $10^4 m^3.s^{-1}$, respectivamente. Essa plataforma sofre influência de componentes hidrodinâmicos de grande competência.

Segundo Nittrouer & DeMaster (1986), a PCA é formada por um complexo ambiental influenciado por processos terrestres na bacia do rio Amazonas e por processos oceanográficos operando no oceano Atlântico equatorial. Esses processos afetam a sedimentação nessa plataforma, controlando o aporte sedimentar e sua dispersão. A atividade tectônica e as mudanças no nível do mar são processos adicionais, e seus efeitos na sedimentação estão aparentemente sobre longa escala de tempo (Nittrouer *et al.*, 1995).

O presente trabalho tem como objetivo o estudo geoquímico da ocorrência de metais pesados (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu e Zn) em sedimentos de fundo na PCA. O estudo enfatizará a composição centesimal mineralógica visando suas correlações com os teores desses metais pesados. Para mais detalhes, consultar Lima (2003).

RELATO DO TRABALHO

As amostras de sedimentos de fundo foram coletadas a bordo do NOc "Antares" da Marinha de Guerra do Brasil, durante as operações Norte II (13 a 23 de outubro de 1997) e Norte III (30 de abril a 29 de junho de 1999), no período de descarga mínima e máxima do sistema amazônico, respectivamente. Os pontos de coleta foram determinados através do GPS (Global Positionning System).

As amostras sedimentológicas foram coletadas (+/- 1kg) mediante o uso de um testemunhador do tipo "box corer" em 16 pontos na PCA. Foram as mesmas acondicionadas em sacos plásticos, codificadas e preservadas em freezer a uma temperatura de -20°C. Foram selecionadas, para a execução deste trabalho, 16 amostras de sedimentos superficiais localizadas a uma isóbata de até 40m de profundidade.

Para a determinação dos metais foi pesada uma alíquota de 0,5g da amostra. Em seguida, foram processadas de acordo com o protocolo analítico modificado de Förstner & Wittmann (1983), adicionando-se uma mistura ácida ($HF:HClO_4$). As amostras foram analisadas via espectrofotometria da absorção atômica para os elementos Fe, Mn, Cr, Ni, Cu e Zn. Para os teores de Al_2O_3, foi utilizado o método clássico da titrimetria através da complexação pelo EDTA, utilizando como indicador a ditizona. O silício foi determinado pelo método da gravimetria, utlizando tetraborato de lítio como fundente (Jeffery, 1975). A perda ao fogo (PF) foi realizada seguindo a metodologia da gravimetria (Jeffery, 1975). Os elementos Ca, Mg, Na e K foram determinados pelo método da absorção atômica (Jeffery, 1975).

Os argilominerais foram identificados por meio da difratometria de raios-X, com o uso do equipamento da marca Philips PW1050, controlado por um sistema PW3710, utilizando-se lâminas delgadas segundo o método do pó e a tabela de Thorez (1976). Na análise dos resultados, foram utilizados os programas de computador Diffac, Minerva e APD.

Para a identificação dos argilominerais, procedeu-se análises em diferentes condições, sendo orientada (OR), tratada com etilenoglicol (EG) e sob aquecimento (AQ) na tentativa de esclarecer a ocorrência na fração inferior a 2 micra.

As concentrações de Fe_2O_3 variaram, entre limites de mínimos e máximos, de 3,13 e 9,25%, tendo uma média de 6,39%. Essas concentrações mostram que grande parte desse ferro está associada aos argilominerais, principalmente a esmectita. Esses teores de Fe também podem ser explicados pelo fato de estarem relacionados com alguns minerais, tais como hematita e goetita, que são os minérios de ferro mais comuns no sedimento.

Os teores de MnO tiveram, como limites de mínimos e máximos, 0,03% e 0,14%, tendo uma média de 0,09 %. O Mn apresentou um comportamento bastante similar ao de Fe na sua

distribuição, entretanto, o Mn por ser um elemento muito sensível às condições redox, mostrou uma elevada mobilidade geoquímica neste compartimento sedimentar. O Mn encontra-se, muitas vezes, incorporado em certos minerais, tais como biotita e hornblenda, nas posições de outros elementos de mesma carga e de tamanho semelhante (p. ex. Fe) (Salomons & Forstner, 1984). Segundo Patchineelam (1999), os oxi-hidróxidos de Fe e Mn são carreadores importantes de numerosos elementos menores e traços, uma vez que seus ciclos podem influenciar decisivamente a química da sedimentação marinha durante os processos diagenéticos.

As concentrações de Al_2O_3 variaram de um mínimo de 7,79% até um máximo de 23,45%, tendo uma média igual a 17,36%. Em tese esses valores são devido à presença de argilominerais, principalmente a caulinita, que é o principal contribuinte de Al para os sedimentos. Em sedimentos marinhos, o Al dissolvido pode reagir com os óxi-hidróxidos de Fe e pode ser também complexado pela matéria orgânica (Mackin & Aller, 1986).

Os teores de Cr nos sedimentos coletados variaram de 25 a 79 $mg.g^{-1}$ com média de 54 ± 14 $mg.g^{-1}$. O valor médio encontrado ficou próximo ao do teor médio de 59 ± 7,07$mg.g^{-1}$ em estudos realizados na costa amapaense (Andrade & Patchineelam, 2000). O Cr não-detritível é transportado aos sedimentos de fundo pela matéria orgânica, especialmente de origem terrestre e pelo recobrimento dos grãos por óxi-hidróxidos de Fe e Mn (Förstner & Wittmam, 1983).

Com relação ao Ni as concentrações variaram entre 30 a 79 $mg.g^{-1}$, com média de 57 ± 13 $mg.g^{-1}$ para a região da plataforma estudada. O valor médio determinado neste trabalho apresenta uma certa similaridade com o de 45,84 $mg.g^{-1}$ determinado por Siqueira (2000) na costa do estado do Amapá.

Para o Cu os teores oscilaram entre 11 a 75 $mg.g^{-1}$, com média de 31 ± 10 $mg.g^{-1}$ para a região de estudo. De certa forma, o teor médio determinado nesta pesquisa ficou de acordo com o determinado de 38,30 ± 8,90$mg.g^{-1}$ em sedimentos coletados na costa amapaense (Andrade & Patchineelam, 2000). O Cu é menos solúvel em ambientes redutores do que em ambientes oxidantes, com isso uma pequena variação no pH e a presença de sulfato fazem com que este metal seja depositado no sedimento (Förstner & Wittmann, 1983).

Os valores de mínimo e de máximo para Zn foram de 40 e 153 $mg.g^{-1}$, com média de 112 ± 35,84 $mg.g^{-1}$. Os ácidos húmicos de origem marinha ligam fortemente os metais traços com ácidos húmicos terrestres. Em águas estuarinas, os ácidos húmicos tem uma significante contribuição devido a baixa concentração da competição de cátions, tais como Ca e Mg. Os óxidos de Fe e Mn tendem a adsorver o Zn da solução, o enriquecimento de Zn em ácidos húmicos e fúlvicos comparados com os sedimentos associados é muito menor do que com os de Cu, Pb, Ni e Cr (Forstner & Wittmann, 1983).

Na identificação da mineralogia os difratogramas mostram que há uma homogeneidade qualitativa em todas as amostras, ou seja, os minerais se comportam de forma similar, podendo notar-se também uma variação na intensidade dos picos de quartzo, ou seja, amostras com uma maior porcentagem de sílica possuem picos mais intensos.

Nos sedimentos de fundo aqui estudados, observou-se, uma predominância dos minerais caulinita (K) com picos de 7Å e 3,6 Å e ilita (I) com esmectita (S) com picos de 15,3 Å, 10 Å, 5 Å e 3,3 Å em menor teor, além de picos de quartzo (Q) com reflexões de 3,34 e 4,26 Å e traços de clorita (C). Foi observada, também, a presença de reflexões relativas ao mineral calcita.

Nas lâminas tratadas com etilenoglicol foi observado o deslocamento dos picos de 15 Å para aproximadamente 18 Å, característico de minerais expansivos, no caso esmectitas. Sob essa condição os demais minerais não sofreram variação estrutural.

Para as lâminas aquecidas os picos de caulinita desapareceram e os de esmectitas sofreram processos de desidratação, retrocedendo para aproximadamente 14 Å, confirmando as análises prévias. Esse fenômeno observado em relação ao pico de 14 Å é comum entre os minerais interestratificados, tal como ilita/esmectita.

O estudo estatístico realizado para os metais Cu, Ni, Cr e Zn exibiu fortes correlações com o Al (maiores que 0,5), mostrando que boa parte de suas concentrações está associada aos argilominerais e minerais resistatos presentes nos sedimentos e que uma outra parte dos metais estão associados aos oxi/hidróxidos de Fe e Mn, devido as fortes correlações apresentadas (acima de 0,5 para o Fe e acima de 0,8 para o Mn).

CONCLUSÕES

1. A identificação de minerais por difratometria de raios-X associada à análise química de elementos maiores e menores possibilitou a elaboração de uma tabela de composição centesimal de argilominerais e outros componentes associados ocorrentes nos sedimentos coletados, resultados esses que mostram o domínio de caulinita e ilita sobre os demais argilominerais (mais de 60% para a maioria das amostras) e percentuais de sílica (principalmente quartzo) variando de 12,01 a 66,58, ratificando resultados oriundos dos procedimentos sedimentológicos.
2. A elaboração dessa tabela de composição mineralógica centesimal permitiu também quantificar percentuais de carbonato variando de 0,68 a 7,14 e percentuais de 0,07 a 6,7 de hidróxido de ferro (III) predominando entre os colóides (aí incluídos óxidos hidratados e hidróxidos de Ti e Mn).
3. As concentrações dos metais analisados são evidenciadas pela presença de minerais pesados, tais como hematita, goetita, biotita, hornblenda, entre outros, que foram identificados por trabalhos anteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R.C.B. & PATCHINEELAM, S.R. 1999. Distribuição de metais-traço carreados pelo rio Amazonas: costa norte amapaense. *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, 52(4):263-267.

FÖRSTNER, U & WITTMANN, G.T.W. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin, Springer-Verlag, 486p.

JEFFERY, P.G. 1975. *Chemical methods of rock analysis*. 2.ed. Pergamon Press. 525p.

LIMA, E.A.R. 2003. Avaliação geoquímica da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos pelíticos da Plataforma Continental do Amazonas no trecho compreendido entre a foz do rio Pará e o cabo Orange. Belém, UFPA/Centro de Geociências,112p. Dissertação de mestrado.

MACKIN, J.E. & ALLER, R.C. 1986. The effects of clay mineral reactions on dissolved aluminiun distributions in sediments and waters of the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research*, 6, 245-262.

NITTROUER, C.A.; DEMASTER, D.J. 1986. Sedimentary processes on the Amazon Continental processes on the Amazon Continental shelf: past, present and future research. *Continental Shelf Research.*, 6(1/2): 5- 30.

NITTROUER, C.A.; KUEHL, S.A.; STERNBERG, R.W.; FIGUEIREDO JR, A.G. & FARIA Jr., L.E.C. 1995. An introduction to the geological significance of sediment transport and accumulation on the Amazon continental shelf. *Marine Geology*, 125(3/4):175-176.

OLTMAN, R.E. 1968. Reconnaissance investigations of the discharge and water quality of the the Amazon. *Tech. Report Circ.*, 552.

PATCHINEELAM, S.R. 1999. Especiação de elementos-traço, fósforo e piritização nos sedimentos a noroeste da Plataforma Continental Amazônica. VI Simpósio Da Geologia da Amazônia, 6. *Anais*. Manaus:72-73.

SOLOMONS. W & FORSTNER, V. 1984. *Metals in the Hidrocycle*. Berlin: Springer-Verlag, 340p.

THOREZ, J. 1976. *Pratical identication of clay minerals*. Belgic, G. Lelote, 90p.

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO MULTIELEMENTAR EM PERFIS DE INTEMPERISMO EM ÁREAS DE PLATÔ DE CARAJÁS-PARÁ

Medeiros Filho, C.A.[1] & Angélica, R.S.[2]

[1]CVRD – DIPM. carlos.augusto.medeiros@cvrd.com.br; [2]Centro de Geociências (UFPA). angelica@ufpa.br

ABSTRACT

Regolith mapping and soil geochemical prospecting were carried out in three areas at Carajás. Four main regolithic horizons wer individualized, from base to top: saprolite, transition zone, dismantled iron crust and latosol. The profile is usually complete, while in the slopes and low relief regimes it becomes truncated by erosion of the two upper horizons. Sampling of the outcropping regolithic material resulted in a representative amount of samples from all horizons. Multielement geochemical analysis for 18 elements was carried out using ICP-OES after acid digestion. Summary statistics for each element was carried out considering the different horizons as separated populations in order to evaluate element throughout the weathering profile. The results show clear preferences of certain elements for specific horizon in terms of enrichment or depletion. The elements can be separated into three distinct groups according to their geochemical associations and the profile's behavior: a) Group 1 – Fe, Cr, V, Sb, You, Co, Pb, Zn and Au that exhibit a clear enrichment in the dismantled iron crust horizon; b) Group 2 – Ca, Ba, Mg, Mn, Cu, Ni and La, that present higher mean values in the transition zone horizon; c) Group 3 – represent only by Al that clearly shows higher average value in the latosol horizon and related to the very high kaolinite contents.

INTRODUÇÃO

Mapeamento de regolitos e prospecção geoquímica de solos foram desenvolvidos em três áreas na Província Mineral de Carajás, denominadas Guarujá (24km²), Jaca (15km²) e Paulo Afonso (15km²). A geologia da área Jaca é composta por metassedimentos da Fm Águas Claras, com diques gabróicos subordinados. A maior parte da área Guarujá é constituída desses metassedimentos, com uma porção menor de rochas do Grupo Pojuca e granitóides intrusivos. A área Paulo Afonso apresenta xistos e formações ferríferas a norte e gnaisses e granitóides a sul.

A geomorfologia das áreas Guarujá e Jaca possuem características relativamente semelhantes, sendo dominadas por feições elevadas do tipo platô e de porções mais rebaixadas, planas a onduladas. A área Paulo Afonso é representada por terrenos arrasados, planos a ondulados, com serras e platôs relativamente restritos. A parte superior dos platôs, nas três áreas, tem, sempre, cota superior a 550 m, sendo caracterizada por uma superfície relativamente plana, que passa, em direção a base, para terrenos com declividade inicialmente suave e, posteriormente, muito acentuada.

Foram definidos e individualizados quatro horizontes regolíticos maiores, da base para o topo, acima da rocha sã: saprolito, zona de transição, crosta desmantelada e latossolo. Na zona central do regime de platô o perfil é normalmente completo, enquanto que nos regimes de encostas e de baixo relevo, este se apresenta truncado pela erosão dos dois horizontes superiores. O horizonte de latossolo é constituído por material argiloso, inconsolidado, aspecto plástico e textura homogênea. Ocorre exclusivamente no regime de platô com espessura atingindo até 10m. A crosta desmantelada tem espessura média de 3m. É composta por

fragmentos, blocos e concreções de tamanhos variados, envolvidos por matriz argilosa. Os fragmentos maiores costumam se concentrar na base desse horizonte (nível de fragmentos), havendo, normalmente, uma diminuição do tamanho em direção ao topo (nível de concreções). É interpretado como originado por processo de destruição de uma crosta anterior mais endurecida (*duricrust*). O horizonte de zona de transição é composto por solos arenosos a argilosos, de coloração variada, com caráter homogêneo a localmente mosqueado e apresentando fragmentos de saprolitos e lito-relictos, envolvidos pelo solo, que aumentam em quantidade e tamanho em direção à base. O contato com o horizonte de saprolito é, normalmente, difuso e definido a partir do predomínio de feições saprolíticas sobre as pedolíticas.

GEOQUÍMICA

Amostras superficiais de regolitos foram coletadas em malhas topográficas (200x40m) nas três áreas trabalhadas (Tabela 1). Todas as amostras foram preparadas no laboratório físico da CVRD em Carajás e analisadas quimicamente no laboratório da CVRD em Santa Luzia (MG). Foi feita análise multielementar (ICP), com abertura parcial, para todas as amostras, abrangendo 18 elementos (Al, As, Au, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V e Zn).

Para cada horizonte regolítico, foram realizados estudos estatísticos, envolvendo análise descritiva básica, correlação entre elementos e análise fatorial (Medeiros Filho, 2003). Nesse trabalho serão discutidos aspectos gerais do comportamento geoquímico dos elementos no perfil de intemperismo, a partir da análise da média para cada elemento, nos três horizontes regolíticos e nas três áreas de estudo (Tabela 2). A observação individual dos perfis dos elementos em todas as áreas mostra que, na grande maioria dos casos, existe uma heterogeneidade nos valores. Raramente foram observados casos onde as médias de um elemento permaneciam semelhantes nos três horizontes e, quando ocorriam, referia-se a elementos que apresentavam valores discretos, próximos ao limite de detecção.

A importância do mapeamento de regolito na exploração geoquímica foi reportada em diversos trabalhos. Anand (1997) afirma que a dispersão geoquímica de elementos só pode ser entendida e modelada com o conhecimento das formas de relevo e estratigrafia dos regolitos e que a variedade de materiais regolíticos expostos apresentam distintos graus de enriquecimento e depleção de elementos provenientes de um corpo de minério. Anand & Butt (2001) reportam que valores diferentes de *thresholds* se aplicam para distintos meios amostrais e, portanto, para diferentes unidades regolíticas. Afirmam, ainda, que uma das propostas de se produzir mapas de regolitos é delimitar áreas de unidades regolíticas que possam ser tratadas uniformemente do ponto de vista geoquímico.

ANÁLISE CONJUNTA DAS ÁREAS - ESTILOS DE COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS NO PERFIL DE INTEMPERISMO

A análise conjunta das três áreas, permite separar os elementos analisados em três distintos padrões ou estilos de comportamentos geoquímicos:

Estilo 1 (Fe, Pb, Zn, Sb, Cr, Ti, V, Co, As)

Apresentam um nítido enriquecimento na crosta desmantelada em relação aos outros horizontes. Com exceção do As, todos apresentaram o mesmo comportamento, nas três áreas. O As apresentou comportamento típico dessa classe nas áreas Guarujá e Jaca, mas na área Paulo Afonso mostrou praticamente o mesmo resultado nos três meios amostrais (todos os resultados próximos ao limite de detecção). Normalmente esses elementos apresentam um perfil aproximadamente simétrico em relação à crosta desmantelada, refletindo valores relativamente similares na zona de transição e latossolo. Numa análise mais detalhada, entretanto, nota-se uma tendência da maioria dos elementos (Fe, Pb, Sb, Cr, Ti, V) apresentarem valores discretamente mais elevados no latossolo em relação à zona de transição. O comportamento do Co. ao contrário, mostra sempre valores mais altos na zona de transição em comparação ao latossolo.

Estilo 2 (Ca, Mn, Cu, Ba, Mg, Ni, La)

Grupo de elementos caracterizados por apresentarem valores mais elevados no horizonte de zona transição, em todas as áreas estudadas. A partir deste horizonte, o perfil geoquímico desses elementos pode mostrar dois tipos principais de comportamento: (a) uma queda contínua dos valores da base para o topo do perfil, tendo, conseqüentemente, os resultados mais baixos no latossolo; (b) Os valores da crosta desmantelada são inferiores aos outros dois horizontes. Neste caso, observa-se uma queda mais forte dos valores entre a zona de transição e crosta desmantelada e, então, um aumento, normalmente pouco acentuado, no latossolo.

Estilo 3

Corresponde ao comportamento do Al que apresenta valor médio nitidamente mais elevado no latossolo. Nas áreas Jaca e Paulo Afonso, o Al mostra um contínuo enriquecimento em direção ao topo do perfil. Na área Guarujá, entretanto, o valor médio na zona de transição é um pouco mais alto do que na crosta desmantelada. Os resultados de Au só foram estudados em duas áreas (Jaca e Paulo Afonso). Na primeira (Jaca), o Au mostrou valores mais elevados na crosta desmantelada, enquanto que na área Paulo Afonso, os resultados mais altos foram encontrados na zona de transição. É comum nas duas áreas, entretanto, o nítido empobrecimento no horizonte de latossolo. O Au poderia então se enquadrar tanto no estilo 1 quanto no estilo 2. Trabalhos desenvolvidos pela CVRD em outras áreas (Medeiros Filho & Lopes, 2001) mostram uma tendência do Au ter valores médios mais altos na crosta desmantelada e, portanto, uma maior possibilidade de enquadramento no estilo 1.

CONCLUSÕES

A partir das discussões apresentadas, pode-se enumerar alguns aspectos a serem considerados no planejamento e execução de um programa de exploração geoquímica de solos: O mapeamento de regolitos é de fundamental importância, como um critério de individualização de possíveis populações geoquímicas distintas. O entendimento do comportamento geoquímico do elemento-alvo ao longo do perfil de intemperismo, pode permitir a seleção do meio amostral ideal para este elemento, levando-se em conta questões como *background* e contrastes geoquímicos. Dessa forma, 9 elementos foram agrupados no estilo 1 (Fe, Pb, Zn, Sb, Cr, Ti, V, As e Co); 7 elementos no estilo 2 (Ca, Mn, Cu, Ba, Mg, La e Ni) e 1 elemento no estilo 3 (Al). Os dados para Au mostram uma tendência para o posicionamento dentro do estilo 1. Na impossibilidade de se coletar um único meio amostral, é recomendável fazer um tratamento estatístico diferenciado para cada população trabalhada. Salienta-se, entretanto, que existem casos que um horizonte regolítico pode se tornar um sítio de amostragem inviável devido a uma grande homogeneização de valores (falta de contraste) ou devido a um empobrecimento acentuado dos resultados geoquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANAND, R.R. 1997. The value of regolith materials and regolith mapping to exploration. In: *Exploration Geochemistry in Lateritic Terrains*. Workshop Notes. Brasília, CRC LEME/ADIMB.

ANAND, R.R. & BUTT, C.R.M. 2001. Regolith-landform mapping. In: *Int. Geochem. Explor. Symp.*, 20. Worshop Book. Santiago, Chile, AEG.

MEDEIROS FILHO, C.A. 2003. Prospecção geoquímica e mapeamento de regolito na região de Carajás, Estado do Pará. Belém, UFPA/Centro de Geociências, 140 p. Dissertação de mestrado. no prelo.

MEDEIROS FILHO, C.A. & LOPES, C.A.M. 2001. *Proposta de metodologia de prospecção geoquímica para áreas de platôs em Carajás*. DOCEGEO, 19p. Relatório técnico.

Tabela 1. Quantitativo das amostras coletadas

Área	Latossolo	Crosta Desmantelada	Zona de Transição
Guarujá	503	242	2090
Jaca	483	306	852
Paulo Afonso	137	102	724

Tabela 2. Valores médios dos elementos nos três horizontes regolitos, nas áreas trabalhadas

Elemento ÁREA	Horizonte	Al (%)	As (ppm)	Au (ppb)	Ba (ppm)	Ca (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)
Guarujá	L	5.91	4	n.a	6	99	4	135	33	10
	C	2.47	7	n.a	8	111	9	729	45	31
	T	2.93	4	n.a	22	325	8	78	94	7
Jaca	L	2.93	11	11	7	52	3	73	23	6
	C	182	39	16	9	57	10	369	36	27
	T	118	9	15	23	182	5	51	46	5
PAfonso	L	4.47	-	12	7	126	8	107	51	12
	C	2.75	2	16	12	99	12	582	43	26
	T	206	2	18	11	179	8	110	106	11

Elemento ÁREA	Horizonte	La (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Ti (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)
Guarujá	L	2	89	63	4	54	30	323	208	20
	C	2	55	103	3	58	113	1134	779	32
	T	5	195	584	7	38	25	191	136	18
Jaca	L	2	32	38	3	34	13	90	113	36
	C	1	37	84	6	47	50	800	539	49
	T	5	85	412	6	35	11	102	83	49
PAfonso	L	2	78	214	15	40	20	524	212	44
	C	1	53	283	12	55	38	1136	484	63
	T	2	94	421	17	39	18	366	194	44

L – Latossolo C – Crosta Desmantelada T – Horizonte de Transição

PILARIZAÇÃO DE ESMECTITA COM O ÍON DE KEGGIN

Guerra, D.J.L[1]; Lemos, V.P.L.[2] & Fernandes, E.F[3]

[1-3]Universidade Federal do Pará (CPGG e CPGQ). Belém-PA. dlguerra@ufpa.br

ABSTRACT

Pillaring of smectite with aluminum polyhidroxypolymer takes place by the saturation of the cation-exchange capacity by monomeric and/or dimeric aluminum hydroxide species and then the intercalation of the so-called Al_{13}-polyhidroxypolymer. Results showed that the pillarization process increases the basal spaces of the starting smectite (nontronite) from 15,30 to 18,88 Å and the superficial area from 51,03 to 121,46 m^2/g. The calcinations process at different temperatures showed that the pillared material was stable until 600 °C but adequate temperature for calcinations was 450°C.

INTRODUÇÃO

Esmectitas pilarizadas podem ser sintetizadas a partir de processos de troca iônica onde cátions como Na^+ e Ca^{++} são substituídos por polihidroxicátions de Al, Fe, Cr, Zr, Ti e Ga. O material resultante da calcinação contém óxidos que funcionam como pilares (Figura 1), mantendo separadas as camadas e expondo as superfícies internas das argilas (Volzone, 2001; Budali *et al*,2001; Ooka *et al*, 2003). É possível produzir argilas pilarizadas por intercalação tanto de cátions organometálicos como de polihidroxicátions que geram compostos estáveis. Este processo tem como objetivo conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas (maiores que 7 e menores que 20Å); o processo é obtido simplesmente combinando uma esmectita com carga negativa baixa com um agente pilarizante catiônico de alta carga. Desta forma, se os agentes pilarizantes estiverem distribuídos de maneira homogênea sobre a superfície das lamelas, um sistema de canais bidimensional será criado (Pinnavaia,1984).

Neste trabalho, foi utilizada amostra de esmectita do tipo nontronita, proveniente da região noroeste do Pará e apresentando a seguinte composição química (%): SiO_2=34,06; Al_2O_3= 23,15; Fe_2O_3= 6,38; CaO=3,78; MgO= 1,89; Na_2O=0,17; K_2O=2,16; TiO_2=2,07 (Ferreira *et al.* 2001). O agente pilarizante empregado foi o polihidroxicátion de Al, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$, conhecido como íon de Keggin e representado geralmente sob a forma abreviada Al_{13}.

METODOLOGIA

Síntese do agente pilarizante: O polihidroxication de Al foi preparado a partir da hidrólise do $AlCl_3.6H_2O$. A solução foi posteriormente neutralizada com solução de NaOH até uma razão [OH]/[Al] entre 1,8-2,4. Soluções preparadas dessa forma contêm: alumínio monomérico hidratado, o polihidroxication de alumínio e alumínio polinuclear (Luna &Schuchardt, 1999).

Intercalação, Pilarização e caracterização: A amostra de esmectita sofreu inicialmente troca iônica, quando então os íons de keggin devem se encontrar homogeneamente distribuídos nas posições interlamelares da argila. A relação admitida entre o complexo de Al e a argila foi de 10,15 e 25 meq de solução /g de argila. Após um período de 2 horas de agitação o material foi centrifugado, lavado com água deionizada e seco em estufa a uma temperatura de 80°C por um período de 1hora. Em seguida foi efetuada análise por difração de raios-X do material obtido, denominado argila intercalada (argila não calcinada). Quando a argila é calcinada (T= 300 a 500 °C), os cátions tornam-se pilares de óxido de alumínio, com liberação de protons. Neste trabalho a calcinação da argila se deu em temperaturas de 300, 450 e 600°C, por um período de 2 horas. A esmectita pilarizada foi caracterizada por difração de raios-X (XRD), espectroscopia IV com transformada de Fourier (FTIR), técnicas de análises térmicas (DTA-TG) e através de dados experimentais de isotermas de adsorção de N_2, sendo neste caso calculados a área específica (AE) e volume de poros para a esmectita natural e pilarizada.Os valores de AE foram calculados pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH Barrett-Joyner-Halenda)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de XRD (Figura 2) mostram que a esmectita natural, apresenta um pico de 15,3045Å que é típico da esmectita sem qualquer tratamento. Com a intercalação (80°C) ocorre deslocamento para menores valores valores de 2Θ, correspondente ao espaçamento basal d(001)= 18,8865 Å, valor coerente encontrado na literatura(Pergher & Formés, 1999). Esta variação nos valores de 2Θ, comprova a incorporação do Al_{13} na esmectita. Na temperatura de 300°C observa-se a permanência deste pico em 18,9270 Å.Em 450°C o pico apresenta valor de 18,9224 Å e na temperatura de 600°C o pico apresentou baixa intensidade e um valor de 18,2314 Å. A formação de um só pico indica que a pilarização na esmectita estudada ocorreu de maneira regular, ou seja pilares de Al_2O_3 bem distribuídos entre as lamelas da esmectita. Na Figura 3 são apresentados os espectros FTIR da esmectita natural e pilarizada com calcinação a 450°C. Observa-se as bandas características da molécula d'água adsorvida e da hidroxila na esmectita natural. Na região de 642cm^{-1} observa-se a banda correspondente à ligação Al-O proveniente dos pilares Al_2O_3 nas posições interlamelares da esmectita. Os resultados da avaliação

textural mostraram que no processo de pilarização ocorreu aumento de AE e VP em relação a esmectita natural. AE aumenta de 51,03 para 121,46 m^2/g e VP aumenta de 0,065 para 0,1023 cm^3/g.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas DTA_TG. Foi observado que as curvas DTA da argila natural e pilarizadas são muito semelhantes entre si e compatíveis com os resultados encontrados por Pergher e Fornes (1999). As curvas DTA de esmectitas caracterizam-se pelo aparecimento dos picos endotérmicos que correspondem as seguintes reações: para a montmorilonita e beidellita um pico em 100-250°C devido a perda de água adsorvida e outro em 600-750°C devido a desidroxilação; na nontronita são observados picos em 100-200°C e em 500-600°C que correspondem à perda de água e desidroxilação, respectivamente.A amostra de esmectita analisada apresenta o mesmo comportamento da nontronita. Na amostra pilarizada o pico endotérmico, referente à perda d'água adsorvida, foi observado em temperatura próxima a observada na amostra natural.Não se observa mais na amostra pilarizada o pico endotérmico entre 500-600°C. Isto mostra que não ocorre mais a reação de desidroxilação nesta faixa de temperatura e que a esmectita pilarizada apresenta maior estabilidade térmica do que a esmectita natural. Através da curva TG foi verificado que na esmectita pilarizada a perda de peso ocorrida durante essas reações é menor do que na esmectita natural (exemplo: a perda de água adsorvida decresce de 16% para 7%). Este fato é atribuído a maior facilidade de remoção de água devido à expansão da estrutura lamelar ocasionada pelo processo de pilarização. Neste intervalo de temperatura ocorre a conversão do oligômero de Al a Al_2O_3 com perda de água segundo a equação:

$$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7} \rightarrow 6{,}5\ Al_2O_3 + 7H^+ + 20{,}5H_2O$$

CONCLUSÕES

Amostra de esmectita do tipo nontronita foi submetida preliminarmente a processo de troca iônica visando a substituição dos íons Na^+ e Ca^{2+} da esmectita por polihidroxication de alumínio, o íon de Keggin. Os dados de XRD mostraram para a esmectita intercalada (aquecimento a 80°C) um aumento da reflexão basal de 15,30 Å para 18,88 Å que permaneceu praticamente constante na esmectita pilarizada (calcinada a 450 °C).Foi verificado através da avaliação textural da esmectita pilarizada, em relação a esmectita natural, um aumento de AE de 51,03 para 121,46 m^2/g e de VP de 0,065 para 0,1023. Esses dados demostram que ocorreu pilarização da esmectita do tipo nontronita com o íon de Keggin.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUDALI, L.K. ; GHORBEL, G.; AMRI, H. & FIGUEIRAS, F. 2001. Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2én-1-ol. *Chimie/Chemistry.*, 4:67-72.

FERREIRA,E J.B., FERNANDES, E.F., LEMOS,V.P. 2001. Caracterização de minerais argilosos da região NW do Pará. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 24. Anais. Poços de caldas, SBQ.

LUNA, F.J., SCHUCHARDT, U. 1999. Argilas pilarizadas- uma introdução. *Química Nova*., 22(1):104-108.

OOKA, C. ; YOSHIDE, A. ; HORIO, M. ; SUZUKI, K. & HATTORI, T. 2003. Adsorptive and photocatalytic performance of TiO pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptores having different hidrophobicity. *Appied catalysis.*, 41, 313-321.

PERGHER, B.C. ; CORMA, A. & FORNÉS, V. 1999. Materiales laminares pilareados: preparación y propriedades. *Química nova.*, 22, (5), 693-709.

PINNAVAIA, T.J. 1984. Silicon and aluminium site distribuitions in 2:1 layered silicate clay. *Nature*, 309: 604-607.

VOLZONE, C. 2001. Pillaring of different smectite members by chromium species(Cr-PILCs). Microporous and mesoporous materials., 49:197-202.

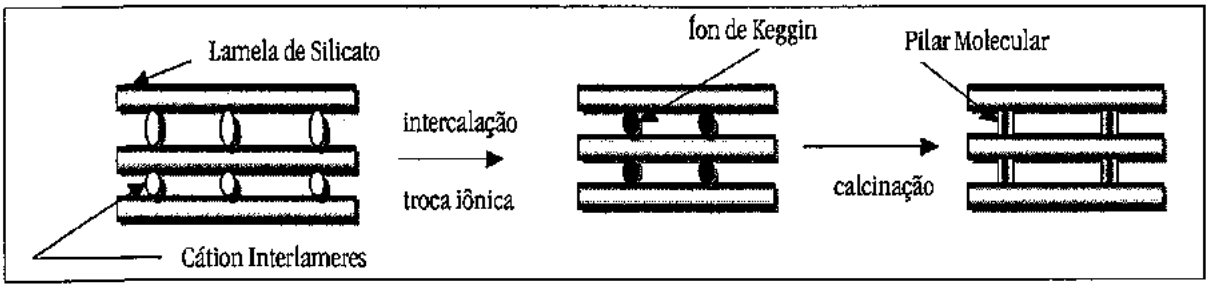


Figura 1. Representação esquemática do processo de intercalação e pilarização.

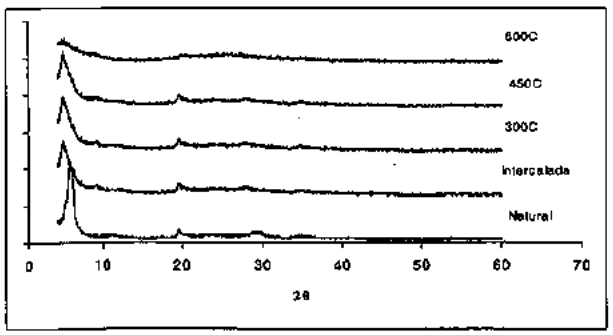


Figura 2. Resultados de difração de raios-X da esmectita natural, intercalada e pilarizadas.

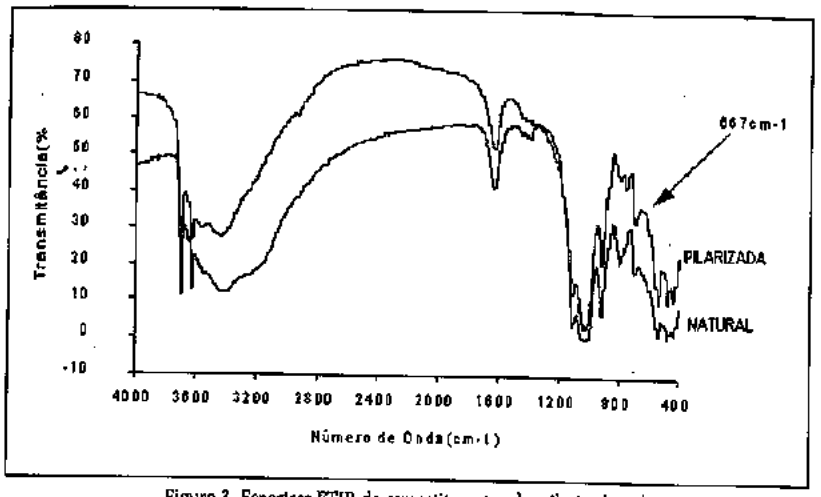


Figura 3. Espectros FTIR da esmectita natural e pilarizada a 450°C.

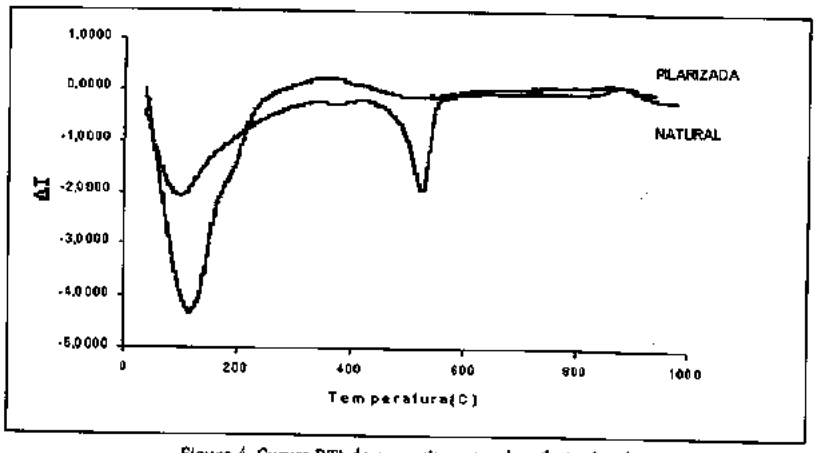


Figura 4. Curvas DTA da esmectita natural e pilarizada a450°C.

EVOLUÇÃO INTEMPÉRICA DAS ROCHAS PORTADORAS DO MINÉRIO AURÍFERO DO GARIMPO FAZENDA PISON, TAPAJÓS (AM)

Larizzatti, J.H.[1] & Oliveira, S.M.B.[2]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Rio de Janeiro-RJ. joão@rj.cprm.gov.br;
[2]Instituto de Geociências (USP). São Paulo-SP. soniaoli@usp.br

ABSTRACT

At Fazenda Pison gold mineralisation is composed of sheeted quartz veins in acid intrusive rocks.. Two types of weathering profiles were found: (1) **complete profile** composed of saprolite, transition zone, duricrust, red latosol and yellow latosol; and (2) **incomplete profile**, developed at expanse of complete profile, where the duricrust is absent. The transformation of duricrust in latosol happens during the transition from a contrasting season climate into a more humid climate. These processes changed rock composition leading to a simplification of its mineralogy and modifying its geochemical signature. The presence of zoned gold particles in the weathering profile and the presence of gold tens of meters far from the mineralized zone, indicate the metal mobility in the supergene environment.

INTRODUÇÃO

As rochas do craton amazônico foram sujeitas a vários ciclos intempéricos controlados por mudanças climáticas importantes. Desde o final do Terciário houve alternância de climas quentes de estações contrastadas e climas mais úmidos, como o atual, que leva ao desenvolvimento da floresta. Os processos intempéricos em regime de estações contrastadas deram origem a um perfil laterítico com a formação de uma couraça ferruginosa, enquanto a

instalação de um clima úmido deu origem aos latossolos observados em larga escala na Amazônia Ocidental.

O intemperismo ataca os minerais formadores de rocha/minério causando uma redistribuição dos elementos químicos. Esta depende da estabilidade dos minerais primários no ambiente intempérico e da presença ou ausência de possíveis minerais secundários hospedeiros para tais elementos. As principais características do intemperismo na área são (1) oxidação dos sulfetos; (2) lixiviação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos; (3) acumulação de elementos maiores pouco móveis; (4) acumulação de elementos imóveis e minerais estáveis; e (5) redistribuição do ouro.

O garimpo Fazenda Pison está localizado na bacia do rio Parauari. Caracteriza-se por um feixe de veios de quartzo (~20m) controlado por uma zona de cisalhamento rúptil que corta rochas granofíricas da Suíte Intrusiva Maloquinha, intrusivas em rochas vulcânicas do Grupo Iriri.

Os dados e resultados aqui apresentados podem ser consultados em maior detalhe em Larizzatti (2002).

RESULTADOS

A rocha hospedeira da mineralização, de composição granítica, é composta principalmente por quartzo e feldspatos. A mineralização, resultante da atuação de um processo hidrotermal, caracteriza-se por um envelope de alteração hidrotermal tabular que segue o formato da estrutura hospedeira. As zonas de alteração mostraram adição de Fe, S, F, K, Na, Ca e H_2O. Isso se reflete na presença de pirita, hematita, magnetita, fluorita, epidoto, mica branca e clorita. A sulfetação é pouco importante e não foram encontrados carbonatos. O ouro ocorre na forma livre, associado ao bismuto ou incluso na pirita e pode ser encontrado nos veios e na rocha encaixante junto a eles.

O resultado do processo intempérico foi o surgimento de: **(1) perfil laterítico completo** (parcialmente preservado, Figura 1), característico do clima de estações contrastadas e caracterizado, da base para o topo, pela presença de: (a) saprolito; (b) zona de transição; (c) couraça, (d) latossolo vermelho e (e) latossolo amarelo; e **(2) perfil laterítico incompleto**, resultante da transformação do perfil completo sob clima mais úmido, onde não se observa a couraça devido à mobilização do ferro e acumulação de caolinita e quartzo. A composição mineralógica (minerais mais importantes) dos horizontes presentes é observada na tabela 1 e a concentração dos óxidos principais é ilustrada na figura 2.

No saprolito a composição química ainda se assemelha à de uma rocha granítica, refletindo o início do intemperismo. Potássio ainda está presente nas micas brancas, mas Na_2O e CaO foram lixiviados durante a transformação dos feldspatos em caolinita. Na zona de transição nota-se uma concentração de Fe, e a composição dominada por SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, típica dos lateritos já prevalece. Na couraça atinge-se os teores máximos em ferro, que chegam a até 58%. Nos latossolos os teores de Fe_2O_3 caem para valores entre 6 e 7% e as concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 se elevam para as faixas de 60 e 20%, respectivamente. A composição dos dois latossolos é semelhante, com um ligeiro empobrecimento em Fe no latossolo amarelo.

O processo intempérico causou modificações importantes na mineralogia e composição química do minério com (1) oxidação dos sulfetos e liberação de elementos tais como Au, Fe, Cu, Bi e S; (2) lixiviação dos metais alcalinos (Mg, Na, Ca e K); (3) acumulação de Si, Al e Fe (a distribuição de alguns elementos-traço é controlada por esses elementos, por exemplo, Cr, V, Ag e As); (4) concentração de minerais estáveis e seus constituintes (zircão – Zr, rutilo – Ti); e (5) liberação do Au devido à desagregação dos veios e da rocha hospedeira ao lado de alguma mobilização química associada à presença de soluções ácidas e/ou orgânicas. Os processos intempéricos atuaram sobre as partículas de Au, que apresentam sinais de corrosão crescentes da base para o topo do perfil (arredondamento das arestas e *pits* superficiais); e zoneamento composicional, com bordas de ouro "puro" circundando um núcleo de ouro contendo Ag, notadamente na base do perfil.

Análise de amostras de solo (trado) coletadas em três linhas transversais à mineralização mostraram que o ouro é o único elemento que guarda posição em relação à mineralização primária. Porém, os halos anômalos são bem mais extensos que o feixe de veios mineralizados, gerando anomalia "tipo cogumelo".

CONCLUSÕES

O estudo revelou que o perfil laterítico observado no garimpo Fazenda Pison deriva de uma evolução policíclica *in situ*. O processo intempérico levou a uma simplificação da composição mineralógica, tanto da zona mineralizada quanto das rochas encaixantes. Primeiramente se formou uma couraça ferruginosa, num clima de estações contrastadas. Com a instalação de um clima mais úmido houve a degradação da couraça e a formação dos latossolos, com acúmulo de caolinita e quartzo.

O intemperismo causou mobilização dos elementos associados à mineralização. Arsênio, Sb, Bi e Ag ficaram concentrados na couraça, junto aos óxidos de Fe. Quando esta foi degradada, tais elementos foram retirados do perfil, perdendo sua posição em relação à zona mineralizada.

Nos latossolos, ouro apresenta teores elevados sobre o minério primário. Porém, a presença de halos anômalos mais espessos que o feixe de veios e feições de corrosão nas partículas de ouro indicam a mobilidade do metal no ambiente supergênico.

REFERÊNCIAS

LARIZZATTI, J.H. 2002. *Ouro e elementos indicadores no regolito do garimpo Fazenda Pison – Processos de dispersão e implicações para prospecção.* São Paulo, USP/Inst. de Geociências, 204p. Tese de doutoramento.

Tabela 1. Composição mineralógica dos horizontes presentes no perfil completo.

	Quartzo	Mica	Caolinita	Goethita	Hematita
LA	xxx		xxx	x	(x)
LV	xxx		xxx	x	x
Cx		x	x	xxx	
ZT	xx	(x)	xx	x	x
SAP	xxx	xx	x		

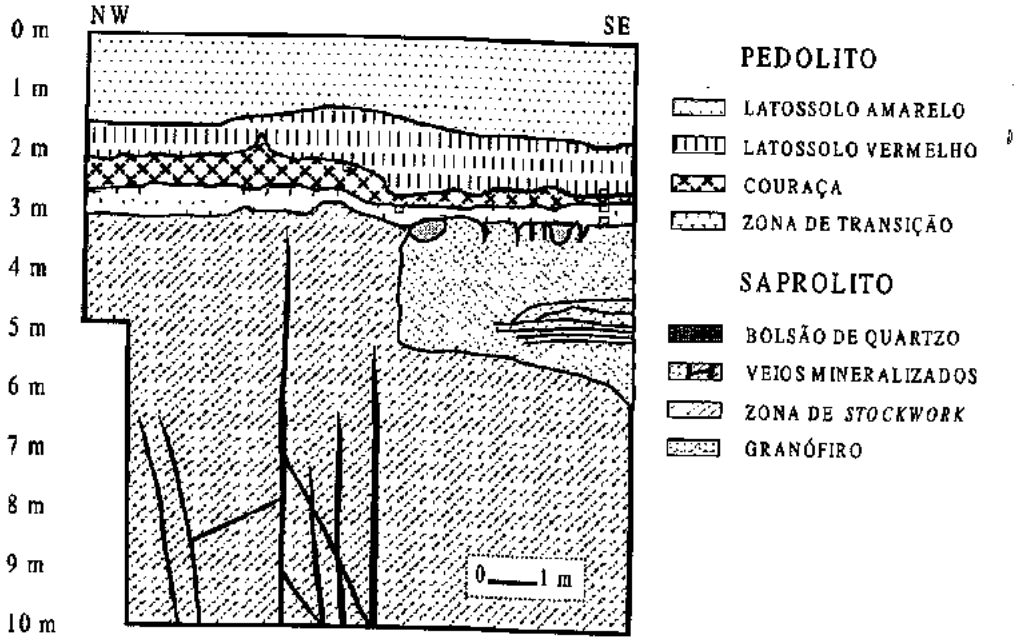


Figura 1. Perfil laterítico completo encontrado no garimpo Fazenda Pison.

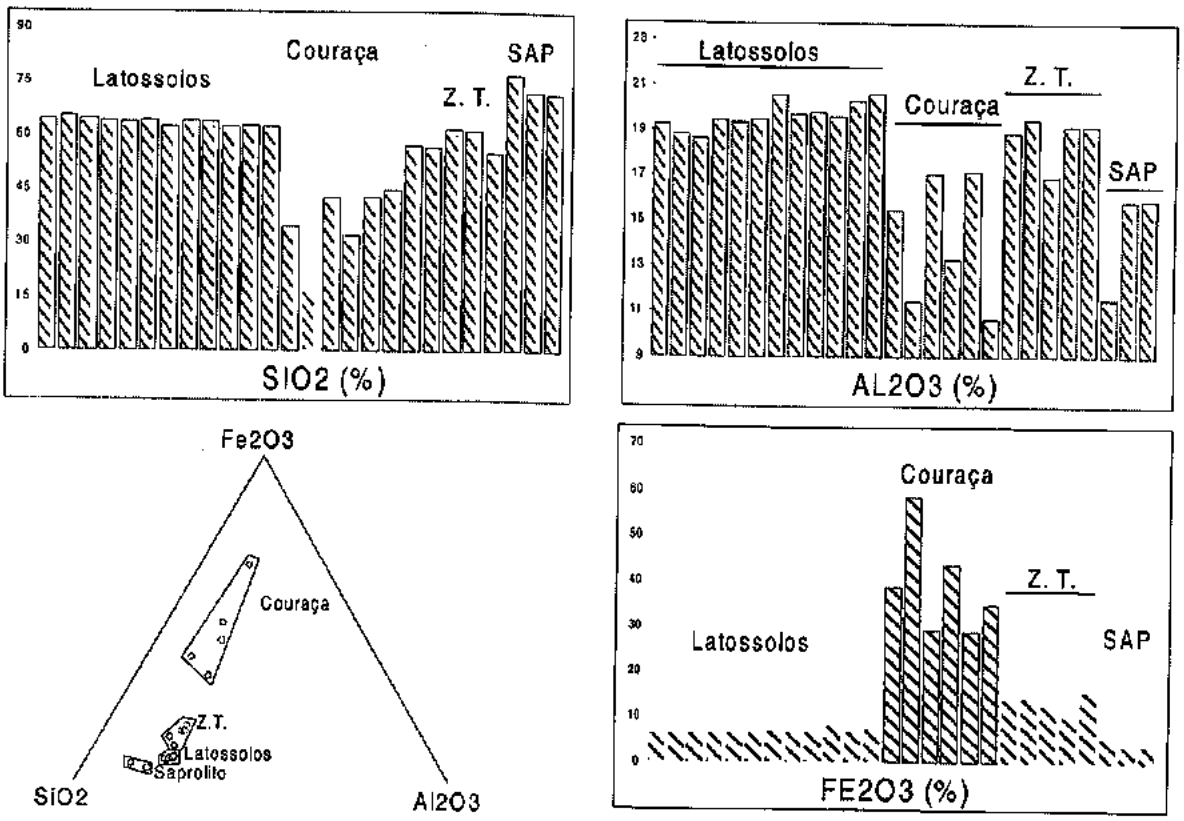


Figura 2. Caracterização química dos horizontes presentes no perfil completo.

ESTUDO DO FLUXO DE CO_2 EM ÁREA DE PASTAGEM NA REGIÃO AMAZÔNICA[1]

Silva Júnior, R.S.[2]; Lima Moura[2]; Mariano, G.L.[2]; Meixner, F.X.[3] & Robert Kormann, R.[3]

[1]Parte da dissertação de mestrado do primeiro autor. rosibertojunior@ig.com.br; [2]Depto. de Meteorologia (CCEN/UFAL). Glaubermariano@yahoo.com.br; [3]Biogeochemistry Department, Max-Planck-Institute for Chemistry, Mainz, Germany. meixner@mpch-mainz.mpg.de

ABSTRACT

Measures of fluxes of carbon dioxide (CO_2) had been carried through located in an pasture area in Ouro Preto D'Oeste/RO city (Nossa Senhora da Aparecida Farm), the period data-collection of 15/04 - 21/05/99, characteristic period in the region as being of transistion between the rainy station and the dries, being the main daylight responsible for the consumption due the plants photosyntheses accomplishment, while the nocturnal period the plants and microorganisms breath is responsible for the deceased substance decomposition with consequent CO_2 release.

INTRODUÇÃO

Devido à sua grande importância por absorver radiação na faixa do Infra-Vermelho o CO_2, juntamente com o vapor d'água (H_2O), regula a saída de Radiação de Ondas Longas para o espaço (termorregulador) na faixa conhecida como "Janela Atmosférica". Qualquer alteração na concentração de CO_2 poderia implicar, teoricamente, num aquecimento ou resfriamento global. Krupa (1997) descreveu que a contribuição do CO_2 sobre o efeito estufa é de 60% e o seu tempo de permanência na atmosfera é de 50 – 200 anos.

A literatura afirma que esse CO_2 é absorvido pelas plantas clorofiladas e bactérias quimiossintetizantes que é utilizada para a formação de compostos orgânicos carbonados (amido e celulose) (Silva Júnior, 2003). Parte do CO_2 volta diretamente à atmosfera pela respiração das plantas. Durante o dia a planta absorve CO_2 e libera O_2 através da fotossíntese, mas durante a noite esse processo se inverte (Santos, 1999). Porém, o equilíbrio não é perfeito e o resultado final dependerá de outros processos, que irão controlar uma maior produção do que absorção de CO_2 e O_2, como, por exemplo, queimadas e/ou reflorestamento, quando se refere a regiões florestais.

Esse trabalho tem como objetivo principal fazer medidas de fluxo de CO_2, como também determinar o ciclo horário do fluxo de CO_2 para uma área de pastagem na Amazônia, durante o projeto LBA/EUSTACH'99 e, fazendo uma possível associação com as variáveis meteorológicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Os dados foram coletados durante o período de 15/04 a 21/05/99, quando estava sendo realizado o projeto LBA-EUSTACH'99 (Large Scale Biosphere-Atmosphere – European Studies on Trace Gases and Atmosphere Chemistry) instalado no mesmo sítio experimental do antigo projeto ABRACOS (Fazenda Nossa Senhora Aparecida) localizada a 10°45'S e 62°22'W, a 293m acima do nível médio do mar. Situada em uma área de pastagem na região amazônica, às proximidades do município de Ouro Preto D'Oeste/Rondônia.

As medidas de fluxo de CO_2, foram obtidas usando um anemômetro sônico tridimensional modelo Solent (Gill instruments, Lymington, Reino Unido), tem como características medidas instantâneas da velocidade e direção tridimensional do vento (flutuações) e, um analisador de gás infravermelho "Tunable Diode Laser Spectrometer" (TDLS), no qual é constituído por uma fonte de Laser "Diode" e, uma célula de HERRIOT (Herriot, 1965), que tem a função de garantir a velocidade de troca dos gases através de uma série de reflexões utilizando vários espelhos, maiores detalhes (Kormann, 1997; Silva Júnior, 2003). Os dois instrumentos foram instalados a 4,5 m de altura do solo.

Para medir radiação fotossinteticamente ativa (RFA) foi utilizado PAR Sensor – modelo LI-190SZ (Lincoln, Nebraska, USA), instalado a 10 m de altura do solo, com unidade em $mmol.m^{-2}.s^{-1}$, onde foi convertido para $W.m^{-2}$ de acordo com Pearcy (1989) fazendo a seguinte relação:

$1\ W.m^{-2} = 4{,}6\ mmol.m^{-2}.s^{-1}$ (1.1)

O período de integração dos dados foi de 30 min, no qual foram armazenados em um sistema de aquisição de dados CR10 (Campbell Scientific, Shepshed, UK) durante um período experimental de 15/04 – 21/05/1999.

Foram feitas médias horárias para determinação do ciclo e, comparando visualmente com as variáveis meteorológicas ou mesmo com o auxilio de regressões lineares dos dados coletados no mesmo instante de medida.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base na Figura 1, foi possível determinar o ciclo médio horário do fluxo de CO_2, no qual mostrou uma forte assimilação de CO_2 (valores negativos) durante o período diurno com máximo às 12:30 horas com – 21,04 $mmol.m^{-2}.s^{-1}$, podendo ser explicado por um aumento da RFA, motivado pela presença da incidência solar, o que beneficia a realização da fotossíntese pelas plantas ou ainda outras reações químicas e fotoquímicas no sistema solo-planta-atmosfera, atuando dessa forma como forte sumidouro de gás carbono. Após o pôr do sol houve liberação de

CO_2 para a atmosfera, não de forma instantânea, mas no decorrer do período noturno, onde ocorreu um máximo de liberação às 23:30 horas com 6,53 mmol.m^{-2}.s^{-1}, provando que a pastagem deixou de consumir para liberar CO_2 pela ausência da luz solar, além do aumento da umidade do ar e a diminuição temperatura do ar, que propicia não só uma maior respiração das raízes, como também dos microorganismos responsáveis pela decomposição do material orgânico, fauna do solo e pela oxidação química dos compostos de carbono, podendo, segundo Meir *et al.*, (1996) representar mais de 80% de todo o CO_2 emitido pelo ecossistema. Valores semelhantes também foram encontrados em áreas de floresta por Costa (2000) para o período chuvoso com uma assimilação de –16,4 mmol.m^{-2}.s^{-1} e liberação de 5,3 mmol.m^{-2}.s^{-1}, enquanto que o período seco houve uma assimilação de –14,5 mmol.m^{-2}.s^{-1} e liberação de 3,4 mmol.m^{-2}.s^{-1}. Igualmente Santos (1999) obteve valores aproximados estudando áreas florestadas do Estado de Rondônia, com assimilação de –24 mmol.m^{-2}.s^{-1} e liberação de 10 mmol.m^{-2}.s^{-1}.

A RFA ajuda a explicar o que ocorre com o fluxo de CO_2 quando os seus ciclos médios horários são estudados em conjunto (Figura 2). Pode-se afirmar que existe uma relação diretamente proporcional entre o consumo de CO_2 pelas plantas através da fotossintese e a energia utilizada pela planta na realização desse processo bioquímico. A energia necessária para a realização da fotossintese é disponibilizada pela radiação solar na forma de RFA e, em conjunto com a disponibilidade hídrica, controlam o fluxo e o efluxo de CO_2 para a atmosfera. Logo, pode-se deduzir que, quando há um aumento na quantidade de energia necessária para realização da fotossintese, automaticamente haverá um maior consumo de CO_2 (Figura 2). Outros estudos, como por exemplo Santos (1999), também estão em concordância ao revelar que durante o período noturno as plantas liberam CO_2 para a atmosfera e consumem O_2. Já durante o período diurno o processo se inverte havendo um maior consumo de CO_2, se comparado ao liberado durante o período noturno.

Ainda com base na Figura 2, pode ser visualizada pela linha de tendência do fluxo de CO_2 uma alta relação entre a RFA e o fluxo de CO_2, mas existe uma defasagem de 30 minutos entre ambas medidas médias, tempo necessário para a absorção e realização da fotossintese pelas plantas. Ao destacar os dados médios da RFA entre 06:00 – 17:00 horas, quando temos a presença de energia solar e, conseqüentemente RFA, pode-se notar um pico de 320 W.m^{-2} em torno das 12:00 horas, quando há uma maior absorção de CO_2 com máximo consumo de –21,04 mmol m^{-2}.s^{-1} às 12:30 horas. Na mesma figura, observa-se no período noturno que a pastagem deixa de realizar fotossintese por não está mais disponível a RFA, passando dessa forma a liberar CO_2 para a atmosfera.

CONCLUSÃO

O ciclo horário do fluxo de CO_2 revelou uma forte consumo de CO_2 com máximo de –21,04 mmol m^{-2}.s^{-1} às 12:30 horas, pois grande parte do CO_2 foi utilizado na realização da fotossíntese durante o período diurno. No período noturno houve emissão de CO_2 para a atmosfera com máximo de 6,53 mmol m^{-2}.s^{-1} às 23:30 horas pelo motivo da pastagem ter deixado de realizar fotossíntese. Existiu também relação inversa entre o fluxo de CO_2, temperatura do ar e radiação fotossinteticamente ativa.

O máximo de radiação fotossinteticamente ativa (320 W.m^{-2}) esteve em concordância com o máximo de absorção de CO_2 (–21,04 mmol m^{-2}.s^{-1}), mas com uma defasagem meia hora, isso por causa do tempo necessário para a realização dos processos fotossintéticos.

AGRADECIMENTOS

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio Financeiro/Bolsa de Mestrado concedida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

COSTA, R. F. 2000. *Fluxos de dióxido de carbono em uma área de floresta na Amazônia Central*. Piracicaba, ESALQ/USP, p.97. Dissertação de mestrado.

HERRIOTT, D.R.; SCHULTE, H.J. 1965. Folded optical delay lines. *Appl. Opt.*, 4:883,

KORMANN, R. 1997. Entwicklung eines frequenzmodulierten diodenlaserspektrometers zur bestimmung von spurengasflüssen in der atmosphäre, Thesis de Doutorado do Institut Atmosphärische Umweltforschung da Universidade de Munique, Band 49-90, Garmisch-Partenkirchen (Alemanha).

KRUPA, S.V. 1997. Global Climate Change: processes and products – an overview. *Environm. Monintoring and Assessment*, 46:73-88,

MEIR, P.; GRACE, J.; LLOYD, J. *et al.* 1996. Soil respiration in a rainforest in Amazonia, and in Cerrado in Central Brazil. In: GASH, J.H.C.; NOBRE, C.A.; ROBERTS, J. M. *et al.* (eds). *Amazonian Deforestation and Climate.*, Chichester, John Wiley & Sons.

PEARCY, R.W.; EHLERINGER, J.; MOONEY, H.A. *et al.* 1989. *Plant Physiological Ecology, field methods and Instrumentation*. Li-cor Radiation Sensors Type SZ – Intruction Manuel, Ed. Chopman e Hall.

SANTOS, E.O. 1999. *Contribuição ao estudo do fluxo de dióxido de carbono dentro da floresta amazônica*. Rio de Janeiro, UFRJ, p.87. Dissertação de mestrado.

SILVA JÚNIOR, R.S.S. 2003. *Concentrações e fluxos de dióxido de carbono (CO_2) sobre pastagens na região amazônica*. Maceió, UFAL, p.78. Dissertação de mestrado.

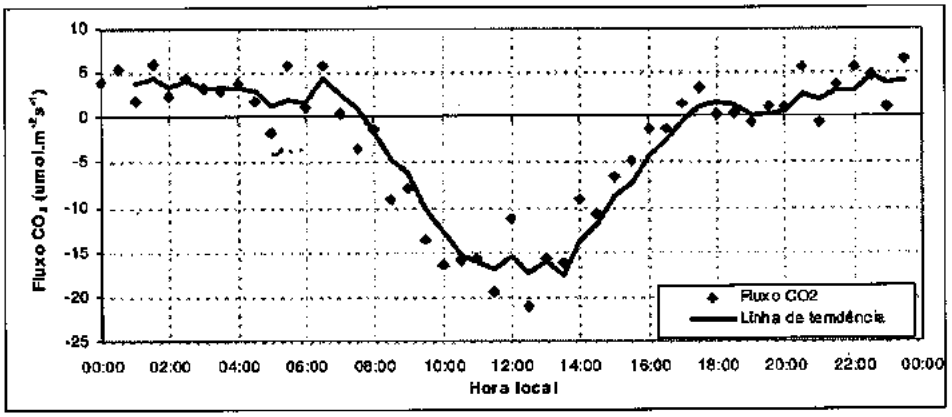


Figura 1. Ciclo horário médio do fluxo de CO_2 (em $mmol.m^{-2}.s^{-1}$) durante todo o período de levantamento de dados e sua respectiva linha de tendência.

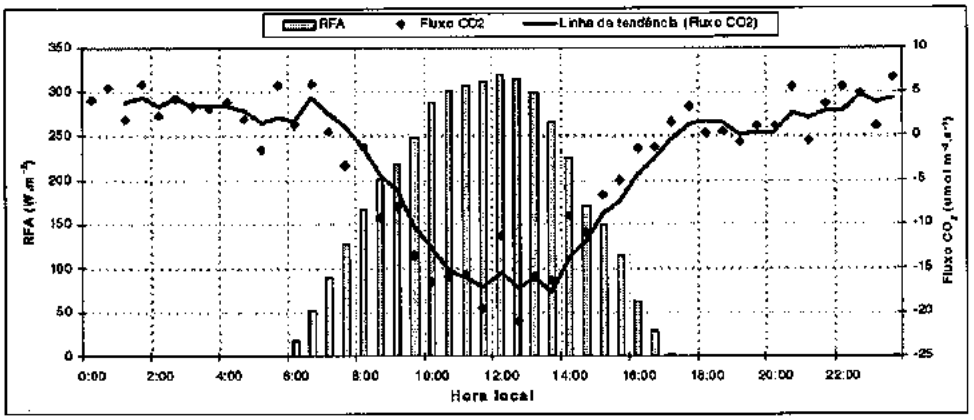


Figura 2. Ciclo médio horário da Radiação Fotossinteticamente Ativa (RFA) (em $W.m^{-2}$) e do fluxo de CO_2 ($mmol\ m^{-2}.s^{-1}$) durante o período de medidas.

CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA DA REGIÃO DO RIO CAPIM, ESTADO DO PARÁ, ANTES E DEPOIS DA ATIVAÇÃO ÁCIDA E AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE ADSORTIVA

Castro, E.A.S.[1]; Carneiro, B.S. [1] & Lemos, V.P. [2]

[1]Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG-UFPA). brunosc@ufpa.br; [2]Departamento de Química, UFPA

ABSTRACT

The Capim region (Pará state, northern Brazil) is the most important kaolin district in the Amazon region, with the largest Brazilian reserves of high whiteness kaolin for the paper coating industry. The main objective of this work is to carry out mineralogical and geochemical studies, and evaluate the adsorption properties of the kaolin. Mineral identification and characterization studies were conducted using powder X-ray diffraction (XRD), differential thermal analyses/ thermogravimetric analyses (DTA/TGA), infrared spectroscopy (IR) and analysis of superficial area (BET) before and after of the acid treatment. The sample is tested in order to determine their adsorption capacity. The results show that kaolinite after acid treatment is a good adsorbent.

INTRODUÇÃO

No Brasil e no mundo, tem sido bastante divulgada a utilização de materiais porosos nos seguintes casos: como catalisadores, no refinamento de óleos e em várias outras reações como craqueamento, desidratação, condensação, e ciclização de compostos orgânicos; no tratamento de resíduos orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes (Silva & Lima, 1999); nos trabalhos de monitoramento de espécies químicas poluentes em

que são desenvolvidos processos de pré-concentração de analitos para análises posteriores por cromatografia gasosa, espectrometria atômica (AAS e ICP) e outros tipos de análises (Chagas *et al.*, 1999; Azeredo *et al.*, 1999).

A pré-concentração de analitos pertencentes aos organoclorados é recomendada pela EPA (Environmental Protection Agency) e vem sendo aplicada em distintos tipos de matrizes, como em frutas e legumes, visando a pré-concentração de agrotóxicos (Silva *et al.*, 1999; Kaipper *et al.*, 2000) e em fluidos biológicos, com intuito de aumentar o limite de detecção de biomoléculas para análise (Queiroz *et al.*, 2001). As técnicas de pré-concentração mais utilizadas nesses processos são: extração líquido-líquido (ELL), extração em fase sólida (EFS), extração com fluido supercrítico (EFSC) e extração com membrana sólida (diálise e ultrafiltração).

Vários trabalhos já foram feitos utilizando-se a caulinita *in natura* como adsorvente. O principal objetivo deste é a otimização da área superficial do material através da ativação ácida, com o seu respectivo aumento, o que é de suma importância em processos adsortivos, bem como a sua seletividade.

METODOLOGIA

Separação granulométrica a partir de uma amostra de caulim do rio Capim

Neste trabalho, foi utilizada uma amostra de caulim proveniente da região do médio rio Capim, localizada a sudoeste do município de Belém-PA, em que obteve-se o argilomineral caulinita através do método de Suguio (1973).

Caracterização da caulinita antes e depois da ativação ácida

Para caracterização do mineral foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (método do pó), espectrometria na região do infravermelho, análises térmicas diferencial e gravimétrica, análises de área superficial específica, diâmetro médio e volume total de poros e métodos clássicos de análise química (Si e H_2O por gravimetria; Al por complexometria com EDTA; Fe e Ti por espectrofotometria).

Ativação ácida da caulinita

A ativação ácida da caulinita foi realizada de acordo com a metodologia indicada por Silva & Garla (1999). Da amostra de caulinita obtida do caulim natural retirou-se uma alíquota. Esta foi submetida a um tratamento térmico, lixiviação ácida, filtração simples, posteriormente seca e caracterizada.

Execução dos testes de recuperação

Preparou-se uma solução de azul de metileno 6ppm. A 20mL desta solução, foi adicionado 0,05g de caulinita ativada, deixando-se sob agitação magnética por 20min. Repetiu-se o procedimento para os tempos de 40, 60, 120min. Ao término destes períodos, as soluções foram centrifugadas por 5min e deixadas em repouso para sedimentação por 48h.

As soluções sobrenadantes foram transferidas para um recipiente para posteriores leituras de absorvâncias. Uma curva de calibração foi confeccionada a partir de soluções de azul de metileno, nas seguintes concentrações: 0ppm, 0,6ppm, 1,2ppm, 1,8ppm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados de DRX e DTA-TG

Comparando-se os dados de DRX entre a amostra da fração argila deste trabalho (Figura 1) com os da caulinita padrão de Bailey (1980), verifica-se, em princípio, que não há praticamente nenhuma divergência entre os valores das principais distâncias interplanares, indicando, deste modo, que a amostra analisada é constituída predominantemente por caulinita. O difratograma desta amostra coloca em evidência a elevada pureza da caulinita da região do rio Capim (CRRC).

Na caulinita sob ativação ácida foi verificado que as posições dos picos ao longo de 2θ = 5-65° permaneceram constantes. Por outro lado, foi observado em trabalhos anteriores (Ferreira *et al.*, 2001) decréscimo nas intensidades relativas (I/I_0) dos picos, de acordo com o aumento da concentração do ácido usado no processo de ativação ácida para CRRC.

As curvas DTA-TG da caulinita *in natura* e sob ativação ácida (Figura 2) são bem semelhantes. Na desidroxilação da CRRC ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 14%, obtendo-se nesse estágio de tratamento térmico cerca de 86% de resíduo que é representado pela metacaulinita.

Dados de IR das Amostras de Caulinita

Os minerais argilosos do grupo do caulim são caracterizados através de seus espectros IR pelas posições das bandas do grupo OH. A caulinita contém dois tipos de grupos OH. O primeiro é o grupo externo, designado como OuOH, e o segundo é o grupo interno, referido como InOH. No espectro IR da CRRC (Figura 3), observa-se que algumas vibrações de estiramento dos grupos OuOH e InOH confundem-se com as vibrações de estiramento da molécula de água (estiramento simétrico em 3650cm^{-1} e estiramento anti-simétrico em 3760cm^{-1}) adsorvida na CRRC. As outras vibrações de estiramento da CRRC estão bem definidas e aparecem como pequenos ombros em 2926 e em 3441cm^{-1}.

No espectro IR da CRRC sob ativação ácida observa-se como principais diferenças, em relação à CRRC *in natura*, a ausência da banda correspondente à vibração OuOH e decréscimo das intensidades das bandas correspondentes às vibrações de estiramentos, tanto OuOH como InOH.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ALGUNS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE CAULINITA

Os dados sobre a composição química e algumas propriedades físicas da fração argila da amostra analisada de caulim da região do rio Capim, revelam que esta amostra é composta predominantemente por SiO_2 e Al_2O_3. Os valores obtidos para a

caulinita sob ativação ácida demonstram que houve um aumento na área específica, no volume de poro e diâmetro de poro deste material. O aumento da área específica foi de 31,23% para o material ativado.

Execução dos testes de recuperação

A Espectrofotometria de absorção na região do visível foi utilizada para determinações quantitativas do adsorbato azul de metileno, em que os espectros de absorção foram gerados antes e depois do processo de adsorção.

Os valores obtidos para absorvância do azul de metileno mostraram que a variação do tempo não influenciou de maneira significativa o processo de recuperação utilizando-se o argilomineral caulinita sob ativação ácida. A eficiência na recuperação do corante foi de 100% para a caulinita sob ativação ácida.

CONCLUSÕES

A caracterização do argilomineral caulinita antes e depois da ativação ácida, bem como a avaliação de sua eficiência como adsorvente na recuperação do cátion orgânico monovalente, o azul de metileno, que eram os objetivos deste trabalho, foram alcançados. A ativação ácida da caulinita indicou que em relação a caulinita *in natura* ocorreu decréscimo nos valores de I/I dos padrões de DRX, ausência da banda de absorção em 1384cm^{-1}, correspondente à vibração OuOH do espectro IR e aumento da área específica (de 12,40 para 16,27m^2 g^{-1}).

O material mostrou-se adequado como adsorvente para utilização em pré-concentração de analitos, devido ao elevado índice na recuperação do corante catiônico monovalente utilizado, azul de metileno. Observou-se, também, que o tempo (20, 40, 60, 120min) não influenciou de maneira perceptível a capacidade de recuperação do corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEREDO, L.C.; AZEREDO, M.A.A.; MORAES, A.R.; ANASTÁCIO, C.S. & MOREIRA, J.C. 1999. Determinação de Cd, Ni e Zn por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, após separação e pré-concentração em coluna contendo p-dimetilaminobenzildenorodanina adsorvida sobre sílica gel. *Química Nova*, 22(4): 512,

BAILEY, S.W. 1980. Structures of Layer Silicates. In: Brindley, G.E. & Brown, G. (Eds.). *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. New York: Mineralogical Society,

CHAGAS, C.M.; QUEIRÓZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A.; QUEIRÓZ, J.H.; OLIVEIRA, T.T. & NAGEM,T.J. 1999. Determinação de resíduos de organoclorados em águas fluviais do município de Viçosa-MG. *Química Nova*, 22(4): 506.

FERREIRA, E.J.B.; FERNANDES, E.F. & LEMOS, V.P. 2001. Propriedades Físico-Químicas da Caulinita do Rio Capim – Pará. *SBQ*, QM-017.

KAIPPER, B.I.A.; MADUREIRA, L.A.S. &; CORSEUIL, H.X. 2000. Eficiência de recuperação de pesticidas organofosforados em tomate por extração em fase sólida (EFS) com carvão ativo. *SBQ*, 3: AB-010.

QUEIROZ, S.C.N.; COLLINS, C.H. & JARDIM, I.C.S.F. 2001. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Química Nova*, 24(1): 68-76.

SILVA, D.L. & LIMA, W.N. 1999. Utilização de materiais geológicos como agentes depuradores de águas residuárias. parte ii – ensaios sobre adsorção de corantes e metais. *Anais da ABQ*, 48(1): 53-59.

SILVA, F.C.; CARDEAL, Z.L. & CARVALHO, C.R. 1999. Determinação de pesticidas organofosforados em águas usando microextração em fase sólida e CGAR-EM. *Química Nova*, 22(2): 197-217.

SILVA, L.R.D. & GARLA, L.C. 1999. Atividade e seletividade de catalisadores a base caulim modificado. *Química Nova*, 22(2): 169-174.

SUGUIO, K. 1973. *Introdução à Sedimentologia*. São Paulo, Edgard Blüncher.

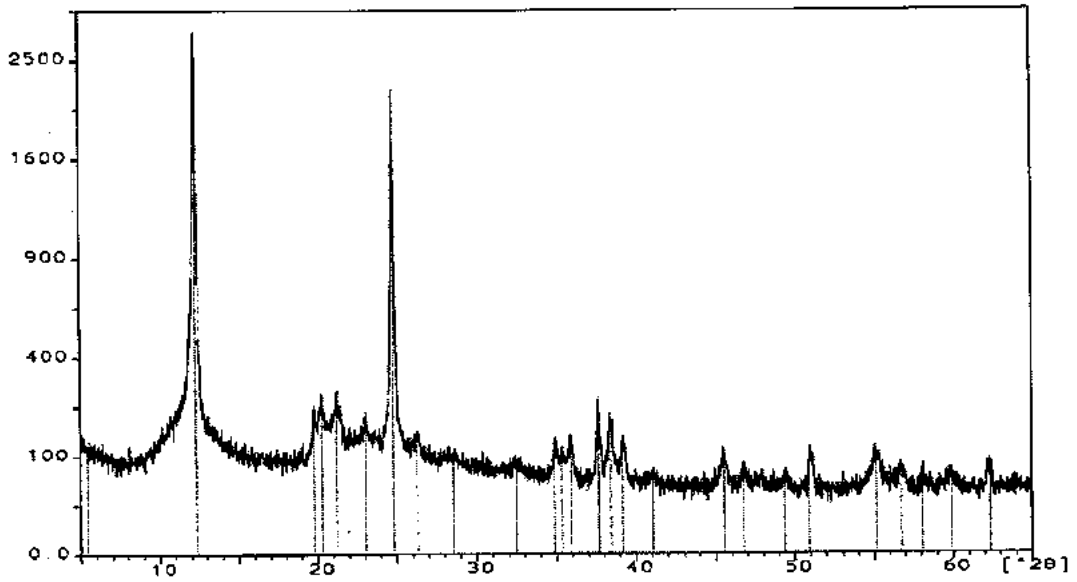


Figura 1. Espectro de difração de raios-X para a amostra de caulinita da região do rio Capim.

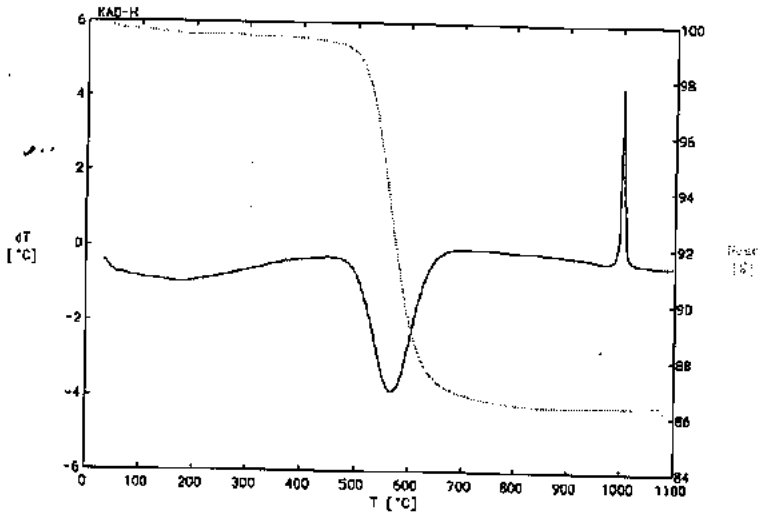


Figura 2. Curvas de DTA-TG para a caulinita após ativação ácida.

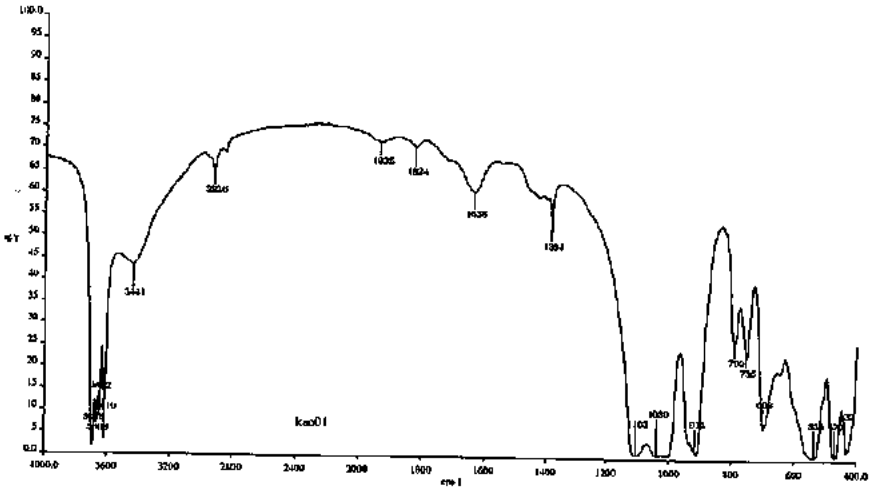


Figura 3. Espectro no infravermelho da caulinita antes da ativação.

NOS ATUAIS SOLOS DOS TABULEIROS, SERIAM OS SOLOS VERMELHOS A "MEMÓRIA GENÉTICA"?

Nunes, F.C.[1]; Ribeiro, L.P.; Barbosa, R.M.; Silva, E.F.; Mafra, A.L. & Cunha, T.J.F.

[1] Curso de Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente (UFBA). fcnunes@ufba.br

ABSTRACT:

The Coastal Trays possess ground that present yellowish brown coloration and turn yellow brownish. Works of literature show to red ground on Trays associates to the alteration of basic rocks. The present work investigated red ground and its relations as yellow ground, through a toposequence in the Coast North of the Bahia, studying itself nine ground profiles, with morphologic, physical, chemical and mineralogics analyses. The gotten data show that the red ground had been formed from the degradation of iron and transformed harnesses, gradually, in yellow ground, had the climatic oscillations. The studied pedologica covering indicates that red ground in Trays had really existed in bigger ratio, representing, possibly, the genetic memory of current ground in the related system.

INTRODUÇÃO

Os Tabuleiros Costeiros são extensos platôs elaborados sobre os sedimentos detríticos tércio-quaternários da Formação Barreiras, que aparecem margeando o litoral brasileiro desde o Rio de Janeiro até o Amapá, abrangendo uma área aproximada a 200.000km² (Jacomine, 1996). Contudo, há fortes indícios da presença de frações descontínuas de material similar, no interior e no sul do país (Suguio & Nogueira, 1999; RIBEIRO 2003).

As coberturas pedológicas, dos sistemas geomórficos supracitados, apresentam obstáculos para o desenvolvimento de atividades produtivas e de manejo, principalmente pela baixa fertilidade química, presença dos "horizontes coesos" e cimentados (duripãs e fragipãs). Muitos trabalhos, ao longo dos últimos anos, foram desenvolvidos objetivando esclarecimentos da gênese e da evolução dessas coberturas, comportamento a cultivos diversos testando práticas de uso e manejo, dentre eles Ribeiro (1998), Ucha (2000), Rezende (2001).

Nos trabalhos realizados, algumas lacunas podem ser constatadas, como, por exemplo, o significado da presença "atípica" de solos vermelhos sobre o material de uma cobertura sedimentar, apresentando solos hipoférricos, bruno amarelados e amarelo brunados. Nos últimos anos, algumas reuniões e trabalhos científicos, discutiram a presença de solos vermelhos nos Tabuleiros Costeiros, chegando, alguns pesquisadores, a associarem a gênese desses solos com a alteração de couraças ferruginosas, dentre eles Reis *et al.* (1997) e Ribeiro (2003).

Horbe *et al.* (1997a), caracterizando latossolos desenvolvidos sobre crostas lateríticas, citam outros autores que encontraram evidências de intemperismo de couraças formando latossolos e podzóis. Segundo Horbe *et al.* (1997b), a região amazônica é constituída por solos argilosos, de coloração amarela, avermelhada e vermelha, desenvolvidos a partir de materiais sedimentares similares aos sedimentos da Formação Barreiras, sobrepostos geralmente a crostas lateríticas. Os referidos autores, estudando a mineralogia e a geoquímica de uma topossequência argilosa na Amazônia, mostra m uma mesma herança geoquímica para os solos e as crostas lateríticas, tanto na distribuição dos minerais essenciais quanto na composição química.

Ribeiro (2003) considera as notáveis relações existentes entre os referidos sedimentos terciários, couraças ferruginosas e os tipos de solos, neles desenvolvidos, discutindo a independência do estrato sedimentar aflorante, do clima, da vegetação, da altitude e do relevo, associadas aos mesmos tipos de solos, respeitando certamente as condições particulares de cada topossequência. Muitos autores já estudaram tais correlações, como Melfi & Pedro (1976) e Nahon *et al.* (1989).

Ribeiro (2003) considera ainda que, nos primórdios, os sedimentos da Formação Barreiras eram de coloração vermelha, gerando depois solos da mesma cor. Os sistemas geomorfológicos e neotectônicos teriam modelado o relevo tabular, permitindo, em certos locais, a preservação de resquícios de solos vermelhos, associados aos clássicos solos amarelos dos Tabuleiros. Os solos vermelhos formados teriam uma relação inicial com a degradação de couraças ferruginosas, mais ricas em hematita, que posteriormente vieram a se transformar em goethita, com perda de ferro, gerando os solos amarelos por conseqüência da atuação de frações húmicas e outros processos, onde se incluem a ferrólise, a ultradissecação e a oxirredução.

O presente trabalho, através do estudo de uma topossequência de solos, discute o desenvolvimento de uma cobertura pedológica vermelha no Tabuleiro, refletindo sobre as possíveis heranças pedogenéticas entre as supracitadas coberturas vermelhas e os solos amarelos, atualmente considerados solos típicos do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos foram realizados na fazenda Rio Negro, localizada no litoral norte da Bahia, Brasil, às proximidades da cidade de Entre Rios, cujas coordenadas, para o perfil 6, correspondem a 11°59'42"S e 38°06'08"W. A área se encontra sob domínio climático As, segundo Koppen, com relevo suavemente ondulado, onde os aspectos morfológicos permitem identificar modelados de aplainamento homogêneo, concordando com os sedimentos da Formação Barreiras.

Neste âmbito, selecionou-se uma topossequência de solos situada numa microbacia do rio Inhambupe, a qual se apresenta no sentido noroeste – sudeste e possui cerca de 84 metros de extensão, onde foram locados nove perfis de solos. Os perfis de solos foram descritos morfologicamente, conforme Lemos & Santos (1984). Foram coletadas amostras, deformadas e indeformadas, para fins de análises físicas e químicas tradicionais, conforme Embrapa (1997), e mineralógicas.

As análises mineralógicas foram feitas por difratometria de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro PHILIPS, dotado de um monocromador de grafite e goniômetro vertical, tendo-se como fonte de energia CuKμ e operado a 40kV e 20mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A topossequência foi dividida em três setores: O 1° setor refere-se à base da toposssequência, onde a declividade é acentuada, em torno de 12%, a drenagem é boa, com solos vermelhos, desenvolvidos sobre o produto de alteração dos sedimentos da Formação Barreiras. Esses solos apresentam seqüência de horizontes A_1, A_2, AB, Bw_1, Bw_2, C_1, as cores variam de bruno-avermelhada (5YR5/4, úmido) em superfície para vermelha (2,5YR4/8, úmido) em subsuperfície. No contato com os sedimentos, tem-se um material variegado, amarela (2.5YR 8/2, úmido), amarelo-avermelhada (5YR 6/6, úmido) e vermelha (2.5YR 4/8, úmido), ora dominando a amarela, ora amarelo-avermelhada. Ressalta-se a presença de nódulos duros ferromanganosos nos horizontes subsuperficiais dos solos deste setor. A textura é franco argilo-arenosa em superfície, tendendo-

se a mais argilosa em subsuperfície e arenosa no contato com os sedimentos.

O 2° setor refere-se ao terço médio da toposseqüência, onde a declividade é média, em torno de 5%, com solos bem drenados e avermelhados. Neles a seqüência de horizontes são: Ap, A, AB, BA, Bw_1 e Bw_2, as matizes variando de bruno (7,5YR 5/4, úmido) em superfície, para vermelha (2,5YR 5/8, úmido) em subsuperfície, observa-se ainda uma quantidade acentuada de manchas, de coloração ora vermelhas, ora mais amarelas, aparecendo desde os horizontes mais superficiais até os de subsuperfície, onde estão mais concentradas. Nota-se também a presença de nódulos ferromanganosos neste setor, contudo inferiores aos encontrados no 1° setor. A textura dos solos é franco argila-arenosa em superfície e argilosa em subsuperfície.

O 3° setor refere-se ao topo da topossequência. A declividade é baixa, inferior a 2%, moderadamente drenado, com solos amarelos, apresentando horizontes: A_1, A_2, A_3, AB, Bw_1, Bw_2 e Bw_3, com matizes que variam de bruno-amarelada (10YR 5/4, úmido) em superfície, para vermelho-amarelada (5YR 5/8, úmido) em subsuperfície. A textura é arenosa nos horizontes superficiais e argila-arenosa em subsuperfície.

Independente do setor, os solos são, em geral, muito intemperizados, ácidos, com baixa CTC e valores de carbono, diminuindo em profundidade. Os valores do ataque sulfúrico indicam a presença predominante de argila do tipo 1:1 e baixos teores de ferro. Eles são maiores no primeiro setor e diminuem, de forma progressiva, para o terceiro setor. Nota-se, tanto no 2° e 3° setores que os valores de ferro são muito menor em superfície, aumentando para os horizontes mais profundos, onde os teores se assemelham aos solos do primeiro setor (amorfos). Os solos têm predominantemente como constituição mineralógica a caulinita, quartzo, goethita e hematita, sendo que a última só aparece nos solos vermelhos.

Os perfis apresentam cores variáveis, a depender da profundidade do "solum", da posição que assumem na paisagem e da drenagem. Predominam as cores brunadas e amareladas nos horizontes mais superficiais e subsuperficiais do 3° setor, enquanto que, cores mais avermelhadas com a profundidade e quando nos dirigimos do 3° para o 1° setor (do topo para a base da toposseqüência).

As variações de matiz, valor e croma que se observa nos solos estão relacionadas ao tipo de óxido de ferro presente, refletindo sobre as condições de ambiente que determinam a sua formação (Klamt & Meurer, 2000) e a presença de matéria orgânica. As cores amareladas dos solos estão associadas à presença da goethita e as cores vermelhas à hematita (Kampf & Schwertmann, 1983). A goethita e a hematita possuem ambiente de formação oposto, indicando ambientes pedogenéticos diferentes. A goethita é mais estável em ambientes úmidos, enquanto que a hematita é instável. Alguns autores associam à presença da hematita em ambientes úmidos a relíquia de climas passados, que seriam, em tese, mais secos que o atuais. Considerando-se que os solos vermelhos são instáveis em ambientes quentes e úmidos, devido à degradação preferencial da hematita, as relíquias de climas passados seriam, em tese, mais secos e quentes.

Os nódulos ferruginosos, as manchas de alteração, os resultados das análises, bem como o estudo do entorno da área, com carapaças ferruginosas em degradação, dando origem a solos avermelhados, indicam que os solos vermelhos são originados, possivelmente, a partir da degradação de couraças. Os estudos morfológicos, físicos e químicos indicam que há uma mesma herança geoquímica, sendo que nos solos vermelhos certos atributos desde morfológicos a mineralógicos, mostram que certos elementos eram neles em maior quantidade e progressivamente menores nos solos amarelos de topo da vertente, indicando que os solos amarelos seriam resultado da progressiva alteração em clima úmido das coberturas vermelhas.

CONCLUSÕES

A análise estrutural da toposseqüência indica uma evolução progressiva dos solos vermelhos para os solos amarelos típicos dos Tabuleiros, revelando a perda de elementos e/ou transformação nos solos vermelhos nesta evolução. Certamente, a cobertura estudada é um exemplo de coberturas vermelhas que existiram e que, ao longo do quaternário, foram se dissolvendo pelas alternâncias de climas úmidos e secos, fazendo-se crer que os solos vermelhos podem realmente ser os precursores dos atuais solos dos Tabuleiros, sua memória genética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EMBRAPA 1997. *Manual de métodos e análises de solos*. 2.ed. Rio de Janeiro, 212p.

HORBE, A.M.C.; COSTA, M.L. & FERNANDES FILHO, L.A. 1997a. Mineralogia e geoquímica de uma toposseqüência argilosa em relação a crosta laterítica sotoposta de um platô bauxítico Paragominas – Pará. *Congressso Brasileiro de Geoquímica*, 6. Anais. Salvador: 591-598.

HORBE, A.M.C., COSTA, M.L. & FERNANDES FILHO, L.A. 1997b. Caracterização de latossolos desenvolvidos sobre crostas lateríticas alumino-ferruginosas lateríticas com base na mineralogia e elementos-traço. *Congressso Brasileiro de Geoquímica*, 6. Anais. Salvador: 547-549p.

JACOMINE, P.K.T. 1996. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos Tabuleiro. *Reunião Técnica sobre os Solos dos Tabuleiros Costeiros: pesquisa e desenvolvimento para os tabuleiros costeiros*. Anais. Cruz das Almas, EMBRAPA/UFBA:13-26.

KAMPF & SCHWERTMANN 1983. Relações entre óxidos de ferro e a cor em solos caulinítico do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 7:27-31.

KLAMT, E. & MEURER, J. 2000. *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre: Gênesis, 174p.

LEMOS, R.C. & SANTOS, R.D. *1984. Manual de descrição e coleta de solos no campo*. 2.ed. Campinas, SBCS/EMBRAPA – SNCLS, 46p.

MELFI, A.J. & PEDRO, G. 1976. *Geochimie des couvertures pédologiques du Bresil*. Ave Colaboration Volkoff, B. Versailles, IVRA/USP, 96p.

NAHON, D.; MELFI, A.J. & CONTE, C.N. 1989. Présence d'um vieux systeme cuirasses ferrugineuses latéritique em Amazonie du Sud. As transformation in situ em latossols saus la forêt equatoriale actuelle. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 308:755-760. Serie II.

NUNES, E.C.; RIBEIRO, L.P.; CUNHA, T.J.F.; SILVA, E.F. & MAFRA, A.L. 2003. Gênese e evolução de solos coesos dos tabuleiros em uma topossequência de solos no Litoral Norte da Bahia. *Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, 29. Ribeirão Preto, CD-Rom.

REZENDE, J.O. 2000. *Solos coesos dos tabuleiros costeiros: limitações agrícolas e manejo*. Salvador, SEAGRI-SPA, 117p.

SUGUIO, K. & NOGUEIRA, A.C.R. Revisão crítica dos conhecimentos geológicos sobre a Formação (ou Grupo?) Barreiras do Neogeno e o seu possível significado como testemunho de alguns eventos geológicos mundiais. *Rev. Geociências*, 18(2), 1999p. 461-479.

REIS, M.A E; SANTANA, P.S. & RIBEIRO, L.P. 1997. Gênese de um latossolo parcialmente formado pela degradação de couraça. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 6. Anais. Salvador: *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 6. Anais. Salvador: 577-578p.

RIBEIRO, L.P. 1998. *Os Latossolos Amarelos do Recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação*. Salvador, CADCT/FAPEX, 99p.

RIBEIRO, L.P. 2003. *Uma visão pedogenética transcontinental da Formação Barreiras: um novo paradigma? Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, 7, Maputo/Moçambique. No prelo.

UCHA, J.M. 2000. *Processos de transformação Latossolo - Espodossolo sobre os sedimentos do Grupo Barreiras nos Tabuleiros Costeiros do Litoral Norte do Estado da Bahia*. Salvador, UFBA, Instituto de Geociências, 196p. Tese de doutorado.

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS DE GRUPO DA PLATINA (EGP'S) EM LATERITAS: UMA REVISÃO

Porfiro, V.[1]; Suita, M.T.F.[1] & Costa, M.L.[2]

[1]Departamento de Geologia (UFOP). Ouro Preto-MG. v_porfiro@hotmail.com;
[2]Departamento de Geoquímica e Petrologia (UFPA). Belém-PA.

ABSTRACT

This work is a synthesis of works of geochemistry of PGE in laterites developed on mafic-ultramafics rocks in regions of Australia, Africa, New Caledônia and Zimbabwe. In norites they have enrichment of Pt and Pd in mottled and ferruginous horizons. In the laterite Ora Banda (Australia) high concentrations in the ferruginous zone with an enrichment of up to 5 times the saprolite zone are had. The high concentrations of Pd and a correlation with Mn, Cu and Cr in the ferruginous zone e, Ni that tend if to concentrate in the saprolite zone. In the Africa they are distinguished horizon oxidated in the region of the Africa of the South (Zimbabwe) where it has one concentration of PGE and PGM associates to iron-hydroxides and the smectites and has oxides or hydroxides formation PGE, valley to stand out the enrichment of Pt and Pd in Cameroon (central Africa). In Cameroon, the Pt this associate the oxides of Fe and Cr being gifts in the ferruginous saprolithe and glaebular concentration and a correlation between Pd and Ni in the ferruginous saprolite. The development of a lateritic profile in ophiolite of the New Caledonia generated a concentration Pt and Pd in the yellow laterite and the ferruginous crust

INTRODUÇÃO

Este trabalho revisa a geoquímica de EGP's (elementos do grupo da platina) em lateritas desenvolvidas sobre rochas máfico-ultramáficas da África do Sul, Austrália, Nova Caledônia, Camarões e Zimbábue, composições químico-mineralógicas variadas, de regiões de florestas tropicais úmidas e savanas, que se desenvolveram do Terciário Inferior ao Quaternário.

Os EGP's são explotados de complexos máfico-ultramáficos e ocorrem em intrusivas estratiformes do tipo Bushveld (África do Sul), ou em complexos do tipo Alaska, ou em hipoabissais tipo Noril'sK (Sibéria) e associam-se a minérios sulfetados ricos em Cu-Ni ou a cromititos estratiformes (Auge *et al.*, 1995) e, mais raro, aos ofiolíticos. Há, também, algumas minas em ofiolitos associadas a sulfetos acamadados nas porções crustais pseudo-acamadadas ultramáficas, do tipo Zimbales (Filipinas) ou Leska (Noruega).

COMPORTAMENTO DE EGP'S EM LATERITAS

Seis são os EGP's: rutênio (Ru); ródio (Rh); paládio (Pd); ósmio (Os); irídio (Ir); e, platina (Pt) e podem ser classificados em calcófilos e siderófilos, dependendo do ambiente. Geralmente, os EGP's são divididos em refratários e fundentes. Ósmio, irídio e rutênio, que apresentam ponto de fusão muito elevado e com comportamento incompatível, pertencem aos refratários e os fundentes são compostos por ródio, platina e paládio; têm ponto de fusão mais baixo e que têm fases com afinidade mais forte com sulfetos e óxidos.

Determinar a dispersão secundária de EGP's requer entender o comportamento de Pt e Pd em lateritas. O comportamento de Pt e Pd no intemperismo é influenciado pelo pH, Eh, concentração de cloretos na água do solo e tipo de ocorrência na rocha primária antes do intemperismo. A mobilidade do Pd, em solos ácidos, pode ocorrer como complexos de cloretos e a Pt será móvel em

água extremamente ácida ou com alta concentração de cloretos. Em solos normais têm-se Eh, geralmente, alto e amplo valor de pH. Os solos lixiviados e ricos em ferro têm pH entre 3 e 5, refletindo seu caráter ácido. O íon cloreto é importante no contexto por formar complexos com os EGP's, sendo um fator importante destes metais em solução (baixa concentração e temperatura).

A concentração de cloretos é um controle crítico para determinar se os EGP's podem entrar em soluções nos solos. Em ambiente supergênico, os complexos de cloretos somente são importantes sob condições oxidantes. O Pd ocorre estavelmente na fração argila e, consideravelmente, na fração orgânica, sugerindo a mobilidade do mesmo influenciada por ácidos orgânicos.

A ocorrência de Pt é variável, depende fortemente do modo de ocorrência (associadas aos sulfetos ou cromita). Na cromita há parte da platina na forma de inclusões, outra parte menor em solução sólida e, o restante, ocorre fora da estrutura da cromita na matriz silicática. Se a Pt está na estrutura da cromita como minerais discretos ou em solução sólida quando ocorrer intemperismo, o conjunto não será móvel por causa do caráter resistente da cromita que a envelopa. A Pt quando está em solução sólida ou como grãos de platina nativa ou minerais de ligas de platina ou de sulfetos e/ou arsenetos como minerais-traço inclusos em sulfetos, liberam a Pt por causa da fácil oxidação durante o processo de intemperismo.

Os ligantes como amônia, cianeto, amina e sulfetos são poucos abundantes em águas naturais, sendo improvável a mobilidade de Pt e Pd nestas águas. A razão de Pt/Pd no minério oxidado é maior do que a do primário, evidenciando que Pd é mais solubilizado e lixiviado do que Pt.

CONCENTRAÇÃO DE EGP'S EM LATERITAS

Para entender o comportamento geoquímico de EGP's em lateritas, vêm sendo desenvolvidos trabalhos em regiões da Austrália, África, Nova Caledônia e Brasil, dentre outros locais.

O manto de intemperismo desenvolvido sobre rochas noríticas no Complexo de Stillwater (EUA) mostra enriquecimento de Pt e Pd nos horizontes "B" (zona de acumulação) e "C" (zona de intemperismo fraco) em relação ao horizonte de transição e no "A" (onde ocorre a lixiviação de elementos maiores e menores) e tem a presença de matéria orgânica. O Pd poderá estar presente em argilo-minerais como esmectitas, que ocorrem no horizonte "A".

A laterita de Ora Banda (Austrália) mostra que o teor dos EGP's aumenta em direção a superfície, com enriquecimento da zona ferruginosa (3 a 5 vezes) em relação a zona de saprolítica (740 ppb de Pt e 410 ppb de Pd e, 130 ppb de Pt e Pd, respectivamente). A Pt e o Pd concentram-se na zona ferruginosa e no saprolito rico em argila mosqueada. Ambos elementos ocorrem na fração <2 mm e estão, provavelmente, hospedados em fases muitas finas (Gray *et al.*, 1996).

A maior quantidade de Pt está contida em óxidos de Fe (hematita), hidróxido de ferro. Apesar da similaridade química entre Pt e Pd, há uma diferença na localização deles no perfil laterítico, refletindo diferentes histórias no comportamento geoquímico dos mesmos durante o processo de intemperismo.

Por desidratação e agregação de óxidos de Fe pobremente cristalinos tem-se a formação de hematita. Se a Pt é liberada prematuramente durante o intemperismo e, ao mesmo tempo em que o Fe precipita-se em formas pobremente cristalinas, a Pt poder ser incorporada na estrutura cristalina ou na superfície destes óxidos de Fe e, por último, na hematita.

Por meio de cristalização lenta de óxidos de Fe tem-se formação de goethita. Os óxidos de Fe ricos em alumínio formam-se em estágio tardio, devido à baixa concentração de alumínio inicialmente presente na base de peridotitos e piroxenitos. Por esta, parte do Pd permanece insolúvel, com o restante sendo incorporado em goethita rica em Al. Isto representa uma libertação tardia de Pd das rochas primárias, seguida por acumulação em goethitas de estágio tardio.

A concentração de Pt e Pd é controlada pela mineralogia primária, sendo que o Pd é, parcialmente, controlado pela química na superfície de regolito. Uma vez incorporados em óxidos de Fe, a mobilidade de Pt e Pd será controlada pela estabilidade desses óxidos. Talvez por isso, a tendência da Pt ser de incorporada em óxidos de Fe (tipo hematita) e do Pd em estar presente em óxidos de Fe ricos em Al.

Os elevados valores de Pd em lateritas de Ora Banda (Austrália), indicam a correlação de Pd com Mn, Cu, Ni, Co e Zn. O enriquecimento de Pd na laterita é atribuído à sua remobilização no intemperismo e sua concentração na zona ferruginosa junta com altas concentrações de Cr, Cu, Mn e, Ni que tendem a se concentrar na zona saprolítica. A concentração de Pt ocorre nas frações argila e magnética e nas estruturas de argilo-minerais (Gray *et al.*, 1996).

O desenvolvimento de um horizonte oxidado a partir da zona sulfetada enriquecida em EGP's, Ni e Cu na forma de disseminações, principalmente de sulfetos intercumulus, está presente na região da África do Sul (Zimbábue). Neste horizonte, foi possível definir a redistribuição dos EGP's e MGP's no ambiente supergênico. Tanto EGP's como MGP's instalam-se em hidróxidos de ferro, em esmectitas ou ocorrem como óxidos ou hidróxidos de EGP's. Nestes horizontes, também há presença de uma rede intersticial preenchida por hidróxidos de ferro, esmectitas amarronzadas e raros sulfetos. Porém, há grãos de pirrotita circundada por bordas de hidróxidos de ferro. As esmectitas, provavelmente, concentram Ni e Cu, uma vez que não se detectou a presença dos mesmos nos hidróxidos e óxidos de ferro (Oberthür *et al.*, 2002). A formação química e mineralógica de hidróxidos e óxidos de ferro de EGP's foi por meio de relictos de bismutoteluretos de Pt e Pd desintegrados. O aumento de Pt e Pd no horizonte oxidado é decorrente da perda de Bi e Te em solução.

Em Camarões (África Central), ocorrem Pt e Pd em lateritas desenvolvidas sobre serpentinitos resultantes da alteração hidrotermal de harzburgitos. O perfil laterítico é composto por saprolito ferruginoso, concentração globular e horizonte vermelho rico em areia e argilas. Tem sido proposta uma correlação entre Pt e óxidos de Fe e Cr e entre o Pd e óxidos de Ni (Ndjigui *et al.*, 2002). A maior concentração de Pt e os óxidos de Fe e Cr ocorre no saprolito ferruginoso e concentração globular. No horizonte saprolítico ferruginoso pôde-se detectar as altas concentrações de Pd e óxidos de Ni.

Em ofiolitos da Nova Caledônia, com MGP, desenvolveu-se um perfil laterítico sobre harzburgito, dunito, piroxenito e gabro, que é composto por crosta ferruginosa (goethita e, ocasionalmente, cromita, hematita e magnetita subordinadas), laterita vermelha (pisólitos de goethita), laterita amarela (cromita residual, talco, goethita, óxidos e hidróxidos de Mn) e saprolito (rocha ultramáfica intemperizada com presença de texturas originais). O perfil laterítico desenvolvido sobre a rocha gabróica é, somente, constituído de horizonte laterítico "streaked" de coloração rosa-alaranjado.

Ocorre enriquecimento de Pd e Pt na laterita amarela e diminuição em direção ao topo da laterita vermelha, bem como uma boa correlação entre Ni e Pd ao longo do perfil laterítico desenvolvido sobre as rochas harzburgíticas. Observa-se, ainda, um aumento na concentração de Pd em relação ao Ni no horizonte saprolítico.

Nas lateritas desenvolvidas sobre rochas dunítícas, o Pd segue o Mn e está enriquecido na base do horizonte ferralítico (crosta ferruginosa). O enriquecimento de EGP's tem correlação com Cu, Zn, Co e Al, pois, há enriquecimento de Cu, Zn e Al em rochas dunítícas laterizadas.

Em rochas piroxeníticas observa-se um enriquecimento de Pt na base do saprolito, e na laterita amarela e em direção ao topo do perfil. Por sua vez, sobre rochas gabróicas determina-se uma forte anomalia (cerca de 2000 ppb) próxima à base da laterita "streaked".

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os processos de dispersão de EGP's e a concentração deles no ambiente supergênico vem sendo debatido e proposto por vários autores como Bowles (1986), Augé *et al.* (1995), Gray *et al.* (1996). Nesse trabalho de revisão há altas concentrações de EGP's na porção superior do perfil de intemperismo em relação à porção inferior. Neste manto, há uma maior tendência de concentração de Pt na zona mosqueada e no horizonte ferruginoso. Observa-se, ainda, um aumento na concentração de Pt em relação aos óxidos de Fe e Cr. Mas pode-se ter presença de Pt no horizonte saprolito, quando este é rico em argila mosqueada ou em ferro. Nesses casos, ela poderá estar adsorvida e/ou absorvida quer seja em argilo-minerais (*e.g.* esmectita) ou oxihidróxidos de ferro, principalmente. O Pd em ambientes lateríticos é mais propício a concentrar-se nas porções intermediárias a inferiores do perfil de intemperismo (zona mosqueada e horizonte saprolítico). No horizonte saprolítico há uma provável correlação entre Pd e Ni e concentração na zona ferruginosa aliada as altas concentrações de Cr, Cu e Mn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUGE, T.; MAURIZOT, P.; BRETON, J.; EBERLE, J.M.; GILLES, C.; JEZEQUEL, P.; MEZIERE, J. & ROBERT, M. 1995. Magmatic and supergene platinum group minerals in the New Caledonia ophiolite. *Chronique de la Recherche Miniere*, 63 (520): 3-26.

BOWLES, J.F.W. 1986. The development of platinum-group minerals in laterites. *Econom. Geol.*, 81 (5): 1278-1285.

GRAY, D.J.; SCHORIN, K.H. & BUTT, C.R.M. 1996. Mineral associations of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia. *J. Geochem. Explor.*, 57 (1/3): 245-255.

NDJIGUI, P.D.; BITOM, D.; BILONG, P.; COLIN, F. & ALI, H.N. 2002. Correlation Between Metallic Oxides (Fe O , Cr O , NiO) Platinum and Palladium in the Laterites from South-East Cameroon (Central Africa): perspectives of platinoids survey in Weathering Mantles. *Ann. Fac. Sciences*. Université de Yaoundé I.

OBERTHÜR, T.; MELCHER, F.; WEISER, T. W. & GAST, L. 2002. Distribution of PGE and PGM in Oxidized Ores of the Main Sulfide Zone of the Great Dyke, Zimbabwe. 80 Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft Vom 8 bis 12. Hamburg, Sept.

MODELO DE FLUXO SUBTERRÂNEO E SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE DE FENÓIS NA ZONA SATURADA DA ÁREA DA ALBRAS – BARCARENA/PA

Pacheco Júnior, A.C.[1] & Souza, L.S.[1]

[1]Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG/UFPA). alvjr@ufpa.br

ABSTRACT

This study was developed at ALBRAS/ALUNORTE industrial complex, where the groundwater flow and phenol mass transport modeling were designed. The data used to support this model consist on element concentration and hypothetical times. The flux model was established using Visual Modflow software. It showed that the main flow lines that come out from ALBRAS and Alunorte areas toward two discharge sites located both eastern and westwards foreming a groundwater divides, which pass on the fabric plant. Moreover, there is a local flow toward Dendê and Framajoa creeks. The phenol mass transport was defined by MT3DMS program, and was possible to show a discreet phenol plume evolution along 20 years. It should be caused by main attenuation process, which avoided the plume migration, thus, decreasing the transport speed.

INTRODUÇÃO

O trabalho teve como objetivo principal a elaboração de um modelo de fluxo subterrâneo e a simulação do transporte de massa para avaliar a evolução hipotética de uma pluma de fenóis na zona saturada, tendo como base a capacidade de sorção e desorção de fenóis assim como os parâmetros hidrodinâmicos (condutividade hidráulica, transmissividade e porosidade efetiva) do aqüífero livre na área da indústria Alumínio Brasileiro S.A. (ALBRAS) no município de Barcarena/PA.

O estudo forneceu um melhor detalhamento quanto aos processos de eliminação ou de atenuação dos fenóis, assim como a sua evolução espacial e temporal no aqüífero livre. Dessa forma, em caso de uma eventual contaminação do aqüífero livre por essa espécie química, o modelamento computacional fornecerá subsídio para o melhor entendimento do transporte de massa e da evolução da pluma ao longo do tempo.

O fluxo da água e o transporte de massa hipotético de fenóis na zona saturada da área do complexo Albras/Alunorte foram analisados numericamente, através do programa Visual Modflow versão 3.00 que possui três telas de entrada de dados: o MODFLOW para uso do modelo tridimensional de fluxo (McDonald & Harbaugh, 1988), o MT3DMS (Zheng, 1991) para simulação do transporte de massa e o MODPATH (Pollock, 1989) na simulação do rastreamento advectivo de partículas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Modelo Conceitual

O desenvolvimento do modelo conceitual na área em questão implicou, essencialmente, na definição da geometria do aquífero livre, da estratigrafia e da litologia, na identificação das fronteiras do modelo e das condições de contorno, assim como no levantamento dos valores de recarga do aquífero livre e dos parâmetros hidrogeológicos.

Quanto à geometria, o aquífero apresenta-se constituído por três camadas, com uma espessura média de 32m. As suas principais zonas de descarga encontram-se na porção oeste, constituída pelo rio Pará, e na porção leste, pelo rio Barcarena. A sua recarga se dá através da infiltração das chuvas. Este aquífero é formado por sedimentos aluvionares do Quaternário, sobrepostos a sedimentos flúvio-lacustrinos terciários do Grupo Barreiras.

A litologia que predomina da superfície até cerca de 8 m de profundidade é classificada como areia fina silto-argilosa. De 8 até aproximadamente 25 m ocorrem camadas arenosas variando de areia fina a grossa, com níveis de silte. De 25 m até cerca de 32m, as camadas predominantes são do tipo argila silto-arenosa.

Condições de Contorno

Na delimitação das condições de contorno do modelo de fluxo e de transporte de massa do poluente no aquífero livre adotou-se, na parte oeste, uma condição de carga constante representada pelo rio Pará; na parte leste, adotou-se uma condição de carga hidráulica conhecida, enquanto que nas poções norte e sul adotou-se em seus limites a condição de fluxo nulo.

Padrão de Fluxo

Na definição do padrão de fluxo os parâmetros hidrogeológicos determinados foram a condutividade hidráulica e a capacidade de infiltração. A condutividade hidráulica encontrada foi de 1,88 m/dia sendo adotada para as três camadas do aqüífero. A capacidade de infiltração, em torno de 813 mm por ano, que corresponde à recarga do aqüífero livre, foi estimada através de balanço hídrico. Além dos parâmetros supracitados foram adotados valores de porosidade efetiva e total de 0,2 e 0,25 respectivamente. As linhas equipotenciais do modelo de fluxo mostraram que o potencial hidráulico na área do domínio aumenta dos limites leste e oeste para a parte central, numa faixa que passa pela área da fábrica. Os principais sentidos de fluxo direcionam-se para a parte oeste, no sentido do rio Pará, e para leste, no sentido do Rio Barcarena. Observa-se também que nas proximidades dos igarapés Dendê e Framajoa, as linhas de fluxo sofrem uma inflexão nas proximidades desses igarapés, os quais constituem, portanto, zonas de descargas da água subterrânea (Figura 1).

Transporte de Massa

Na simulação do transporte de massa foi definida como fonte primária hipotética de fenóis a área dos galpões de rejeito de cubas eletrolíticas da fábrica. Nesta simulação, foi atribuída uma concentração de 2,5 mg/L de fenóis para períodos de 1 e 20 anos. Também foi adotado o valor da dispersividade longitudinal e da razão entre a dispersividade horizontal e vertical de 2 m e 0,05 respectivamente, de acordo Guiguer & Graham (2002) para condições similares. As figuras 2 e 3 evidenciam a pouquíssima evolução da pluma de fenóis no decorrer dos dois períodos simulados. Essa discreta evolução da pluma se deve principalmente aos processos de degradação e de sorção dos compostos fenólicos, fazendo com que haja uma forte contenção das extremidades da pluma, diminuindo assim a sua velocidade de propagação, de modo que a mesma não acompanha a velocidade do fluxo subterrâneo.

CONCLUSÃO

O Modflow mostrou que na área estudada as principais linhas de fluxo partem da Albras e da Alunorte em direção a duas áreas de descargas, uma na parte leste e outra na oeste, configurando, dessa forma, um divisor de água que passa pela área da fábrica.

O transporte de massa de fenóis mostrou uma discreta evolução da pluma com o passar do tempo, isso se deve aos processos degradativo e sorcivo, fazendo com que haja forte contenção da pluma, diminuindo assim a sua velocidade de propagação.

Os resultados desse estudo poderão auxiliar a Albras a otimizar suas ações de controle e planejamento para prever e/ou conter qualquer contaminação do aqüífero livre por fenóis em locais susceptíveis de contaminação por essa espécie química como as áreas de deposição de resíduos sólidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MCDONALD, M.G. & HARBAUGH, A.W. 1988. *MODFLOW – A Modular Three-dimensional Finite-diference Groundwater Flow Model*. Open-File Report, 83-875, Book 6. Reston, U.S. Geological Survey.

ZHENG, C. 1991. *MT3D – A Modular Three-dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reactions of Contaminats in Groundwater Systems*. Documentation.

POLLOCK, D.W. 1989. *MODPATH – A computer program to complete and display pathlines using results from MODFLOW*. Open-File Report, 89-381. Reston, U.S. Geological Survey.

GUIGUER, N. & GRAHAM, J. 2002. Apostila de exercício de fluxo de águas subterrâneas e transporte de contaminante com introdução a múltiplos compostos usando RT3D. *Waterloo Hydrogeologic*, 1-72.

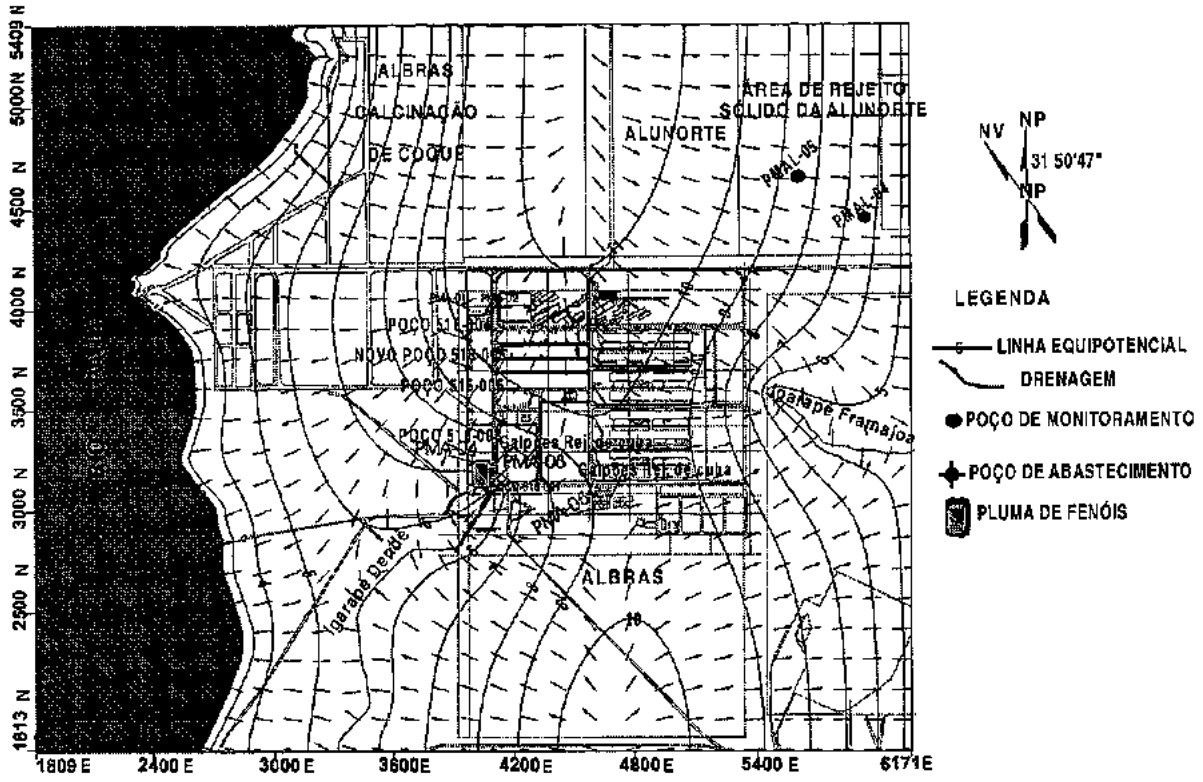


Figura 1. Mapa potenciométrico da área do Complexo ALBRAS/ALUNORTE mostrando as direções de fluxo e o local de simulação da pluma de fenóis na área da fábrica.

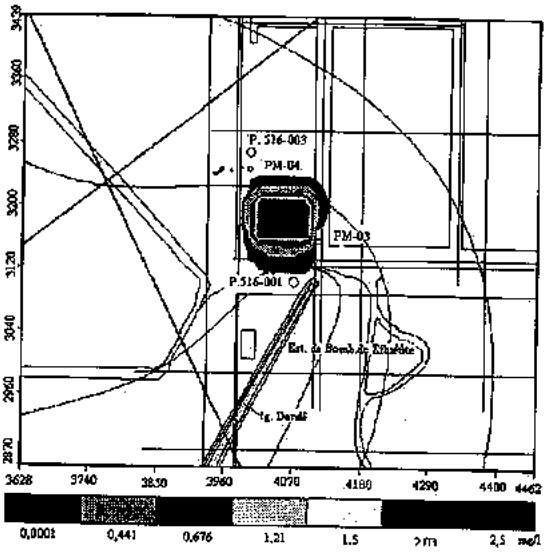


Figura 2. Evolução da pluma de fenóis a área da fábrica para um período de 1 ano.

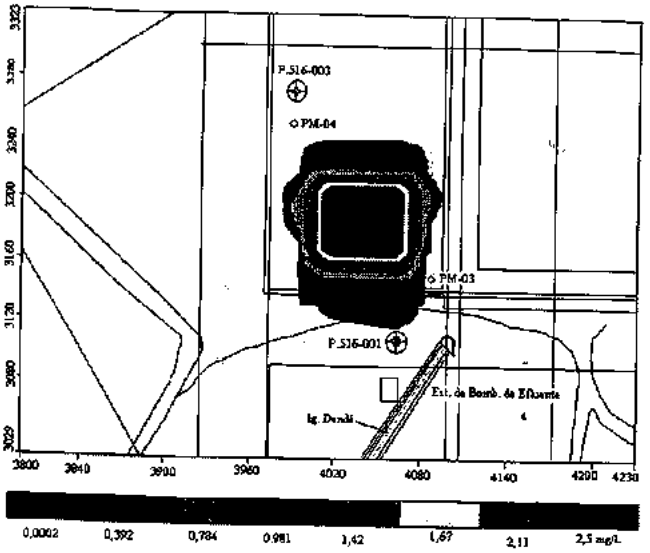


Figura 3. Evolução da pluma de fenóis na área da fábrica para um período de 20 anos.

COMPORTAMENTO DE ETRS, E OUTROS ELEMENTOS MENORES EM PERFIL DE SOLO DESENVOLVIDOS EM ROCHAS BÁSICAS

Oliveira, L.D. [1]; Conceição, R.V.[2]; Schenato, F.[3]; Koester, E.[4]; Kayser, V.T.[5]; Trevisan, L.F.[5] & Candaudap, F.[6]

[1]Programa de Pós-Graduação em Geociências (UFRGS). leondres.oliveira@ufrgs.br; [2]Departamento de Geologia, Instituto de Geociências (UFRGS). rommulo.conceicao@ufrgs.br; [3]Universidade Luterana do Brasil (ULBRA); [4]Laboratório de geologia isotópica, IG (UFRGS). koester@ufrgs.br; [5]Graduação em Geologia (UFRGS). vivian.kayser@ufrgs.br; luis.trevisan@ufrgs.br; [6]Laboratoire des Mecanismes de Transfert en Geologie (Université Paul Sabatier, França)

ABSTRACT

Our study suggests that REEs are mobile during the low-TiO_2 basalt weathering from Paraná Basin vulcanism. The region is characterized by low to intermediary degree weathering. The horizons close to the basalt suffered impoverishment, specially in light REEs, while the superficial horizons showed an enrichment or kept the same original rock composition.

INTRODUÇÃO E METODOLOGIA

Em processos intempéricos e pedogênicos, os elementos Terras-Raras (ETRs) são considerados relativamente imóveis, não sofrendo grandes variações e fracionamentos. Estudos têm demostrado que os ETRs em sedimentos e solos são potencias traçadores de suas fontes. Porém, outros estudos mostram que os ETRs podem sofrer algum fracionamento durante o intemperismo, tanto em regiões úmidas e quentes como em regiões frias (Mongelli, 1993; Öhlander *et al.*, 1996, entre outros). Este trabalho demonstra a mobilidade de ETRs durante o intemperismo através de análises químicas de um perfil de solo desenvolvido a partir de um basalto da bacia do Paraná. A área de estudo localiza-se no nordeste do estado do Rio Grande do Sul. Os registros vulcânicos dessa bacia têm aproximadamente 130 M.a. (Renne *et al.*, 1992) e são caracterizados pelo domínio de basaltos do tipo baixo TiO_2 (BBT).

Para avaliar as mudanças da concentração de vários elementos devido aos processos intempéricos, foi amostrado um perfil de solo desenvolvido a partir de um basalto toleíitico, microporfirítico, composto originalmente por plagioclásio, piroxênio e amigdalas preenchidas por zeolita e quartzo, além de esmectita formada, provavelmente, por alteração hidrotermal. Nesse perfil, foram coletadas amostras de cada um dos cinco horizontes, identificados: horizontes A (H-A, 0-10 cm), horizonte E (H-E ,10-50 cm), horizonte B (H-B, 50-120 cm), horizonte BC (H-BC, 110-140 cm) e horizonte C (H-C, 140-230 cm), além de amostras da rocha alterada (WR-1, mais rica em amigdalas e menos alterada que WR-2), do basalto e das amigdalas. A

evolução da mineralogia intempérica é caracterizada inicialmente pela hidrólise dos silicatos máficos de pouca estabilidade, resultando na alteração do piroxênio que, além de produzir íons solúveis lixiviados, também é responsável pela neoformação da esmectita. A alteração do plagioclásio, que também começa antes da formação do solo (WR-1 e WR-2), produz caolinita e esmectita, além de solubilizar íons. A presença de esmectita e caolinita em todos os horizontes do solo, inclusive na fração argila dos horizontes H-A e H-B, como mineral residual do basalto, indica um grau de intemperismo baixo. Óxido de ferro (hematita) aparece somente nos horizontes mais superficiais (H-A, H-E, e H-B) e em baixa concentração, concordando com o baixo grau de intemperismo. A presença de quartzo em praticamente todos os horizontes e na fração argila indica que este é, provavelmente, um mineral residual das amigdalas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a coleta, as amostras de solos foram secas, moídas em fração de solo total (WS) e peneiradas para se obter uma fração argila (AF) com tamanho inferior a 2mm. Os elementos Ti, Rb, Sr, Zr e (ETRs) foram analisados por ICP-MS no Laboratoire des Mecanismes de Transfert en Geologie da Université Paul Sabatier, na França. A concentração mineralógica foi determinada por Difração de Raios-X e seus resultados foram apresentados por Koester *et al.* (2003).

Os ETRs são apresentados com os padrões normalizados para Condrito (Haskin, 1979), mostrando um forte enriquecimento em ETRs-leves e um enriquecimento moderado em ETRs-pesados tanto no solo total como na fração argila (Figuras 1a e 2a). Também foi feita uma normalização desses elementos em relação ao basalto (material de origem), que mostra um enriquecimento nos horizontes mais profundos e uma tendência de empobrecimento nos horizontes mais superficiais, principalmente em ETRs-pesados, tanto para o solo total quanto para a fração argila (Figuras 1b e 2b), demostrando um leve fracionamento entre leves e pesados. É característica a anomalia positiva de Ce em quase todos os horizontes. O padrão dos ETRs nas amigdalas (Figuras 2a e 2b) mostra-se distinto em relação ao do Basalto e também ao dos horizontes.

O Zr e o Ti têm tendência de serem imóveis durante o intemperismo (Figura 3), pois há um aumento gradual dos teores pela perda de massa de outros elementos com o aumento da alteração, enquanto que Rb, Sr e Ba mostram um comportamento diferente. A razão Sm/Nd tende a diminuir em direção à superfície (0,219 no basalto para 0,196 no H-A), mostrando que a perda de Sm é maior que a perda de Nd. Na fração argila essa razão apresenta valores e comportamento semelhantes. A razão Rb/Sr tem um aumento significativo desde o basalto (0,097) até o H-A (0,620). Na fração argila, a razão Rb/Sr é bem maior que seu correspondente de solo (variando de 0,683 a 1,304), enquanto que nas amigdalas é bem menor (0,007).

Para estudar a mobilidade relativa dos ETRs, calculou-se a relação dos teores dos elementos em cada horizonte do solo em relação aos teores observados no basalto, utilizando como referência o Ti, considerado imóvel durante todo o intemperismo. Utilizou-se a fórmula proposta de Nesbitt (1979): %mudança = $[(X/Ti)_{amostra}/(X/Ti)_{rocha} - 1]x100$ (onde X é o elemento considerado), para estimar a percentagem de perda ou ganho dos elementos em cada horizonte. O Rb tem um forte enriquecimento e seus teores aumentam gradualmente com a diminuição da profundidade. Já o Sr empobrece, principalmente nos horizontes mais superficiais. A porcentagem de perda ou ganho dos ETRs é mostrada na figura 4, deixando nítido que há perda de 10-60% de ETRs nos horizontes mais superficiais (H-A, H-E, H-B e H-BC), enriquecimento de 25-75% de ETRs no H-C e no WR-2 e quase não há mudança no WR-1. Também é nítido o aumento significativo de Ce em relação aos seus ETRs vizinhos. Ocorre, também, um tênue enriquecimento dos ETRs-leves em relação aos pesados nas rochas de todos os horizontes do solo.

O intemperismo desenvolvido no perfil estudado é caracterizado pela formação de caolinita, esmectita e hematita como minerais de alteração a partir de plagioclásio e piroxênio, porém a presença de minerais residuais ao longo perfil mostra um estágio moderado a baixo. Comparando os teores de ETRs do basalto com o resto do perfil, há um enriquecimento inicial e posterior empobrecimento. O enriquecimento inicial de ETRs no WR-2 e no H-C decorre do fato de que essa porção da rocha alterada é pobre em amigdalas em relação ao basalto, sendo que as amigdalas têm teores de ETRs bem menores, provavelmente devido a uma gênese através de fluidos posteriores à cristalização do magma. Valores de Ti, Y, Zr e Rb/Sr bem menores que do basalto também suportam essa hipótese. Relativo ao Ti, adotado como elemento imóvel de referência, o intemperismo não ocasionou um forte fracionamento entre os ETRs leves e pesados, sendo que a perda máxima foi em torno de 60% no H-A. A leve anomalia negativa de Eu é devida à alteração parcial do plagioclásio. O fracionamento positivo do Ce é devido à sua forma de ocorrência como Ce^{4+}, que é mais insolúvel ambientes oxidantes do que os outros ETRs, os quais têm estado iônico 3+ (Marsh, 1991). A perda de ETRs nos horizontes mais superficiais é devido ao intemperismo de silicatos constituintes do basalto e à formação de argilominerais e óxidos. Os teores de ETRs na fração < 2 mm (onde dominam minerais secundários) são semelhantes ao solo total, mostrando o mesmo comportamento de empobrecimento nos horizontes superficiais. Essa semelhança indica que a perda de ETRs é gradual.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram claramente que os ETRs foram móveis durante a pedogênese do perfil estudado. Os horizontes mais

superficiais são claramente empobrecidos, enquanto que os horizontes mais profundos são enriquecidos ou mantêm a composição da rocha. O empobrecimento está relacionado ao desenvolvimento do intemperismo e à dissolução. O intemperismo do basalto resulta em uma mudança de teores de ETRs, mesmo em condições não tão avançadas. Mudanças nas razões Rb/Sr e Sm/Nd implicam em mudanças no sistema isotópico ao longo dos horizontes. O estudo dessas variações torna-se um requisito básico para trabalhos envolvendo proveniência, que se baseiam no estudo e comparação de razões isotópicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HASKIN, L.A.; HASKIN, M.A.; FREY, F.A. & WINDEMAN, T.R. 1968. Relative and absulute terrestrial abundances of the rare eaths. In: ARHENS, L.H. (Ed.). *Origin and distribution of the elements*. Oxford, Pergamon, p. 889-912.

KOESTER, E.; OLIVEIRA, L.D., CONCEIÇÃO, R.V.; SCHENATO, F.; TREVISAN L.F.; GOLLMANN, K. & KAWASHITA, K. 2003. Pb Isotopic Composition in Weathering Profiles from Basic Rocks, Southern Brazil. *IV SSAGI*. Salvador. Submetido.

MACGOUGALL, J.D. 1991. Radiogenic isotopes in sewater and sedimentary systems. In: HEAMAN, L. & LUDDEN, J.N. (Eds.). Aplications of radiogenic isotope systems to problems in geology. *Mineral. Assoc.*, 19:337:364.

MARSH, J.S. 1991. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. *Chem. Geol.*, 90:189-194.

MONGELLI, G. 1993. REE and other trace elements in a granitic weathering profile from "Serre", southern Italy. *Chem. Geol.*, 103:17-25.

NESBITT, H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279:206-210.

ÖHLANDER, B.; LAND, M.; INGRI, J. & WIDERLUND, A. 1996. Mobility of rare earth elements weathering of till northern Sweden. *Appl. Geochem.*, 11:93-99.

RENNE, P.R.; ERNESTO, M.; PACCA, I.G.; COE, R.S.; GLER, J.M.; PRÉVOT, M. & PERRIN, M. 1992. The age of Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic–Cretaceous boundary. *Science* 258, 975–979.

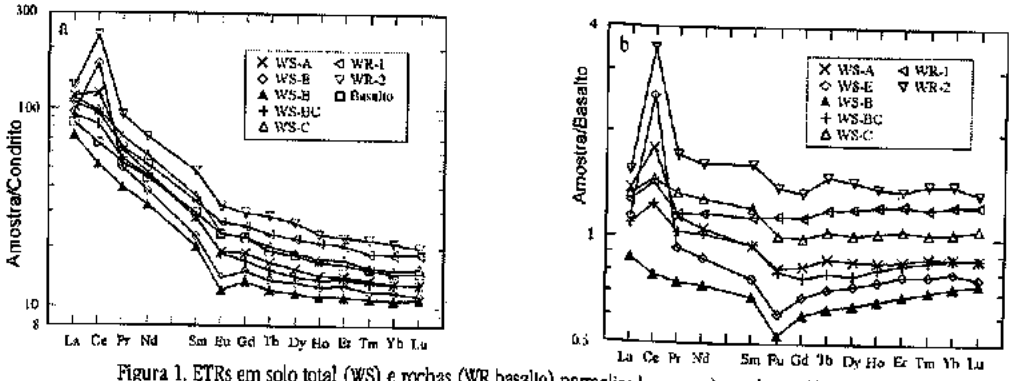


Figura 1. ETRs em solo total (WS) e rochas (WR basalto) normalizados para a) condrito e b) basalto.

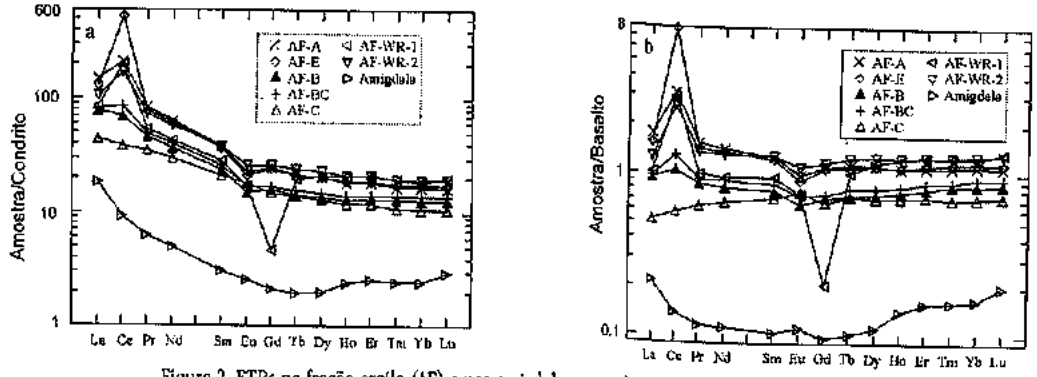


Figura 2. ETRs na fração argila (AF) e nas amigdalas normalizados para a) cobalto e b) basalto.

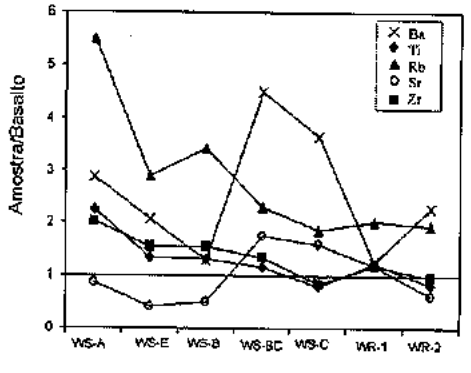


Figura 3. Teores de Ba, Ti, Rb, Sr e Zr dos horizontes normalizados pelos teores do basalto

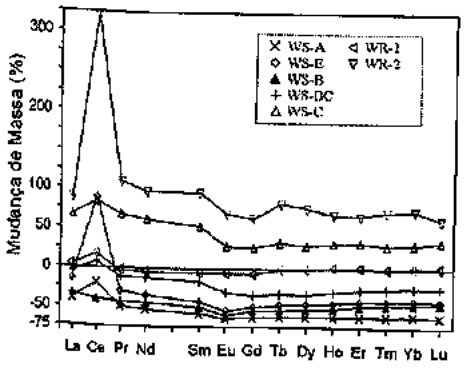


Figura 4. Mudança relativa de teores de ETRs nos horizontes do perfil de alteração em comparação com os teores do basalto e calculada a partir do Ti.

ESTUDO DE ÍNDICES PEDOGEOQUÍMICOS DE ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA NA CARACTERIZAÇÃO PEDOGENÉTICA EM GRANITÓIDES DA REGIÃO LESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO

Ohara, T.[1]; Jiménez-Rueda, J.R.[2] & Mattos, J.T.[3]

[1] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). ohara@ltid.inpe.br; [2] IGCE/UNESP. Rio Claro-SP; [3] FEG/UNESP. Guaratinguetá-SP

ABSTRACT

Evaluation of the pedogenetic development of weathering profiles through pedogeochemical indices on granite-gneiss of the eastern border of São Paulo State, Brazil. This paper reports the relationship between weathering potential index (IPA) and product index (IPR), $SiO_2 : SR_2O_3$ (KII index) and Sbases : SR_2O_3 ratios (CALC5 index), Parker weathering index, and molecular percentages of water, obtained from pedogeochemical analysis in several samples of weathering profiles. The pedogenetic development of weathering profiles was studied through the curves of weathering indices of Reiche (1943, 1950), Jenny (1941) and Parker (1970). The utilized pedogeochemical data were obtained by chemical analysis of X-ray fluorescence on samples of granite-gneiss.

INTRODUÇÃO

Este artigo apresenta a análise conjunta dos principais índices de alteração intempérica [KII (ou Kr), CALC5, de Parker e a porcentagem molecular de H_2O^+], através de gráficos bidimensionais relativadas à profundidade do perfil, e também entre dois diferentes índices [IPA (ou WPI) x IPR (ou PI)].

Essa análise procura subsidiar na caracterização pedogenética alternativa dos perfis de alteração intempérica em áreas constituídas por biotita gnaisses granitóides (bgx) e granitóides a duas micas (ydm1, ydm2, ydm3), distribuídas na região leste do estado de São Paulo.

Essas duas unidades litológicas constituem parte da região fisiográfica denominada por Ohara (1995) de planalto Paraitinga-Paraibuna, incluindo o alto curso do rio Paraíba do Sul e as bacias hidrográficas dos rios Paraitinga e Paraibuna.

SISTEMÁTICA UTILIZADA

Os dados laboratoriais de determinações químicas, físicas e mineralógicas foram obtidos nos laboratórios do IGCE/UNESP de Rio Claro, seguindo as normas ABNT e métodos analíticos relacionados com a quantificação de elementos trocáveis e totais, além de análises por fluorescência de raios-X e análise térmica diferencial.

As informações de unidades homogêneas do meio físico foram obtidas através da análise e interpretação de imagens TM/Landsat, e conjugadas com dados coletados em campo do trabalho de zoneamento geoambiental da região do alto-médio Paraíba do Sul, efetuado por Ohara (1995).

A análise integrada de dados pedogeoquímicos de alteração intempérica com as informações do meio físico, pode fornecer informações técnicas para o entendimento do desenvolvimento pedogenético em perfis de alteração intempérica relacionados com as rochas subjacentes [Jiménez-Rueda *et al.* (1989), Ohara *et al.* (1996)].

Os índices de alteração intempérica aqui considerados foram:

1. KII (ou Kr) = $SiO_2 : SR_2O_3$ (Jenny, 1941)
2. KII normalizado (Jenny, 1941)
3. CALC5 normalizado = Sbases : SR_2O_3 (Jenny, 1941)
4. de Parker = 100 (K/0,25 + Na/0,35 + Ca/0,70 + Mg/0,90) (Parker (1970)
5. porcentagem molecular de H_2O
6. IPA=100(Sbases - H_2O) / (Sbases + SiO_2 + SR_2O_3)
7. IPR=100(SiO_2) / (SiO_2 + SR_2O_3),

onde: Sbases = Mg + Ca + Na + K, e
SR_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2. (Reiche, 1943; 1950)

As informações de anomalias morfoestruturais foram obtidas através da interpretação de feições fortemente estruturadas de formas assimétricas, radiais e anelares de drenagem, incluindo feições lineares fortemente alinhadas. A conformação dessas formas estruturadas resultou no delineamento de linhas de formas virtuais (Ohara, 1995).

RESULTADOS

Índices KII e CALC5

Os índices KII (ou Kr) e CALC5 indicam respectivamente, a mobilidade de SiO_2 e de Bases em relação a R_2O_3, a qual geralmente é considerada estável (Loughnan, 1969:52).

O índice KII varia sistematicamente com a idade do perfil amostrado. Salvo raras exceções, o índice KII decresce regularmente, no sentido da rocha inalterada para o topo do perfil analisado (Colman, 1982).

No entanto, analisando-se os dados do gráfico desse índice, observa-se que alguns perfis de alteração (76PB, 77PB e 90PB) apresentam-se com valores crescentes, no sentido da rocha inalterada para o topo do perfil analisado, portanto com comportamento contrário ao afirmado por Colman (1982).

O índice CALC5 tem um comportamento similar ao índice KII, no entanto a redução de Bases relativada a R_2O_3 é maior do que de SiO_2.

Geralmente o índice CALC5 decresce com a idade do perfil amostrado. À semelhança do índice KII, salvo raras exceções, o índice CALC5, também decresce regularmente, no sentido da rocha inalterada para o topo do perfil analisado.

Essa redução indica que as Bases são "perdidas" (ou lixiviadas) relativamente rápidas no processo de alteração intempérica, se comparadas com a taxa de "perda" (ou de lixiviação) de outros elementos.

Segundo Colman (1982) em amostras obtidas nos perfis amostrados com idade superior a 100.000 anos, o valor do índice CALC5 decresce comumente até 30-50% do valor da rocha inalterada.

Índice de Parker (IAP)

O índice de alteração de Parker (1970) também é outro índice que mede a perda de Bases durante a evolução da alteração intempérica.

Este índice IAP não é relativada a R_2O_3 ou a algum outro constituinte mineral estável, por isso diferentes amostras (de composições iniciais diferentes) não são diretamente comparáveis.

Entretanto, o índice varia rapidamente com a perda de Bases, sendo por isso um importante indicador dos estágios iniciais de alteração.

O índice de Parker mostra um regular decréscimo, tanto com a idade do perfil amostrado, como no sentido do topo do perfil estudado.

Índices IPA e IPR

Reiche (1943; 1950) elaborou dois índices que incorporam quase todos os principais elementos envolvidos em alteração. Esses índices são baseados em porcentagens moleculares e são chamados de índice potencial de alteração IPA (ou WPI) e de índice de produto IPR (ou PI).

Em rochas ígneas inalteradas, esses índices têm altos valores; com o progresso da alteração, o índice IPA decresce rapidamente com a perda de Bases e com o ganho da água, e o índice IPR decresce mais lentamente com a perda da sílica. R_2O_3 funcionam como uma referência nesses índices.

A relação dos índices IPA x IPR, os quais combinam os principais elementos envolvidos com a alteração intempérica (bases, sílica, R_2O_3, e água), são provavelmente as melhores representações bidimensionais de alteração química.

A desvantagem está em não mostrar as mudanças nos elementos individuais. Entretanto a relação entre os índices IPA e IPR mostra toda mudança (ou transformação) ocorrida ao longo do tempo de formação dos perfis de alteração, e que essas mudanças (ou transformações) são sempre sistemáticas.

Os perfis de alteração desenvolvidos a partir dos litotipos (bgx) mostram duas tendências cronopedológicas. Uma de solos mais jovens como o Podzólico Vermelho Amarelo (Tb, A moderado), aonde a formação de um volume de alteração intempérica (VAI) é representado pelo horizonte Bt (argílico) do perfil 58GT.

Este perfil 58GT apresenta variações no seu desenvolvimento pedogenético, com uma crescente alteração potencial (IPA) de ±60%, e acompanhada por incremento de 25% no produto de alteração (IPR), se referenciado ao seu material original, com efeitos de retrogênese por enriquecimento superficial e/ou reorganizações plásmicas no (VAI) horizonte Ap.

Entretanto, a mineralogia está de acordo com a situação deste perfil em alto estrutural fraturado, no qual é evidente esperar-se unidades de alteração intempérica (UAI) do tipo monossialítico-alítico (KI = 0,79 e paragênese de gibbsita). Esta aparente retrogênese, também pode estar relacionada com a mudança na mineralogia do bandeamento típico destes litotipos.

A segunda tendência cronopedológica é representada por outros dois perfis de alteração intempérica (85JC e 93PB), os quais apresenta-se com características morfogenéticas de Latossolos (Oxissolos), o que vem a demonstrar pelo comportamento da tendência de seus gráficos, que o material de origem é verdadeiramente bandeado e, que os produtos de alteração que deram origem aos volumes e unidades de alteração intempérica (VAI e UAI) típicos de Latossolos (Oxissolos) são essencialmente alíticos-monossialíticos.

Esta afirmação pode ser confirmada tanto pela mineralogia de argilas como também pelo índice CIA de 94 destes solos, o que demonstra o avançado estado intempérico dos perfis em concordância com a diagênese ocorrida em área de alto estrutural e alto topográfico.

Os perfis de alteração intempérica relacionados ao litotipo de granitóides a duas micas, correspondem com os pedons de solos Podzólicos muito evoluídos (em ordem cronológica 77PB, 45NS, 47SL e 84JC). Esses perfis apresentam índices de intemperismo total CIA que variam desde 99 a 90, e encontram-se associados a altos estruturais com fraturamento.

Entretanto, observou-se em todos esses perfis um comportamento de retrogênese marcante, inclusive com ganhos de sílica associados a elementos alcalinos/alcalino terrosos que geraram uma reorganização plásmica, evidenciada por vestígios de gibbsitas que estão sendo substituídas por montmorilonita na atualidade. Em outras palavras, isto significa que as unidades alíticas estão sendo substituídas por bissialíticas/monossialíticas, devido ao abatimento das estruturas que anteriormente tinham sofrido uma latossolização/alitização intensa, comprovado pelos índices CIA tão elevados.

Porcentagem molecular de H_2O

A quantidade de água incorporada nos diferentes horizontes do perfil de alteração pode indicar uma outra variável no estudo da evolução intempérica.

A porcentagem molecular de água foi obtida através da análise de água livre a 110°C (H_2O^+) e da diferença da porcentagem total em peso de 100% na análise fluorescência de raios X.

A água é rapidamente incorporada nos horizontes com o progresso da alteração intempérica, e em materiais fortemente alterados a porcentagem molecular de água excede 50%.

Horizontes de depósitos com mais de 100.000 anos comumente contém 20-40% de água molecular.

A quantidade de água contida aumenta com o aumento da idade dos depósitos, e também aumenta regularmente da rocha inalterada para horizontes superficiais alterados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Verificou-se com essa avaliação a possibilidade de estudos complementares através da análise da relação de índices pedogeoquímicos com a profundidade de perfis de alteração intempérica, podendo-se, inclusive, caracterizar a presença de retroevolução pedogenética em antigas regiões profundamente alteradas.

A análise integrada entre os diversos índices pedogeoquímicos com informações de anomalias morfoestruturais e de unidades e coberturas de alteração intempérica, apresenta-se bastante promissor, visto que foi possível observar importantes relações entre a presença de anomalias morfoestruturais e o condicionamento da interação de fatores e processos de evolução pedogenética, inclusive com o condicionamento do desenvolvimento das coberturas e das unidades de alteração intempérica.

A relação de índices IPA x IPR de Reiche (1943; 1950) mostrou-se ser a mais útil, por causa da inclusão de todos os principais elementos envolvidos no processo de alteração intempérica.

No geral, todos os índices mostram uma tendência de acréscimo de alteração com o acréscimo da idade do perfil de alteração intempérica, e uma tendência de aumento de alteração no sentido da rocha inalterada para os horizontes superficiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLMAN, S.M. 1982. Chemical weathering of basalts and andesites: evidence from weathering rinds. U.S., *Geological Survey Professional Paper*, 1246, 51p.

JENNY, H. 1941. *Factors of soil formation*. McGraw-Hill, 281p.

JIMÉNEZ-RUEDA, J.R.; MATTOS, J.T. & MALAGUTTI FILHO, W. 1989. Estudos integrados para controlar os impactos ambientais de um sistema de irrigofertilização com vinhoto na região centro-leste do estado de São Paulo. *Simposio Latino-Americano de Percepción Remota*, 4. Anais. San Carlos de Bariloche:459-465.

LOUGHNAN, F.C. 1969. *Chemical weathering of the silicate minerals*. American Elsevier Publishing Company, 154p.

OHARA, T. 1995. *Zoneamento geoambiental da região do alto-médio Paraíba do Sul (SP) com sensoriamento remoto*. Rio Claro, UNESP/IGCE, 235 p. Tese de Doutorado.

OHARA, T.; JIMÉNEZ-RUEDA, J.R. & MATTOS, J.T. 1996. Análise correlativa de dados geoquímicos com as anomalias morfoestruturais para a caracterização pedogenética da região do alto-médio Paraíba do Sul. *Congresso Latino-americano de Ciência do Solo*, 13. Águas de Lindóia, CD-ROM.

PARKER, A. 1970. An index of weathering for silicate rocks. Geol. Magaz., p. 501-504.

REICHE, P. 1950. A survey of weathering processes and products. *New Mexico University Publication in Geology*, 3, 95 p.

REICHE, P. 1943. Graphic representation of chemical weathering. J. Sediment. Petrol., 13: 58-68.

QUIMIOESTRATIGRAFÍA: UNA HERRAMIENTA PARA LA DETERMINACIÓN DE FUENTE DE SEDIMENTOS Y AMBIENTE DE SEDIMENTACIÓN

Noya, J.A. [1]; Martinez, M.[2] & Ramirez, A.[2]

Gerencia Técnica Exploración (DIV. ORIENTE – PDVSA). Venezuela. noyaj@pdvsa.com;
[2]Instituto de Ciencias de la tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

ABSTRACT

This work show several chemostratigraphic profiles from Predregoso Formation, central basin of Falcon, Venezuela, looking forward to establish the composition of the source of sediment and the condition of sedimentary environment at the time that the basin has been filling.

INTRODUCCIÓN

Una forma de representar la información generada a partir de los análisis químicos, es la realización de perfiles elementales y relaciones de elementos, confrontándolos con la información generada del levantamiento estratigráfico, es decir, se presentan referenciados con la columna estratigráfica, Das (1997). De esta forma es posible visualizar la correlación entre las características litoestratigráficas y las quimioestratigráficas;

además de esta manera es posible determinar variaciones ó cambios en el tiempo.

La Quimioestratigrafía ha probado ser útil en la determinación de proveniencia (composición de la fuente) de sedimentos, Das (1997); igualmente se ha utilizado con éxito en la discriminación de ambientes sedimentarios, a partir de quimiofacies de paleosalinidad, Winchester (1996), por otro lado, también ha resultado una herramienta muy útil en la determinación de cambios climáticos y su efecto en la depositación de sedimentos, Yarincik (2000).

MARCO GEOLÓGICO

La extensión geográfica de la Formación Pedregoso es extremadamente limitada. Se encuentra bordeando el margen suroccidental de la serranía de San Luis, desde Pecaya hasta Agua Clara, Falcón, Venezuela. Se ha reconocido tan sólo hasta Pedregal hacia occidente y hasta Guasiquí, unos 8 km al sur de Pecaya, en el sur la litología de esta formación consiste en lutitas con intercalaciones rítmicas de calizas y en algunas ocasiones en menor proporción, de areniscas y limolitas. Las lutitas son de color gris oscuro, duras, limosas y muy calcáreas; a veces contienen pirita y rompen con fractura concoidea, en forma de bloque. Díaz de Gamero (1977)

Las calizas, predominantes en la mitad inferior de la unidad, son de color gris oscuro, generalmente bioclásticas y muestran gradación en el tamaño de grano. El espesor de las capas es variable, fluctúa entre unos pocos centímetros hasta 0,5m y, con frecuencia, la base es irregular por efecto de las marcas de carga y de flujo. En la parte basal de algunas capas, los clastos son de tamaño conglomerático y pueden observarse los fragmentos de corales y de foraminíferos grandes a simple vista, además de gránulos de cuarzo y de ftanita negra (Figura 1). En sección delgada, las calizas resultaron ser del tipo granular con lodo, con algunas de ellas granulares y otras lodosas, en menor proporción. Los granos están constituidos por foraminíferos bénticos de varios tipos, notablemente macroforaminíferos calcáreos, y fragmentos de corales, algas, moluscos y equinodermos. La micrita contiene siempre elementos pelágicos, principalmente foraminíferos planctónicos, Díaz de Gamero (1977).

PARTE EXPERIMENTAL

Para cumplir con los objetivos planteados en este estudio, se realizó una metodología de trabajo dividida en dos fases. Una primera fase de campo y una fase posterior de laboratorio. La fase de campo comprendió todo lo referente a preparación y realización de la salida de campo, así como también el reconocimiento general de la zona de estudio, levantamiento estratigráfico de la columna y muestreo. La fase de laboratorio se estructuró en dos etapas. Una primera etapa de tratamiento físico de las muestras, en la cual se contempló el secado, pulverizado y almacenamiento, así como de la descripción de muestras de mano. La segunda etapa de esta fase de laboratorio contempló el ataque químico de las muestras y las respectivas determinaciones analíticas por ICP-EEA y análisis elemental.

El muestreo se realizó de forma sistemática, tomando cada muestra con un espaciado de un metro (1 m) entre sí y de manera perpendicular a la disposición de los estratos, el espesor de toma de muestra, una vez retirada la roca alterada, no superó los 5 cm, de tal manera de asegurarnos que resultara una muestra puntual; la cantidad de muestra colectada no excedió de quinientos gramos(500g). Simultáneamente al muestreo se llevó a cabo el levantamiento litoestratigráfico. La sección total de columna muestreada tiene un espesor de 108 metros y se recolectaron un total de 109 muestras de roca. (Figura 2)

RESULTADOS

Discriminación de fuente de sedimentos.

Para discriminar la posible fuente de sedimentos se utilizaron gráficos de dispersión entre Cr y Ni, puesto que estos elementos se asocian a rocas ultramáficas y máficas, condición que nos permite discriminar una asociación con este tipo de litologías, realizando una comparación entre las concentraciones promedios en este tipo de rocas y en las muestras de la Fm. Pedregoso. (Figura 3)

Por otro lado, en la Figura 5, se presentan perfiles, que permiten visualizar mejor la distribución de Cr en la columna, encontrándose que los mayores valores de concentración están asociados al intervalo lutáceo ubicado entre los 25 y 50 m de altura estratigráfica. En el perfil de Cr/La se observa que el mayor aporte o contribución máfica se ubica en un intervalo entre los 25 y 50 m de altura estratigráfica, esto se debe quizás, a que durante la depositación de este intervalo, la zona de la fuente que estaba aportando sedimentos a la cuenca estaba mas concentrada en minerales ferromagnesianos, con mayor contenido de cromo. Al observarse un incremento de este elemento aun estando normalizado con aluminio, se puede decir que este incremento es real y no relativo a la cantidad de material clástico aportado a la cuenca(Figura 4)

Determinación de ambiente sedimentario

Los resultados obtenidos de los análisis químicos, muy particularmente en el caso del B, elemento comúnmente utilizado como indicador de paleosalinidad, demuestra que hacia el tope de la columna la influencia marina es mas marcada. El perfil utilizado para demostrar esta tendencia de mayor salinidad es el de B/Al. Se normaliza con aluminio para disminuir el efecto de variabilidad por cambios litológicos. Encontrándose, como ya se había mencionado un incremento de esta relación hacia el tope de la columna, como puede observarse en la Figura 5.

En la literatura la Formación Pedregoso, aparece como una formación de ambiente marino en su totalidad, además se plantea una somerización de la cuenca hacia el tope de la columna, Diaz de Gamero (1977). Esto último se ratifica con los perfiles mostrados en la Figura 5, adicionalmente de proponer una restricción en la circulación de las aguas, lo que favoreció una mayor evaporación en la cuenca y por lo tanto un incremento en su salinidad.

El ambiente sedimentario que se propone, para esta Formación, es de tipo marino profundo, hacia la base de la columna, con una progradación a un ambiente marino somero hacia el tope, debida posiblemente a cambios eustáticos. Existiendo un incremento de salinidad hacia el tope de la columna, que puede estar asociado a que la cuenca se hace mas somera y restringida, lo que favorece una alta evaporación y por ende un incremento en la salinidad de la cuenca.

CONCLUSIONES

La fuente de sedimentos, que rellenó la cuenca central de Falcón, durante la depositación de la Formación Pedregoso, es una fuente de composición predominantemente félsica en conjunto, en una proporción similar con el aporte calcáreo del arrecife de San Luis.

En el intervalo inferior de la columna que corresponde a una altura estratigráfica entre 25 y 50 m, existe un mayor aporte de minerales ferromagnesianos por parte de la fuente.

REFERENCIAS

DAS, N. 1997. Chemostratigraphy of Sedimentary Sequences: A Review of the State of the Art. *J. Geolog. Soc of India*, 49:621-628.

DÍAZ DE GAMERO M.L. 1977. Estratigrafía y Micropalintología del Oligoceno y Mioceno Inferior del Centro de la Cuenca de Falcón, Venezuela, *GEOS*, 22:3-60.

WINCHESTER J.A. & MAX M.D. 1996. Chemostratigraphic Correlation, Structure and Sedimentary Environments in the Dalradian of the NW Co. Mayo Inlier, NW Ireland *J. Geolog. Soicety*, 153:779-801.

YARINCIK K.M. & MURRAY, W. 2000. Climatically Sensitive Eolian and Hemipelagic Deposition in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from Al/Ti and K/Al. *Paleoceanography*, 15 (2):210-228.

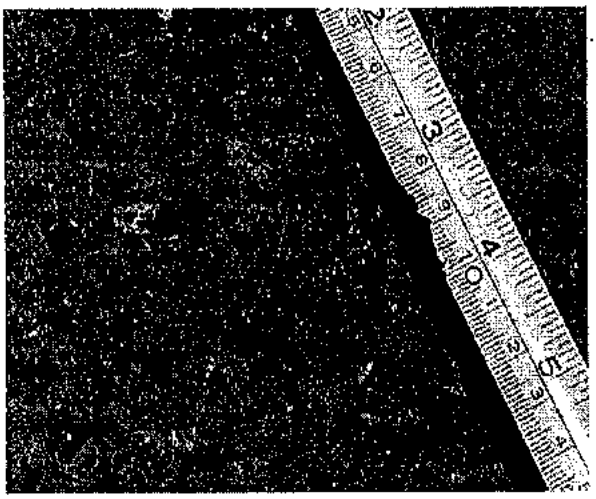


Figura 1: Caliza de la Fm. Pedregoso.

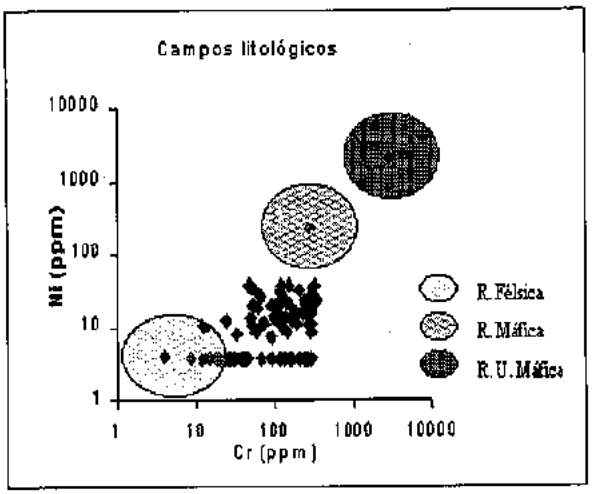


Figura 3: Discriminación de Fuente.

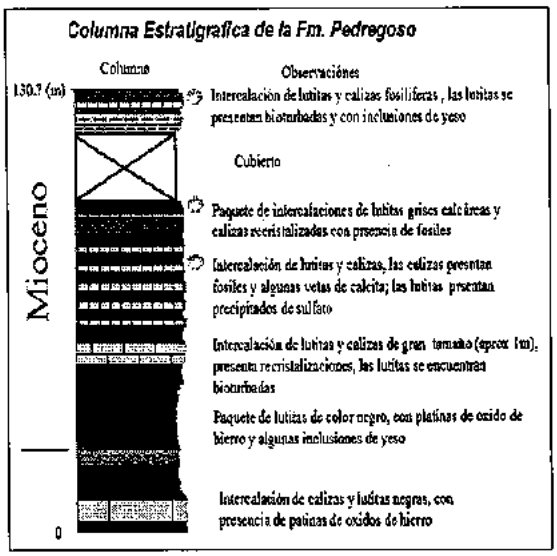


Figura 2: Columna Estratigráfica.

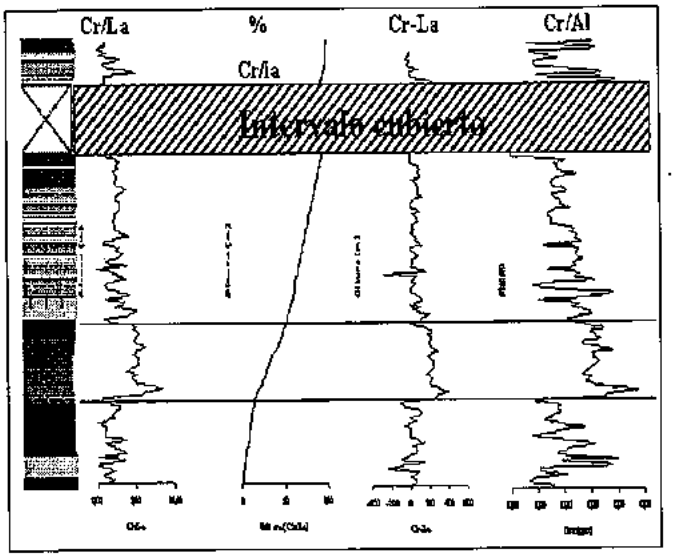


Figura 4: Perfiles Quimioestratigráficos, discriminación de fuente.

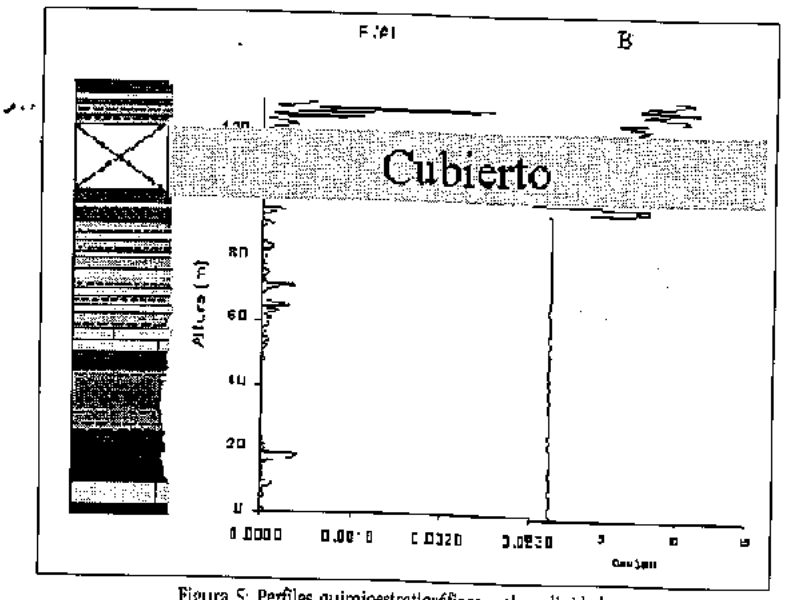


Figura 5: Perfiles quimioestratigráficos, paleosalinidad.

ALUMINOSSILICATOS NEOFORMADOS EM MANGUEZAIS DE CLIMA TROPICAL ÚMIDO (COSTA NORDESTE DO ESTADO DO PARÁ)

Berrêdo, J.F[1]; Costa, M.L.[2] & Progene, M.P.S[3]

[1]Museu Paraense Emílio Goeldi (CCTE); doutorando em Geociências (CG/UFPA). berredo@museu-goeldi.br; [2]Centro de Geociências, Departamento de Geoquímica e Petrologia (UFPA). mlc@ufa.br; [3]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA).

ABSTRACT

Smectite and K-feldspar were identified as neoformated mineral phases in the sediments of mangroves. These minerals on the other side rare in the source area. The neoformation of those minerals was promoted by the low crystalline kaolinite comes from surrounding latosols going in contact with amorphous silica of diatoms influenced by marine water, which contribute with K, Mg, and Ca and so on.

INTRODUÇÃO

A pesquisa está sendo realizada no estuário do rio Marapanim (nordeste do Estado do Pará), limitado pelas coordenadas 00°32'30"S/00°52' 30"S e 47°28'45"W/47°45'00"W (Figura 1). A região constitui uma costa de rias, influenciada por macromarés semidiurnas, com amplitudes variando entre 4 a 5 metros. O clima predominante é o tropical úmido, com precipitações elevadas entre janeiro a junho e um período de estiagem característico, entre os meses de julho a dezembro. A temperatura média anual situa-se em torno de 27° C e a umidade relativa do ar atinge valores médios anuais entre 80-85 %, associada ao regime de chuvas (Martorano *et al.*, 1993).

Os sedimentos da Formação Barreiras (Terciário), representam a principal unidade geológica local, constituída por siltes, areia e argilas, fonte de quartzo e minerais argilosos, principalmente caulinita, óxidos-hidróxidos de ferro. Esta formação constitui-se na área fonte para os sedimentos holocênicos adjacentes que sustentam os manguezais da região.

Os bosques de manguezais distribuem-se em 268 Km² (Faure, 1999) e, as principais espécies identificadas são: *Rhyzophora mangle*, *Avicennia germinans* e a *Laguncularia racemosa*, presentes nos bosques com árvores de porte elevado (25 a 30m) em geral, distribuídos em forma de mosaicos de vegetação, sendo raras e tênues as zonações vegetais.

Nos estuários, a transição entre a água salgada e a água doce é responsável pelos principais processos físicos, químicos e biológicos atuantes (Baltzer, 1982). Estas transições, determinam a construção e o desenvolvimento dos depósitos lamosos colonizados pela vegetação de mangue, e geram modificações importantes nas águas superficiais e de subsuperfície (águas intersticiais), evidenciado por mudanças nas propriedades físico-químicas e, nas transformações dos nutrientes (Baltzer, op. cit.;

Berrêdo *et al.* 1997). A dinâmica da sedimentação costeira, condicionada pelo clima, morfologia do substrato lamoso e regime de marés, determina a lenta migração da água intersticial por diferentes condições geoquímicas, caracterizadas pelos teores da matéria orgânica, concentração dos nutrientes, pela natureza do substrato, e pelos padrões físico-químicos (salinidade intersticial, pH e potencial de oxi-redução) diferenciados.

A ocorrência de processos diagenéticos precoces, caracterizados pela autigênese de fases minerais sulfetadas, evaporíticas e aluminossilicatadas, tem sido registrada em vários manguezais do mundo, sob diferentes condições climáticas e geomorfológicas (Baltzer, 1982; Baltzer *et al.*, 1995). Na costa norte brasileira, cita-se os trabalhos de Michalopoulos & Aller (1995) e Michalopoulos *et al.* (2000), em sedimentos lamosos da costa do Amapá, além de Costa *et al.* (submetido) e Silva *et al.* (2002), em sedimentos de manguezais da costa nordeste do estado do Pará.

Esta pesquisa apresenta os resultados preliminares sobre a autigênese de minerais aluminossilicatos (esmectita e feldspatos) em sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, e faz parte de um estudo mais amplo, atualmente desenvolvido, sobre a evolução geoquímica e mineralógica dos ecossistemas de mangue na costa nordeste do estado do Pará.

RESULTADOS

As sondagens A e B, constituem seções-tipo das principais características observadas nos sedimentos de mangue do estuário do rio Marapanim. As propriedades físico-químicas desses sedimentos (pH, eH, salinidade intersticial), são condicionadas à topografia do terreno, às oscilações de marés e à circulação das águas (Berrêdo & Costa, 2002). Os sedimentos da sondagem A são oxidados nos primeiros 20 centímetros (eH aproximadamente +200 mV), ácidos (pH médio de 5,8), com salinidade em torno de 12 ‰. Logo abaixo, estes sedimentos são redutores (eH aproximadamente – 400 mV), fracamente ácidos (pH em torno de 6) e salinidade média de 22 ‰, aumentando em profundidade. Os sedimentos da sondagem B são predominantemente redutores (eH em torno de – 300 mV), fracamente ácidos a neutros (pH entre 6,49 a 6,75), com salinidade entre 20 a 31 ‰.

A sondagem A, é representativa de terrenos de sedimentação estável (dique marginal), cujos sedimentos permanecem mais tempo emersos durante o ciclo de marés e, portanto, mais susceptíveis às oscilações do clima (período de chuvas e de estiagem) e, às trocas com o meio atmosférico, principalmente à difusão do oxigênio do ar e das águas de marés de enchente, cuja penetração é facilitada pelo aumento da permeabilidade nos níveis superiores da coluna de sedimentação (aproximadamente 20 cm de profundidade), Berrêdo & Costa (op. cit.). Neste local de amostragem, a vegetação principal é constituída pela *Rhizophora mangle* nas zonas mais úmidas, secundada pela *Avicennia germinans*, sobressaindo-se em pontos mais elevados do terreno.

Os sedimentos da sondagem A são predominantemente síltico-argilosos (> 80%) em toda a sua extensão, com quantidades menores de areia (<20%), aumentado gradativamente com a profundidade. Eles apresentam raízes grossas, de diâmetro até 5 mm, distribuídas na zona oxidada, a qual apresenta cor marrom-amarelada (10YR 6/3) e aspecto de mosqueamento, provocado por fases oxidadas de ferro recobrindo grãos de quartzo. Os sedimentos oxidados da porção superior, passam gradativamente a sedimentos de coloração cinza-clara a cinza-escura (2.5Y 5/1 a 10YR 4/1), evidenciando o aumento do teor de matéria orgânica (3 a 6%) e, possivelmente, o aumento no teor de sulfetos dissolvidos, com inúmeras e extremamente finas raízes distribuídas ao longo da sondagem. A sondagem B, representa terrenos topograficamente mais baixos, facilmente alagáveis, síltico-argilosos (>80 %), com cerca de 23 % de argila; são pouco permeáveis, de coloração cinza-escura em toda a extensão da amostragem, com raízes extremamente finas provenientes da vegetação de *Rhizophora mangle*, tipo predominante na área.

A composição mineralógica dos sedimentos de mangue é constituída por quartzo, argilo-minerais e feldspatos. Entre as argilas, a caulinita (66%) é o mineral principal, seguido da esmectita (28%) e ilita (6%). Os manguezais também propiciam a geração de fases sulfetadas (principalmente pirita), normalmente encontradas em ambientes costeiros lamosos, e de minerais cuja gênese reflete a intensidade dos processos de evaporação (incluindo a evapotranspiração), representados por halita e gipso.

Contrastando parcialmente com esta mineralogia, os minerais da Formação Barreiras, principal área-fonte fonte para os manguezais, constituem-se essencialmente de quartzo e caulinita provenientes de níveis não intemperizados e, possíveis indicações, em lâmina orientada, de esmectita e ilita. Além disso, nos sedimentos intemperizadas da Formação Barreiras ocorrem ainda hematita e goethita, sendo ausentes quaisquer indícios de esmectita e ilita.

Juntamente com a sedimentação de detritos orgânicos (restos vegetais, carapaças, etc.) e partículas minerais (quartzo, argilo-minerais, hematita e goethita), os mangues são enriquecidos em diatomáceas trazidas pelo rio Marapanim e águas das marés de enchente, as quais estão presentes em quantidades variáveis nos sedimentos lamosos. Observações ao microscópio eletrônico mostram que as diatomáceas encontram-se em estado de conservação variável, apresentando-se por vezes bem conservadas ou, fragmentadas por ataques mecânicos ou, ainda, com sinais de decomposição química. A dissolução das diatomáceas contribui para o aumento da sílica biogênica nas águas intersticiais, a qual junta-se à sílica trazida pelos rios, participando ativamente dos processos de diagênese (Van Cappellen & Qiu, 1997).

A esmectita é identificada pela sua reflexão basal entre 12 a 15 Å (amostra normal), deslocada para 17-18 Å quando submetida

ao etilenoglicol e para 10 Å após aquecimento a 550°C. A análise semiquantitativa indicou a diminuição do percentual deste mineral com a profundidade, similar ao comportamento da sílica biogênica. Além disso, observa-se nos difratogramas de raios-x, uma forte tendência de diminuição na cristalinidade da esmectita com a profundidade, evidenciada por picos abertos. Os feldspatos-K são identificados por sua reflexão basal em 3,24 Å, observando-se a diminuição dos picos em profundidade.

A formação da esmectita e do feldspato-K dá-se através da degradação da caulinita (Costa *et al.*, submetido), em associação com a sílica biogênica liberada pela dissolução das diatomáceas e trazida pelas águas superficiais. O potássio tem sua fonte mais próxima nas águas das marés de enchente, que invadem periodicamente o manguezal.

A degradação da caulinita é uma hipótese viável e evidente para explicar a neoformação da esmectita, tendo em vista os resultados alcançados por Costa *et al.* (op cit.) segundo os quais, a caulinita perde sua cristalinidade (picos de reflexão em 4.2-4.5 Å) para formar a esmectita. Concordando com estes autores, nossos resultados indicam correlações inversas entre a esmectita e a caulinita (figura 2). A equação (1) simplifica o processo de neoformação dos argilominerais nos manguezais:

$$^{(1)}\ 2\,SiO_2 + Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 3\,Mg^{++} + K + 7\,H_2O$$
$$Mg_3\,(SiAlO_{10})\,(OH)_2 + KAlSi_3O_8 + 16\,H^+$$

CONCLUSÕES

A ocorrência da esmectita e feldspato-k nos sedimentos do rio Marapanim, confirma a existência da neogênese de minerais aluminossilicatados em ambientes de manguezais, como produto final de processos de diagênese precoce, tal qual registrado localmente e em várias regiões do mundo. Nossos resultados, embora preliminares, indicam que tais processos são subordinados à disponibilidade de sílica biogênica, à degradação de fases cristalinas aluminossilicatadas (ex. caulinita, goetita), de origem continental, e às condições geomorfológicas e físico-químicas predominantes nos sedimentos. Outras hipóteses deverão ser discutidas a partir da análise dos constituintes dissolvidos na água intersticial, importante ferramenta para o estudo dos processos diagenéticos em sedimentos lamosos de margem continental.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, através do Projeto SELENMERAS (Proc. 476874/2001-7), pelo apoio financeiro. Ao Museu Paraense Emílio Goeldi e à UFPA pela utilização dos laboratórios e infra-estrutura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALTZER, F. 1982. La transition eau douce-eau salée dans les mangrove. Conséquences Sédimentologiques et géochimiques. *Sympostuqn "Transition eaux douces-eaux salées Ass. Sédium*. Paris, Mém. Soc. Géol. Fr. 144:27-42.

BALTZER, F.; PLAZIAT, J.C.; PROST, M.T. & RUDANT, J.P. 1995. Long-Term effects of Seasonal changes on geochemical properties of sediments in mangrove swamps in French Guiana. *Workshop ECOLAB*, 3. Resumos Expandidos. Belém: 51-54p.

BERRÊDO, J.F; SALES, M.E.; PROST, M.T.; MENDES, A.C. & SENNA, C. 1997. Hidroquímica do rio Marapanim, nordeste do Estado do Pará-Brasil. *Workshop do Programa Institucional de Estudos Costeiros*, 1. Programa & Resumos. Salinópolis, 25-26p.

BERRÊDO, J.F & COSTA, M.L. 2002. Modificações sazonais nas propriedades físico-químicas de manguezais do estuário do rio Marapanim, nordeste do Pará. *Workshop ECOLAB*, 6. Anais. Belém: CD-Rom.

COSTA, M.L.; BEHLING, H.; BERRÊDO, J.F. & SIQUEIRA, N.V.M. 2002. *Mineralogical, Geochemical and Palynological Studies of Late Holocene Mangrove Sediments from Northeastern Para State, Brazil*. Submitted.

FAURE, J.F.F 1999. *Manguezais do litoral paraense: Recursos naturais, uso social e indicadores de sustentabilidade*. Relatório Parcial. Belém, MPEG/Departamento de Ecologia, 31p. Inédito.

MARTORANO, L.G. *et al.* 1993. *Estudos climáticos do Estado do Pará: Classifica ção climática de (Köppen) e deficiência hídrica*. Belém, SUDAM/EMBRAPA/ SNLCS, 53p.

MICHALOPOULOS, P. & ALLER, R.C. 1995. Rapid clay mineral formation in Amazon Delta Sediments: Reverse Weathering and Oceanic Elemental Cycles. *Science*, 270: 614-617.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C. & REEDER, R.J. 2000. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds. *Geology*, 28 (12):1095-1098.

SILVA, C.A.; MENDES, A.C. & BERREDO, J.F. 2000. Argilominerais da Planície Estuarina de Marapanim - NE do Pará/Brasil. Workshop ECOLAB, 6. Anais. Belém: CD-Rom.

VAN CAPPELLEN, P. & QIU, L. 1997. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean: Solubility. *Deep-Sea Res.* 2(44): 1109-1128.

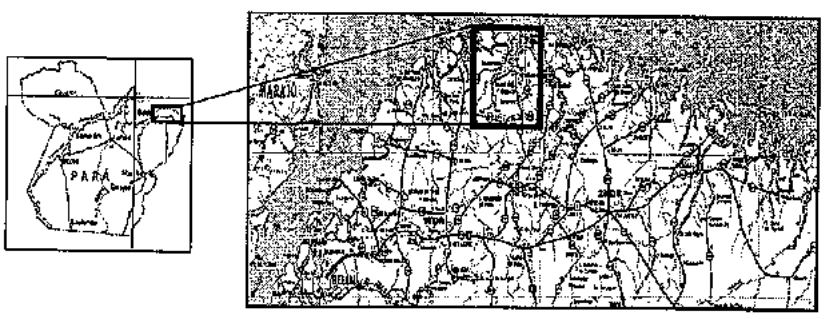


Figura 1. Mapa de localização da área.

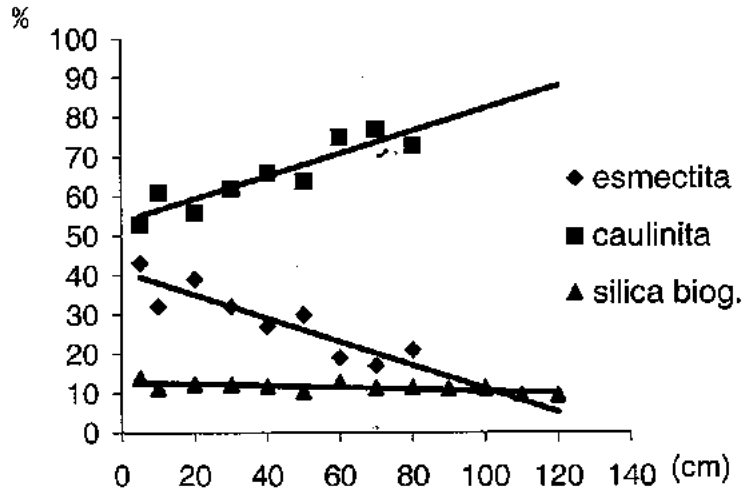


Figura 2. Correlação dos teores (%) de esmectita, caulinita e silica biogênica.

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS PERFIS DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, POTENCIAL HIDROGENIÔNICO, CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E TEMPERATURA DO LAGO ÁGUA PRETA (BELÉM-PA)

Queirós, G.[1]; Piratoba Morales, G.[2]; Espíndola, E.L.G.[3] & Parise, G.G.[4]

[1,2,4]Centro de Ciências Naturais e Tecnologia, Curso de graduação em Engenharia Ambiental (CCNT/UEPA). Belém-PA. engqueiros@yahoo.com.br[3]Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA/USP). São Carlos-SP.

ABSTRACT

The present work, that it is part of the research project: Characterization of the Environmental System of the Água Preta Lake (Belém - Pará): Analysis of Impacts and Proposed of Handling developed through the partnership between UEPA/CCNT and USP-São Carlos/CRHEA, it presents results preliminaries regarding the profile of Dissolved Oxygen (DO), Hidrogenio Potencial (pH), Electric Conductivity (EC) and Temperature of the Water Column of the Environmental System of the Água Preta Lake distributed in 13 (thirteen) sampling stations and accomplished in the rainy seasonal period, April of 2003. This study of pioneering character that comes to corroborate with the several studies and approaches already accomplished in the compound of Utinga and whose details refer to the Água Preta Lake, object of this study.

INTRODUÇÃO

A área do Utinga começou a ser utilizada como principal manancial aqüífero para abastecimento da cidade de Belém em 1881. É composta de dois Lagos, Bolonha e Água Preta, formados na década de 30 pelo barramento de algumas nascentes e Igarapés dessa região. Posteriormente foi instalado um sistema de recalque para captar água do Rio Guamá, para atender o grande crescimento demográfico de Belém, Atualmente o complexo fornece cerca de 85% abastecimento de água da Região metropolitana de Belém, num total de 34.900m³/h, dos quais 14.400m³/h são originários do sistema Utinga e 20.500m³/h são captados no Rio Guamá. (SEDURB, 2003).

Objetivando conhecer o estágio de modificação da qualidade dos recursos hídricos e sua relação com o uso e ocupação da bacia hidrográfica são apresentados os resultados preliminares referentes ao perfil de Oxigênio Dissolvido (OD), Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE) e Temperatura da Coluna d'água do Sistema Ambiental do Lago Água Preta, em 13 (treze) estações de amostragem e realizada no período sazonal chuvoso (Abril de 2003). O estudo de detalhamento da coluna d'água em relação a esses perfis tem caráter pioneiro, não tendo assim dados de referência ou comparação com os diversos estudos já realizados no complexo do Utinga.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram distribuídas uniformemente em pontos estratégicos do lago 13 (treze) estações, considendo as principais atividades desenvolvidas em sua área de entorno indicadas pela seguinte

nomenclatura (Figura 14): 01 - Estação Central (EC); 02 - Estação da Ilha (EI); 03 -Estação Adutora do Guamá (EAG); 04 - Estação Direta 1(ED1); 05 - Estação Direta 2(ED2); 06 - Estação Direta 3(ED3); 07- Estação Direita Cabeceira 1(EDC1); 08 - Estação Direita Cabeceira 2(EDC2); 09 - Estação Central Esquerda (ECE); 10 - Estação esquerda 1(EE1);11 - Estação Canal Bolonha (ECB);12 - Estação Esquerda Cabeceira 1(EEC1); 13 - Estação Esquerda Cabeceira 2(EEC2).

Os parâmetros analisados "in situ" ao longo de toda a coluna d'água foram obtidos a partir do aparelho tipo sensor múltiplo da marca HORIBA U-10 "Water quality checker" previamente calibrado e o intervalo de aferição das variáveis foi padronizada de 10 (dez) em 10 (dez) centímetros até 1 (um) metro de lâmina d'água e de 25 (vinte e cinco) em 25 (vinte e cinco) centímetros até o fundo do Lago. A transparência foi estimada a partir do Disco de Secchi previamente marcado em centímetros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste estudo serão abordados em função do comportamento dos parâmetros de Oxigênio Dissolvido(OD - mg/l), Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE - $\mu S/cm^{-1}$) e Temperatura (T °C) distribuídos verticalmente na coluna d'água em três zonas assim subdivididas em :

1) Zona das cabeceiras - ZC (EDC1 - Figura 7, EDC2 - Figura 8, EEC1 - Figura 12 e EEC2 - Figura 13);

2) Zona de recarga e descarga direta do lago - ZRD (EAG - Figura 3 e ECB - Figura 11) e

3) Zona central de distribuição espacial - ZCDE (EC - Figura 1, EI - Figura 2, ED1 - Figura 4, ED2 - Figura 5, ED3 - Figura 6, ECE - Figura 9 e EE1 - Figura 10).

As médias de profundidade (m) e transparência da coluna d''agua foram respectivamente: ZC - 3,4 e 0,95; ZRD - 3 e 0,8 e ZCDE - 3,65 e 0,86.Os teores de Oxigênio dissolvido diminuem com a profundidade, característico do Hipolímio que são denominadas por condições anóxicas no fundo do Lago.Ressaltando-se que há uma estratificação global na coluna d'água devido as diminuições acentuadas de OD entre a superfície e faixa próxima ao fundo do lago, conforme visualizados nas estações de Amostragens EC - Figura 01, EI - Figura 02, ECE - Figura 09, EE1 - Figura 10, ECB - Figura 11 e EEC2 - Figura 13.

O pH e a temperatura acompanham a tendência de uniformidade e pouca variação ao longo da coluna d'água, refletindo no caso da temperatura, que há uma propagação de calor eficiente através de toda a massa líquida, não apresentando portanto, estratificação térmica significativa em nenhum dos pontos amostrados posivelmente influenciada pelo contínuo e significativo fluxo de água advindo do Rio Guamá, que segundo o SEDURB,2003 é de 20.500m³/h.

A condutividade elétrica variou equivalentemente à temperatura e ao pH e nas estações de amostragem em que houve estratificação de OD (faixas críticas e próximas ao fundo do Lago), houve aumento significativo deste parâmetro, inclusive com intervalos acentuados e que deverão ser ratificados ao longo do desenvolvimento da pesquisa, como é o caso das estações EI - Fig 02 e EDC1 – Figura 7. A estratificação de OD, e a variação crítica da CE observada nas áreas mais profundas e próxima do fundo podem ser causada pelas condições anóxicas causadas pela degradação da matéria orgânicas e pela diminuição dos processos fotossintéticos.

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares de pH, CE, e T°, referentes ao período sazonal chuvoso, mostraram uma condição significativa de homogeneização ao longo da coluna d'água. A estratificação de OD em relação com a profundidade são produto da condições anóxicas. As variações significativas da CE nas áreaa mais profundas podem ser associadas a processos e degradação da matéria orgânica em ambientes redutores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PARÁ-Secretaria Executiva de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. 2000. *Guia Ambiental do Estado do Pará: o que você precisa saber sobre gestão Ambiental*. Belém, SECTAM/PGAI, 34p.

PARÁ-Secretaria Executiva de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. 2002. *Prioridades ambientais do Estado do Pará*. Belém, SECTAM, 59p.

SEDURB/Secretaria Executiva de Desenvolvimento Urbano do Estado do Pará. 2003. *Estudo de viabilidade Econômica do Sistema de Melhoramento de Transporte Urbano de Belém*.v.1. Belém, SEDURB, 226p.

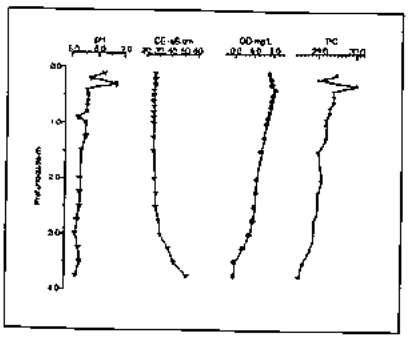


Figura 1- Ponto 01-EC

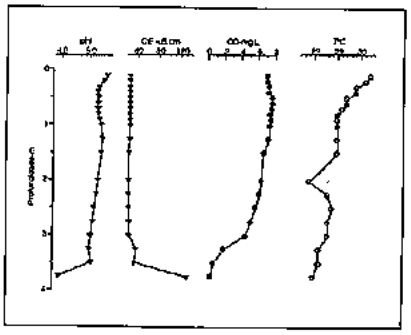


Figura 2- Ponto 0 2-EI

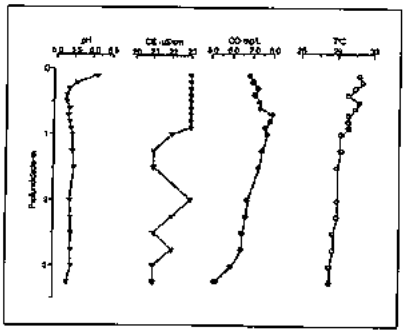


Figura 3- Ponto 03- EAG

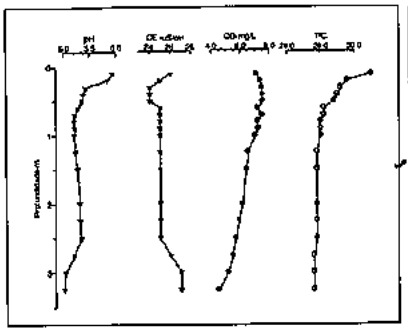


Figura 4- ponto 04-ED1

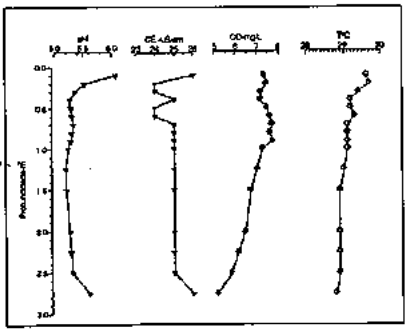


Figura 5- Ponto 05-ED2

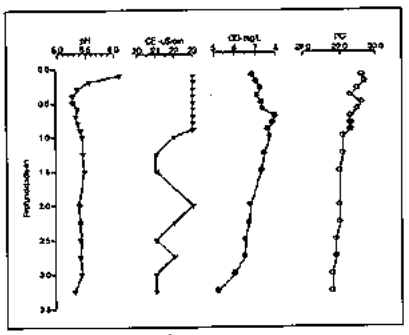


Figura 6- ponto 06-ED3

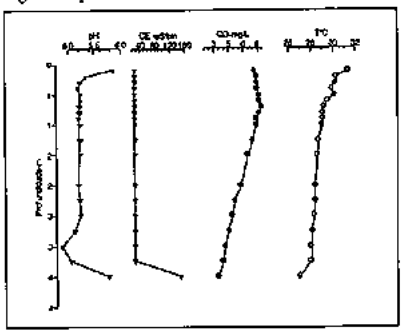


Figura 7- Ponto 07-EDC1

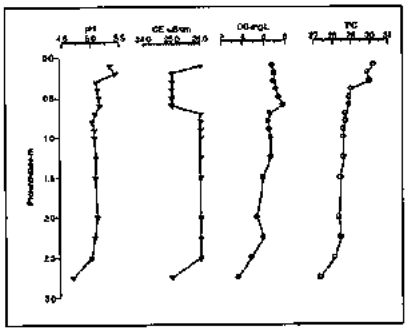


Figura 8- Ponto 08- EDC2

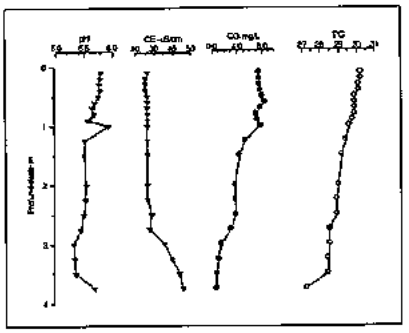


Figura 9- Ponto 09- ECE

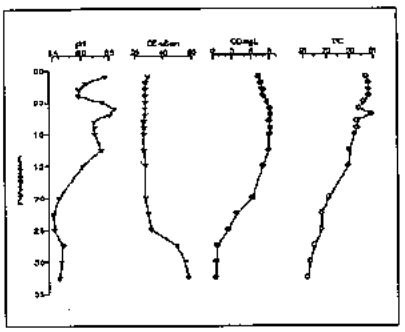


Figura 10- Ponto 10- EE1

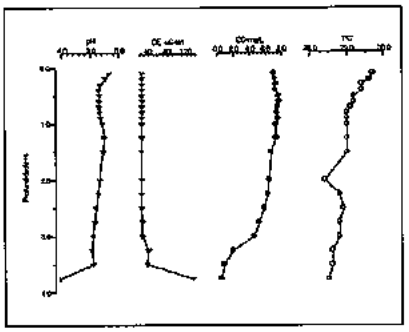


Figura 11- Ponto 11- ECB

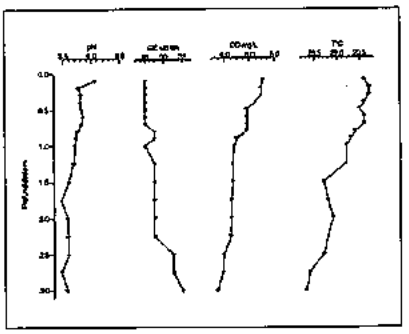


Figura 12- Ponto 12- EEC1

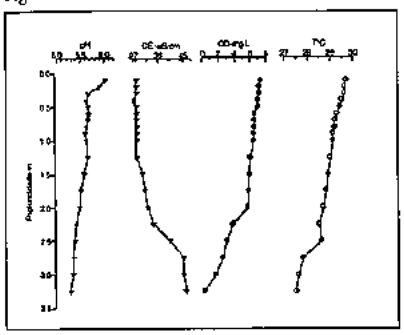


Figura 13- Ponto 13-EEC2

Convenções

EC = Estação Central; EI = Estação da Ilha; EAG= Estação Adutora do Guamá; ED1 - Estação Direta 1; ED2 - Estação Direta 2; ED3 = Estação Direta 3; EDC1= Estação Direita Cabeceira 1; EDC2= Estação Direita Cabeceira 2; ECE= Estação Central Esquerda; EE1= Estação esquerda 1; ECB= Estação Canal Bolonha; EEC1= Estação Esquerda Cabeceira 1; EEC2= Estação Esquerda Cabeceira 2.



Figura 14. Localização da área de estudo, delimitação da área de Parque Ambiental e pontos de amostragem. (Ortofoto, 1999 LSR/ SECTAM , escala 1:40.000).

LATERITAS FOSFÁTICAS DA REGIÃO DE BONITO, NE DO PARÁ: CARACTERIZAÇÃO E GÊNESE

Sousa, W.S.P.[1]; Kotschoubey, B[2] & Silva, E.R.P.[2]

[1]Pós-Graduação em Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências (UFPA). wiverson@ufpa.br;
[2]Departamento de Geologia, Centro de Geociências (UFPA). basile@ufpa.br; evaldo@ufpa.br

ABSTRACT

The phosphatic laterites from the Sapucaia and Boa Vista areas, are located near Bonito, in the Bragantina region, NE of Pará, and sustain low plateaus. The Sapucaia lateritic mantle is composed of three horizons (kaolinitic, phosphatic and ferruginous-phosphatic) while that of Boa Vista includes two horizons (kaolinitic and phosphatic). In both cases, the saprolitic horizon essentially consists of kaolinite and the phosphatic horizon is mainly composed of crandallite, florencite and goyazite. The uppermost ferruginous-phosphatic horizon from Sapucaia is formed by goethite, hematite, crandalite, and wardite. Due to the apparent scarcity of phosphorous in the parent-rock of the lateritic cover, it is believed that its source is likely external. Carbonatic and/or siliciclastics sediments rich in apatite or phosphorites, that were deposited in the Pirabas sea during the Lower Miocene could be this source. The phosphatization of remains of the Paleogene bauxitic mantle seems to be the most plausible hypothesis to explain the formation of the phosphatic laterites of the Sapucaia and Boa Vista areas.

INTRODUÇÃO

As lateritas fosfáticas do nordeste do Pará - norte do Maranhão têm chamado a atenção da comunidade geológica desde os anos 70 e, nos últimos 23 anos, foram objeto de investigações detalhadas (Costa, 1980, 1982; Oliveira & Costa, 1984). As ocorrências fosfáticas da região de Bonito, localizada na porção nordeste do estado do Pará, inserem-se neste contexto e foram estudados por Costa & Costa (1987) e Costa *et al.* (1991). No presente trabalho, desenvolvido com o apoio do Projeto "Desenvolvimento Tecnológico para Aplicação de Rochas e Minerais como Insumos Agrícolas na Região Nordeste do Estado do Pará" (Sectam/Funtec/UFPA/Fadesp), busca-se reavaliar algumas questões importantes, referentes à gênese das coberturas lateríticas-fosfáticas dos Morros de Sapucaia e Boa Vista, situados próximo de Bonito, tais como a origem dos elementos constituintes destas coberturas e os processos responsáveis pela sua formação.

O estudo consistiu, de início, em descrição e amostragem de 3 perfis da cobertura laterítica-fosfática em ambas localidades, sendo aproveitados para tal atividade poços escavados durante a execução do projeto supracitado. Em seguida, 4 amostras representativas dos diferentes horizontes desses perfis foram submetidas à análise petrografica e por difração de raios x. Enfim, análises químicas em 1 perfil de cada área foram efetuadas para os elementos principais (fusão alcalina para Mg, Ca, K, Na e Mn, Leitura de Acetileno para Sr, Gravimetria para SiO_2 e PF, colorimetria para Fe_2O_3, TiO_2 e P_2O_5 e volumetria para o Al_2O_3).

GEOLOGIA REGIONAL

A área enfocada situa-se na margem direita do rio Guamá, a oeste da Faixa Gurupi e do Craton São Luís, no domínio das coberturas sedimentares fanerozóicas, que incluem, além do Arenito Guamá do Eopaleozóico, sedimentos cretáceos da Formação Itapecuru e depósitos do Neógeno/Quaternário - Formação Pirabas, Grupo Barreiras, sedimentos Pós-Barreiras e depósitos recentes. Apesar do caráter fundamentalmente sedimentar do quadro geológico, ocorrem, na região, várias janelas erosivas permitindo a exposição de corpos granitóides do Paleoproterozóico (granitos Tracuateua, Jonasa, Ourém) e do Neoproterozóico (granito Ney Peixoto). Aflora igualmente a intrusão alcalina de Boca Nova. Finalmente ocorrem, em locais, vestígios de coberturas lateríticas do Paleógeno e do Neógeno.

GEOLOGIA LOCAL

Geologia do Morro de Sapucaia

O Morro de Sapucaia é um pequeno relevo tabular de direção geral N20°E, de cerca de 500 m de comprimento por 250 m de largura. Apresenta um desnível de aproximadamente 12 metros em relação às áreas circunvizinhas, levemente onduladas. É sustentado por uma cobertura laterítica, que comporta três horizontes distintos: 1) horizonte inferior saprolítico 2) horizonte intermediário fosfático e 3) horizonte superior ferruginoso.

Por razões técnicas, não foi possível determinar a espessura do horizonte saprolítico. Em um dos poços, no entanto, o saprólito foi escavado numa espessura de cerca de 4,5m sem que a rocha-mãe tenha sido atingida. É argiloso e de coloração esbranquiçada, exibindo também feições mosqueadas. Compõe-se essencialmente de caulinita e quantidades subordinadas de oxi-hidróxidos de ferro, além de crandalita $[CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5H_2O]$ e florencita $[(Ce, La, Nd)Al_3(PO_4)_2(OH)_4]$, cujos conteúdos decrescem com o aumento da profundidade.

O horizonte fosfático tem espessura média de 6 metros e consiste essencialmente em uma crosta esbranquiçada a amarelada, porosa e friável. Localmente, exibe porções mais litificadas de aspecto porcelanado. Quando exposta, esta crosta mostra-se degradada e com aspecto cavernoso. Crandalita, florencita e goyazita $[SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5H_2O]$ são os minerais constituintes

principais deste horizonte, sendo caulinita e wardita [$NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$] subordinadas e presentes somente na sua base. Ao microscópio, o material fosfático aparece como uma massa criptocristalina, altamente porosa e exibindo abundantes estruturas coloformes e fluidais, bem como figuras de dissolução, reprecipitação, preenchimento de cavidades e de substituição. Estão imersos nesta matriz, grãos subarredondados de quartzo fortemente corroídos exibindo fissuras e golfos de dissolução, bem como grãos de turmalina, estaurolita, monazita, rutilo e finas palhetas de mica subordinados. A caulinita forma agregados pequenos e isolados na parte superior do horizonte e maiores e interligados na sua base. Hematita e goethita são localmente enriquecidos na matriz fosfática, preenchem fissuras e fraturas, tornando-se mais abundantes em direção ao topo.

O horizonte ferruginoso possui espessura média de 1m e coloração avermelhada a amarelada, apresentando ora um aspecto manchado com zonas ferruginosas irregulares passando gradativamente para um material exclusivamente fosfático amarelado, ora com uma textura pele-de-onça, formada por pseudopisólitos imersos em matriz fina de coloração creme-amarelada a avermelhada. A matriz é constituída principalmente por crandalita, wardita, goethita e hematita em proporções variadas, sendo quartzo e gibbsita subordinados. Os pseudopisólitos exibem coloração vermelha ou esbranquiçada. Os vermelhos são constituídos principalmente por hematita e goethita, e contêm subordinadamente quartzo, wardita, crandalita e gibbsita. Os pseudopisólitos mais claros são compostos de crandalita e wardita, com quartzo, gibbsita e goethita subordinados. Ao microscópio, a matriz fosfática aparece como uma massa cripto a microcristalina e exibe freqüentes estruturas coloformes e fluidais e, localmente, textura oolítica. Os cristais de alúmino-fosfatos exibem, via de regra, arranjos fibroradiais em forma de leques e rosetas. No sistema fissural, os fosfatos apresentam igualmente textura fibrosa.

Geologia do Morro de Boa vista

O Morro de Boa Vista é uma pequena elevação tabular de cerca de 250m de comprimento por 150m de largura, com um desnível de aproximadamente 8m em relação às áreas circunvizinhas. É sustentado essencialmente por um crosta laterítica fosfática e exibe dois horizontes: 1) Horizonte saprolítico e 2) Horizonte Fosfático.

O horizonte é caulinítico, possui coloração branca e aspecto maciço, e contém vênulas milimétricas de óxi-hidróxidos de ferro. A espessura máxima por ora reconhecida é de 3m, porém supõe-se que este horizonte pode alcançar maiores profundidades. É composto essencialmente de caulinita bem cristalizada e contém traços de crandalita na sua parte superior. Em profundidade a crandalita desaparece.

O horizonte fosfático tem coloração amarela esbranquiçada e espessura média de 5m. É poroso a cavernoso, friável, com zonas mais litificadas de aspecto porcelanado. Este horizonte é constituído predominantemente de crandalita e florencita, sendo caulinita, wavelita, gibbsita e goetita subordinadas.

CONCLUSÕES

A cobertura laterítica do Morro do Sapucaia é rica em fosfatos de alumínio, com conteúdo expressivo de oxi-hidróxidos de ferro no topo e de caulinita na base. A extrema escassez de P no saprólito caulinítico e os teores relativamente elevados de Na, Sr e Ca na crosta fosfática advogam em favor de uma origem externa para o material fosfático.

A presença de um horizonte ferruginoso no topo da cobertura, de um horizonte aluminoso intermediário e de um horizonte rico em sílica na base sugere que a formação de um manto bauxítico estruturado precedeu o desenvolvimento do quadro fosfático hoje observado. Acredita-se que o processo de fosfatização deste manto residual envolveu o aporte de P, Ca, Na, Sr e ETR provenientes de uma fonte outra que o substrato da cobertura. A hipótese mais plausível é que sedimentos carbonáticos ou siliciclásticos ricos em apatita ou fosforitos foram depositados sobre ou nas proximidades de restos da cobertura bauxítica desenvolvida durante o Paleógeno. Não pode, no entanto, ser totalmente descartada uma proveniência a partir de uma fonte ígnea, em particular de rochas alcalinas, uma vez que a Suíte Alcalina Boca Nova situa-se na região e outros corpos deste tipo poderiam existir nas proximidades destas ocorrências. Após dissolução da apatita primária, o fósforo, na forma de complexos, bem como os demais elementos liberados, teriam migrado e reagido com a caulinita e sobretudo gibbsita constituintes da crosta aluminosa. Aparentemente não houve formação de fosfatos de ferro, seja devido à escassez deste elemento no perfil, seja devido às condições físico-químicas não favoráveis para tal formação. Assim, ter-se-ia formado, de início, uma matriz cripto a microcristalina essencialmente fosfática-aluminosa. Posteriormente, fosfatos ter-se-iam depositado em poros, fissuras e fraturas, formando vênulas compostas por cristais fibroradiais. Quantidades expressivas de alumino-fosfatos de ETR advogam para uma fonte de fósforo distinta das fontes das demais lateritas fosfáticas encontradas na região, fato já sugerido por Costa & Costa (1987).

Em geral, as feições texturais e as composições mineralógica e química (Tabela 1) das coberturas fosfáticas dos morros de Sapucaia e de Boa Vista apresentam semelhanças, tais como a presença expressiva de alúmino-fosfatos de ETR e teores semelhantes de SiO2 e do P2O5 no horizonte fosfático (Sousa, 2002), embora se observem também diferenças na composição, tais como a presença de wavelita apenas em Boa Vista e teores de Na2O, em média, 9 vezes maiores em Sapucaia do que em Boa Vista (Sousa, 2002). Apesar destas diferenças, acredita-se que essas crostas fosfáticas, distantes de apenas 2km, pertencem a uma mesma cobertura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M.L. 1980. *Geologia, mineralogia, geoquímica e gênese dos fosfatos de Jandiá, Cansa Perna, Itacupim no Pará e Trautra e Pirocaua no Maranhão*. Belém, CG/UFPA, 146 p. Tese de mestrado.

COSTA, M.L. 1982. *Petrologisch-Geochemische untersuchunger zur genese der Bauxite und Phosphat-Laterite der Region "Gurupi" (Ost-Amazonien)*. Nuernberg Erlanger (RFA), Mineralogisches Institut, Universitaet Erlanger, 189p. Tese de doutorado.

COSTA, M.L. & COSTA, W.A.M. 1987. Distribuição das Terras Raras na solução sólida Crandalita-Goyazita de Sapucaia (Bonito - Pará). *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 1. Porto Alegre, SBGq, I: 53-69.

COSTA, W.A.M.; COSTA, M.L. & FERREIRA, M.J.C. 1991. Espectro de minerais pesados no perfil laterítico fosfático de Sapucaia (nordeste do Pará). *Simpósio Brasileiro de Geologia da Amazônia*, 3. Anais. Belém: 512-526.

OLIVEIRA, N.P. & COSTA M.L. 1984. Os fosfatos aluminosos do Pará e do Maranhão: estágio atual de conhecimentos e estratégia para aproveitamento econômico. *Ciênc. Terra*, 10:16-19.

SOUSA, W.S.P. 2002. Estudo dos fosfatos do Morro de Sapucaia e do seu potencial como corretivo de solo. Belém, Universidade Federal do Pará, 55p. Trabalho de conclusão de curso.

Tabela 1. Composição química (% em peso) dos Morros de Sapucaia e de Boa Vista.

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	MgO	CaO	SrO	Na_2O	K_2O	P.F.
Sp—Superf**	0.89	27.07	20.36	1.87	22.86	0.09	4.93	1.41	2.46	ND	16.87
Sp-2m*	5.45	37.73	1.92	0.96	24.21	0.09	3.52	0.15	2.98	0.82	20.36
Sp-6m*	10.75	35.52	2.63	1.8	20.85	0.09	4.05	2.39	2.23	ND	18.17
BV-Superf*	5.61	40.38	0.7	1.75	18.36	0.06	6.21	1.55	0.38	0.11	23.6
BV-2m*	10.7	40.85	1.34	2.44	13.96	0.09	3.8	2.25	0.34	0.11	22.67
BV-3m*	19.85	40.38	0.91	2.44	10.17	0.06	2.5	1.69	0.28	0.13	20.67
BV-4m*	34.51	35.67	0.77	2.61	6.11	0.09	1.3	2.37	0.42	0.17	14.83
BV-6m*	43.67	37.54	0.84	0.49	1.36	0.07	0.24	0.59	0.21	0.12	13.95

ND-não detectado; * horizonte fosfático; **horizonte ferruginoso; Sp-sapucaia; BV-Boa Vista

MINERAIS PESADOS E PROVÁVEIS ROCHAS-FONTE DOS SEDIMENTOS PRAIANOS DO RIO ACRE

Oliveira. M.S[1,3]; Costa, M.L [1,2]; Almeida, H.F.D.[1] & Viana, E.C.A.[1,4]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA). marcosgeosoares@bol.com.br; [2]Pesquisador-Bolsista (PQ/CNPq). mlc@ufpa.br; [3]Bolsista IC/ CNPq; [4]Bolsista PG/CAPES

ABSTRACT

The river Acre, the main tributary of the river Purus, has its main course inside of the state of Acre. It is meandering and during the dry season forms beaches used in the subsistence agriculture by the riverine population. The sediments of those beaches present domain of the silt fraction and their no opaque minerals is represented mainly by the aluminosilicates kyanite, andaluzite, sillimanite, staurolite, amphibole and micas, that are indicators of metamorphic pelitic rocks as primary source. They still happen in smaller proportion zircon, epidote, chiastolite (andaluzite) and apatite interpreted as coming from acid to intermediary igneous rocks and of metamorphic rocks of contact. Those two mineral assemblies show that the basin of drainage of the river Acre was influenced by rocks of the craton located at east-side and by igneous and metamorphic rocks of contact of the pré-Andean lands to the south-Southwest.

INTRODUÇÃO

O rio Acre é um dos principais afluentes do rio Purus, que por sua vez recebe toda a drenagem tributária da região SE e NE das terras do estado do Acre (Figura 1).

O rio desenvolve o seu leito sobre a Formação Solimões e sedimentos quaternários, com forte padrão meandrante, formando praias e barrancos (Figura 2), utilizados pela população ribeirinha na agricultura de subsistência. A fertilidade desses terrenos recentes, deve a composição granulométrica, mineralógica e química desses sedimentos (Costa *et al.*, 2003).

Objetivando obter dados sobre a litologia fonte e de sua posição geográfica, este trabalho apresenta informações parciais sobre os minerais pesados.

GEOLOGIA

Cobrindo aproximadamente 80% dos domínios territoriais acreanos, a Formação Solimões de idade Miocênica Tardia-Pliocênica é caracterizada por rochas argilosas com concreções carbonáticas e gipsíferas, ocasionalmente com material carbonizado contendo pirita e grande acúmulo de fósseis

vertebrados e invertebrados. Subordinadamente ocorrem siltitos, calcários sílticos argilosos, arenitos ferruginosos e conglomerados polimíticos, (Radambrasil, 1976). A deposição desta unidade foi causada pelos movimentos tectônicos Quechua, que soergueram a cordilheira andina. Os litotipos presentes caracterizam leques aluviais gigantes (Latrubesse *et al.*, 1994). O desenvolvimento de grandes lagos e pântanos nesse ambiente, proporcionou o estabelecimento de diversificada fauna Miocênica Superior-Pleistocênica (Latrubesse *et al.*, 1994).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas dez lâminas de minerais pesados, sendo cinco pertencentes a fração "grossa" (0,125-0,250mm), e cinco pertencentes a fração "fina" (0,062-0,125mm), todas confeccionadas a partir de material coletado nas praias e barrancos do rio Acre.

A separação da fração pesada dos demais sedimentos leves, foi feita no bromofórmio, e a identificação mineralógica com auxílio de microscópio petrográfico, baseada nas características óticas de cada mineral, assim como nos aspectos físicos dos grãos.

RESULTADOS OBTIDOS

O conteúdo de minerais pesados nos sedimentos de praias do rio Acre corresponde 1% do total, e destes cerca de 65% são não opacos, representados em ordem decrescente por cianita, andalusita, zircão, epidoto, sillimanita, turmalina e granada, e em menor quantidade por: apatita, estaurolita, titanita, muscovita, biotita, anfibólio e rutilo (Tabelas 1 e 2).

A cianita concentra-se predominantemente na fração grossa, sob forma de cristais incolores e alongados, com grãos angulosos a sub-angulosos e raríssimas ocorrências de grãos sub-arredondados. Sua freqüência aumenta no sentido rio abaixo.

A andalusita está presente tanto na fração grossa, como na fração fina, com ampla distribuição ao longo de todo rio. Em grande quantidade foi possível a identificação da variedade quiastolita, caracterizada por cristais incolores e alongados, com inclusões simétricas de material escuro em forma de cruz, seus grãos variam de angulosos a sub-angulosos.

O epidoto ocorre em maior expressão no alto curso do rio, principalmente próximo a cidade de Assis Brasil, diminuindo sua quantidade em direção a foz, seus cristais são verdes-claro a verdes-amarelado, sobressaindo-se mais os últimos. Próximo a Assis Brasil e Brasiléia, seus grãos são prismáticos e angulosos, mostrando aspecto mais sub-esféricos e corroídos no baixo curso do rio.

A sillimanita predomina na fração grossa e possui cristais incolores com formas alongadas, com grãos sub-angulosos a sub-arredondados, tendo sua freqüência praticamente constante ao longo do rio Acre.

O zircão pode ser divido em dois grupos: o grupo dos angulosos, que são mais abundantes, constituído por cristais prismáticos angulosos a sub-angulosos, e o grupo dos bem arredondados, que em pequena proporção aparecem sob forma de grãos sub-esféricos e polidos. Ambos possuem maior ocorrência rio acima (Assis Brasil).

Assim como zircão, a turmalina também pode ser divida em dois grupos, a turmalina arredondada e a angulosa, ambas contidas em proporções praticamente iguais, possuindo apenas algumas variações locais, seus grãos são marrom-esverdeados e verdes-oliva, destacando-se mais os primeiros.

Os demais minerais, ocorrem geralmente em quantidades inferiores a 3,0%, com exceção da apatita que tem seu conteúdo elevado a partir da estação oito (abaixo da cidade de Xapuri), chegando até 12% na estação cinco (Assis Brasil), podendo até ser considerado como mineral principal. No geral todos são grãos angulosos a sub-angulosos, ocorrendo localmente alguns grãos de estaurolita arredondados.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os dados obtidos deixam identificar uma assembléia principal constituída de aluminosilicatos (cianita, andalusita, sillimanita, granada, micas e anfibólios), indicadores de áreas fontes primárias constituídas de rochas pelíticas metamorfizadas (xistos). Essas rochas são encontradas a leste do rio Acre, constituindo o Cráton Amazônico e certamente constituíam o substrato da bacia hidrográfica do proto-rio Acre.

Outra assembléia mineralógica pode ser definida pela apatita, zircão, epidoto, titanita e andalusita, que indicam a possibilidade de rochas de natureza ígnea ácida a intermediária, e ainda rochas de metamorfismo de contato, que são reportadas em terrenos pré-andinos (Rizzoto *et al.*, 2003). Pela menor expressão destes minerais, conclui-se que estas rochas tiveram contribuição menor para bacia do rio Acre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto Selenmeras (Proc. 476874-1) e ao Alciney M. Costa na editoração de ilustrações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M.L; ALMEIDA, H.D.F; REGO, J.A.R; VIANA, E.C.A; MARTINS, M.M.M; ANGÉLICA, R.S & MIRANDA, M.C.C. 2003. Point Bar Sediments (River Sands) From The Acre State And Their Use For Subsistence Agriculture: Granulometric, Mineralogical And Chemical Parameters. *Latinamerican Congress of Sedimentology*, 3. Abstracts. Belém:87.

LATRUBESSE, E.M.; RANCY, A.; RAMONELL, C. & SOUZA FILHO, J.P. 1994. A formação Solimões: uma formação do Mio-Plioceno da Amazônia sul ocidental. Simpósio de Geologia da Amazônia, 4. Anais. Belém, 204-205.

MANGE, M.A; MAURER, H.F.W. 1991. *Schwerminerale in Farbe*. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag., 178p.

RADAMBRASIL. 1976. *Levantamento de recursos naturais (geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra).*

RIZOTTO, G.J.; BETTENCOURT, J.S.; TEIXEIRA, W.; PACCA, I.I.G.; FILHO, M.S.D.; VASCONCELOS, P.; BASEI, M.A.S.; ONOE, A.T. & PASSARELLI, C.R. 2002. Geologia e Geocronologia da Suíte Metamórfica Colorado e suas Encaixantes, SE de Rondônia: Implicações para evolução Mesoproterozóica do SW do Cráton Amazônico. *Rev. Inst. Geociências/USP*, 2:41-55.

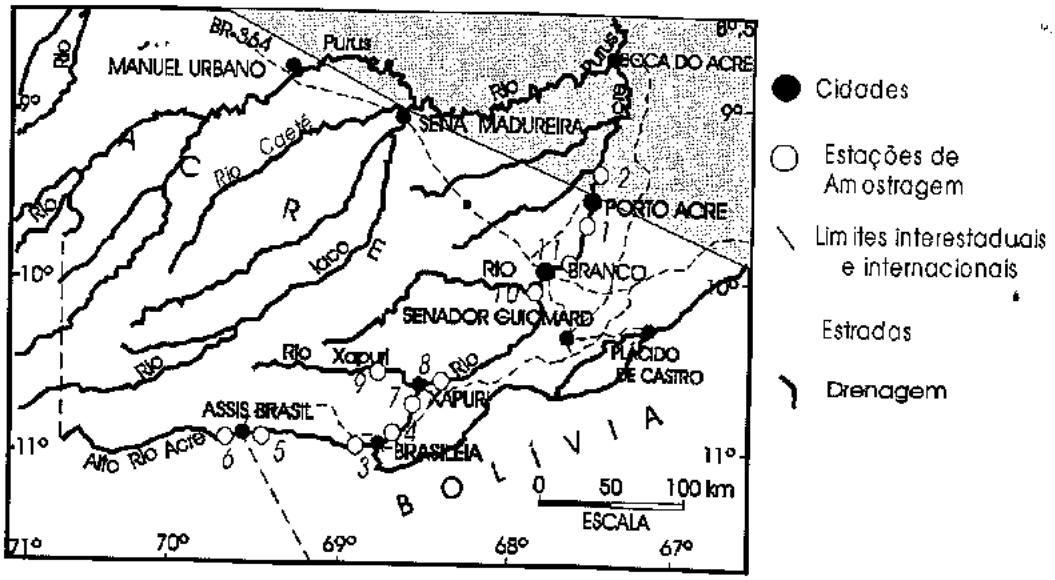


Figura 1. Localização do rio Acre e pontos de amostragem.



Figura 2. O rio Acre junto a desembocadura do rio Xapuri mostrando a formação de pequenas praias.

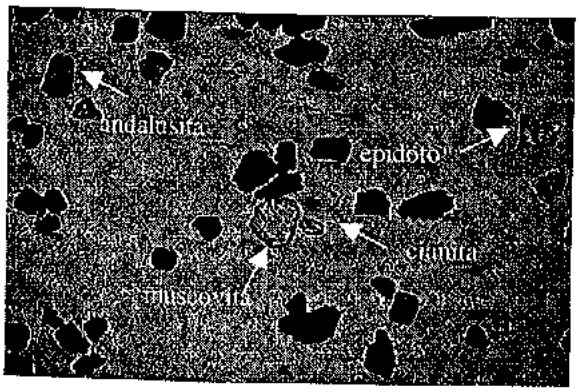


Figura 3. Fotomicrografia ótica de luz transmitida de minerais pesados das praias do rio Acre.

Tabela 1. Distribuição dos minerais pesados de maior freqüência (%) nas praias do rio Acre.

Minerais	Estações de amostragem rio acima				
	2	11	8	4	5
Cianita	26	34	24,2	23,7	14,7
Andalusita	18	34,6	26,6	18,4	13
Sillimanita	7	8,2	6,5	8	5
Zircão	25,5	2,4	7	13,9	22,4
Turmalina	5,5	4,3	9,3	5	3
Epidoto	5,5	4,5	12,6	7,9	15,2

Tabela 2. Distribuição dos minerais pesados menos abundantes (%) nas praias do rio Acre.

Minerais	Estações de amostragem rio acima				
	2	11	8	4	5
Anfibólio	0,3	0	3	2	2,5
Estaurolita	3	3,5	2	2,5	4
Apatita	0	1	4,5	3,5	8
Rutilo	1	0,5	0,5	1	0,5
Muscovita	3	2	0,5	4,5	0
Biotita	0	2,5	0,4	2,5	2,5
Titanita	1	0,5	1	1,5	0,5
Granada	3	0,2	4	5	2

OS SOLOS DA ESTAÇÃO CIENTÍFICA FERREIRA PENNA, CAXIUANÃ-PARÁ

Costa, J.A.[1]; Rodrigues, T.[2] & Kern, D.C.[1]

[1]Museu Paraense Emílio Goeldi/Coordenação de Ciências da terra e Ecologia. jucilene22@bol.com.br; kern@museu-goeldi.br;
[2]Embrapa Amazônia Oriental, Pedologia.

ABSTRACT

The main objective of this work is to characterize, to delineate and to classify the units of soils of the Scientific Station Ferreira Penna, in the municipal district of Melgaço, state of Pará. Basic map was elaborated in scale 1:100000, starting from the interpretation of satellite image and radar, where it was delineated the main units physiographic of the area, contends drainage net and the pedologic patterns. Trenches were made previously in areas selected and collected 49 soil samples for physical analyses and chemistries (pH, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{3+}, K^{+}, $H^{+}Al^{3+}$, Al^{3+}, P, C). they were delineate and characterized units of soil: Yellow Latosol, Phinthosol, Alisol, Gleysol and Neosol. Latosol occupies more than 65% of the area, and sub-classified as the texture of the soil, besides presenting the highest alteration degree. All the identified classes of soils are of low natural fertility, except the inclusions of Black Earth put upon Phinthosol, that presented saturation for bases (V), close of 100%.

INTRODUÇÃO

A Amazônia reúne uma diversidade de classes e subclassesde solos, entretanto, ainda são necessários muitas pesquisas para que se possa conhecer extensivamente as particularidades desta região. A Estação Científica Ferreira Penna (ECFPn), localizada no município de Melgaço no estado do Pará, não foge a este critério. Os estudos acerca dos solos realizados, quer seja de forma generalizadas ou específica são extremamente importantes para a compreensão do funcionamento das relações estabelecidas neste ecossistema e principalmente na implantação de manejo adequado ao ambiente. Assim, fez-se necessário caracterizar e classificar os solos da Estação Científica Ferreira Penna.

MATERIAL E MÉTODOS

Para delineamento dos padrões fisiográficos do mapa preliminar, foram utilizados, carta imagem de radar em escala 1:100000; imagem TM/Landsat5 (1997). A base cartográfica foi elaborada a partir de informações extraídas das imagens, onde foram considerados a uniformidade do relevo, vegetação e padrões de drenagem. Em campo, Foram amostrados seis perfis nas diferentes unidades representativas dos solos e de melhor acesso, dos quais foram registradas as características morfológicas de acordo com Lemos & Santos (1996). As cores foram determinadas por meio de comparação com as cores de Munsell soil color charts (Munsell Color Company, 1975). As amostras foram secas ao ar (TFSA), a partir das quais foram realizadas as análises granulométrica e químicas (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{3+}, K^{+}, P, C, Al^{3+}, $Al^{3+}+H$) e pH em H_2O e KCl. Os solos foram caracterizados a partir da análise analógica das imagens, trabalho de campo e resultados das análises químicas e físicas das amostras de solos e classificados de acordo com os critérios do Sistema Brasileiro de Classificação de solos (Embrapa, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Latossolo Amarelo Distrófico típico (LAd): São solos minerais muito profundos e bem drenados. Apresentam seqüência de horizontes A_1,AB, BA, Bw_1, Bw_2, Bw_3 e Bw_4, com cores brunadas e bruno amareladas nos matizes 10YR e 7YR com pouca diferenciação dos horizontes. A textura destes solos modifica-se de acordo com a geomorfologia da paisagem, visto que, nas superfícies tabulares de maior altitude a textura apresenta-se muito argilosa, enquanto que nas médias altitudes é argilosa e nos baixos platôs é textura média. Além disso, são fracamente estruturados. Estes solos possuem baixa fertilidade natural, com baixos valores de soma (SB) e saturação de bases (V%) e elevados teores de saturação com alumínio (m%) (Figuras 1 e 2). Segundo Rodrigues (1996), estes solos se desenvolvem a partir de material retrabalhado e as condições climáticas da região intensificam os processos de lixiviação.

Os Latossolos estão distribuídos por toda a Estação e ocupa mais de 65% da área total, entretanto concentram-se na parte oeste, sendo que o de textura média é predominante com mais de 20%.

Plintossolo Argilúvico Plíntico (FTbd): Compreende solos minerais formados sob condições de restrições à percolação da água, sujeitos ao efeito temporário de excesso de umidade, de maneira geral imperfeitamente ou mal drenados. Apresenta horizonte plíntico dentro dos primeiros 40cm ou em maior profundidade logo abaixo do horizonte A ou E ou subjacentes a horizontes com coloração pálida ou variegada ou com mosqueados resultante da redução (Embrapa, 1999; Rodriques 1996).

Localizado em terra firme, próximo às margens da baia de Caxiuanã, onde em determinados pontos, apresenta-se Eutrófico, subjacente a sítios arqueológicos com Terra Preta do Índio ou Terra Preta Arqueológica - TPA (Kern & Kampf, 1989). O horizonte A, que corresponde à camada de ocupação humana apresentou 28cm de espessura, concordando com Kern (1996), que diz variar entre 23 a 31cm. De coloração escura (7,5YR2,5/1) e textura franco, caracterizou-se como um solo mal estruturado. Neste horizonte foram encontrados fragmentos cerâmicos que se estendem até os horizontes de transição. Além disso apresentam alta fertilidade natural, com elevados teores de Ca, Mg e principalmente P.

Gleissolo Háplico Tb Distrófico alumínico (GXbd): Estes solos são formados a partir de sedimentos recentes do período Holoceno, em áreas parcial ou totalmente inundada durante grande parte do ano, o que facilita a deposição constante e progressiva das partículas suspensas na água (Vieira, 1975). Morfologicamente os Gleissolos apresentaram os horizontes A_1, AB, BA, e Bg2, profundos e imperfeitamente drenados. As cores cinzas, características deste solo variam do escuro ao claro na matiz 5YR. De textura siltosa e estrutura forte é encontrado em áreas de "savana" à leste da ECFPn.

Na granulometria deste solo há predomínio das frações argila e principalmente silte, com valor máximo de 785 $g.kg^{-1}$ de solo e relação silte/argila acima de 1,0, demonstrando ser pouco intemperizado. É um solo pobre quimicamente, pois apresenta baixos teores de soma e saturação de bases, matéria orgânica e capacidade troca total (CTC) (Figuras 1 e 2). Os teores elevados de alumínio acima de 4$cmol_c\ dm^{-3}$ de solo e saturação por alumínio acima de 50% deram a este solo o caráter alumínico.

Alissolo Crômico Argilúvico plíntico (ACtf): São constituídos por material mineral com horizonte B textural, com argila de atividade ³20 $comolc\ kg^{-1}$ de argila e apresenta teor de alumínio extraível ³ 4$cmol_c\ kg^{-1}$ de solo, além de apresentar saturação por alumínio (m%) ³50% e saturação por bases < 50% na maior parte do horizonte B.

O Alissolo apresentou os horizontes A_1, AB, BA, B_1 e B_2, drenagem moderada e cores variando de bruno muito escuro a vermelho amarelado nos matizes 10 e 5YR. A textura é média/argilosa com teor de argila aumentado com a profundidade, onde a presença de plintita é comum, chegando a caracterizar um horizonte plíntico. Esta classe de solo está presente na parte sudeste da ECFPn, onde se distribui por cerca de 504 ha sobre o relevo plano e suavemente ondulado.

Neossolo Flúvico Tb Distrófico típico (RUbd): São solos em via de formação, por apresentarem pequena expressão dos processos pedogenéticos em consequüência da baixa intensidade de atuação destes processos, pela resistência ao intemperismo, composição química ou ainda ao relevo, que pode impedir ou limitar a evolução desses solos. Apresentam seqüência de horizonte A e C e as características químicas demonstram a carência de nutrientes destes solos, visto que, os valores de soma de bases (SB), CTC e saturação por bases (V%).

Os Neossolos caracterizados na região na Ecfpn apresentam apenas horizonte A de cor brunada e textura siltosa, com valor de silte superior a 800g kg^{-1} de solo e fração areia quase inexistente, indicando assim, a incapacidade dos cursos d'água em transportar sedimentos grosseiros até a planície de inundação.

CONCLUSÕES

Os solos ocorrentes na área da ECFPn são de baixa fertilidade natural, com exceção do Plintossolo Argilúvico Ta Eutrófico antropogênico ou Terra Preta Arqueológica que apresenta as melhores propriedades químicas naturais, induzida pela alta soma de base trocáveis, alta capacidade de troca de cátions, alta saturação por bases trocáveis (V≅100%) e elevado teor de fósforo disponível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EMBRAPA-empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1999. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília, Embrapa/Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de solos, 412p.

LEMOS, R.C. & SANTOS, R.D. 1996. *Manual de métodos de trabalhos de campo*. Campinas, 83p.

MUNSELL Colors Company. 1975. *Munsell soil colors charts*. Baltimore.

KERN, D.C. & KAMPF, N. 1989. O efeito de antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná-Pa. *Rev. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 13:219-25.

KERN, D.C. 1996. Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com terra preta na floresta nacional de Caxiuanã (Portel-Pa). Belém, Centro de Geociências, 124p. Tese de Doutorado.

RODRIGUES, T. E. (1996) Solos amazônicos. In: V. H. Alvarez (Ed) o solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa, MG: SBCS; UFV, DPS, p.19-60.

VIEIRA, L.S. 1975. *Manual de ciência do solo*. Belém, Agroceres,375p.

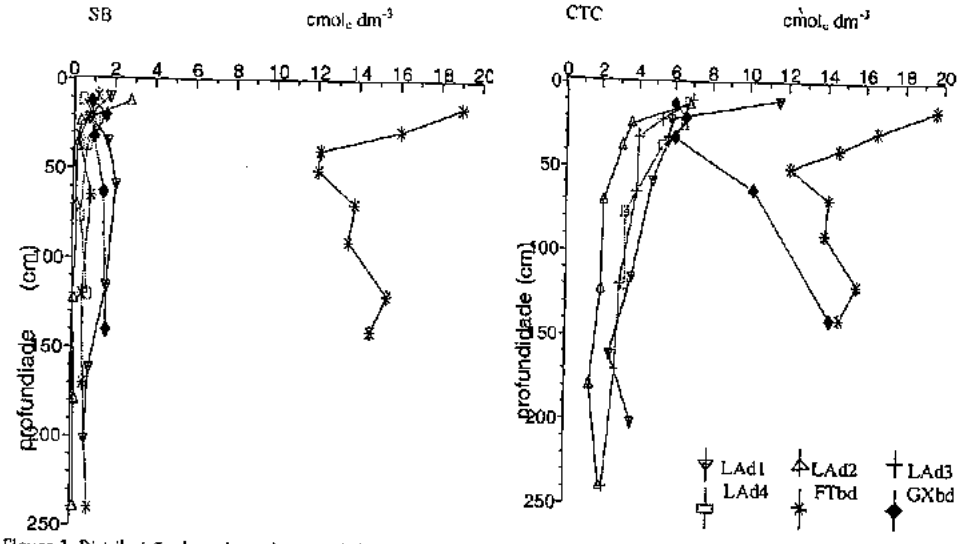


Figura 1. Distribuição dos valores de soma de bases (SB) e capacidade de troca de cátions (CTC) em função da profundidade dos solos.

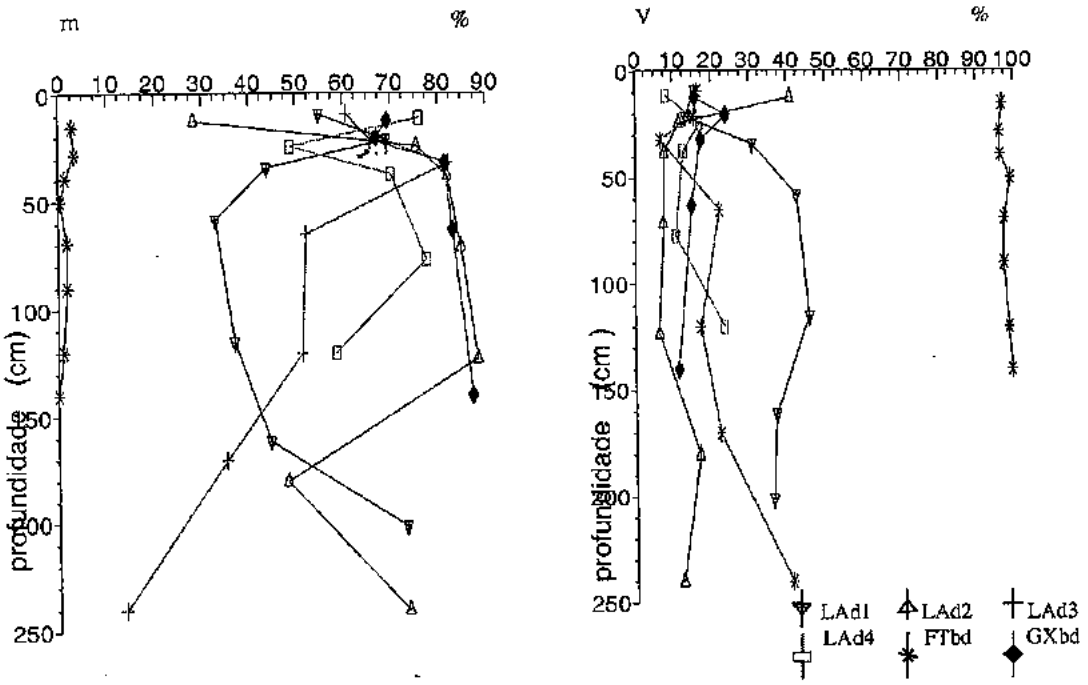


Figura 2. Distribuição dos valores de saturação por alumínio (m%) e saturação por bases (V%) em função da profundidade dos solos.

MOBILIDADE DO ARSÊNIO EM SOLO DA FAIXA PIRIRICA, VALE DO RIBEIRA, IPORANGA, S.P.

Yamashita, D.M.[1] & Figueiredo, B.R.[1]

[1]Instituto de Geociências (UNICAMP). Campinas-SP. danimary@ige.unicamp.br

ABSTRACT

A study was carried out on arsenic mobility in tropical soils from the Piririca Unit, Ribeira Valley, São Paulo State, Brazil. This geological unit is formed by mesoproterozoic metapelitic and metabasic rocks of the Açungui Group and was intruded by the neoproterozoic Agudos Grandes granite. High As concentrations have been found in the Piririca area in previous studies, which was due to the weathering of several As-rich quartz-sulfide-gold mineral occurrences. In the present study, a soil profile was sampled at A and B-horizons and the chemical and mineralogical compositions were determined by XRF and XRD, respectively. The soil total As content varied from 345 to 1030 mg.kg^{-1} increasing with depth. Selective extraction with deionized water indicated that arsenic mobility was significant at the A-horizon soil sample and decreased in the B-horizon. Similarly, the organic matter content decreased and the iron and aluminum contents increased with depth.

It is concluded that complexation with soluble organic complexes favors As lixiviation in top soils whereas adsorption with Fe-Al oxides and hydroxides favors As retention in the B-horizon. Potential risks for As exposure may be expected in case of increasing erosion rate in the region in response to deforestation or inadequate land use.

INTRODUÇÃO

Estudos sobre o comportamento geoquímico do arsênio em solos tropicais e sobre a sua mobilidade para as águas subterrâneas e superficiais revestem-se de grande importância devido aos efeitos tóxicos desse elemento para seres humanos, animais e plantas.

A Faixa Piririca corresponde a uma anomalia natural de ouro e arsênio (CPRM, 1982; Perrota, 1996), localizada no segmento da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape compreendido entre as cidades de Iporanga e Itapeúna, Estado de São Paulo (Fig. 1).

Essa unidade geológica é formada de rochas metapelíticas, intrusivas metabásicas e rochas cataclásticas, pertencentes ao Grupo Açungui, de idade mesoproterozóica, dispostas segundo estruturas de direção NE e intrudidas pelo Granito Agudos Grandes. A área foi afetada ainda por processos hidrotermais que deram origem aos filões de quartzo com sulfetos e ouro, descritos pela CPRM (1982).

A ação do intemperismo nesses depósitos auríferos e, em especial, os processos de oxidação da arsenopirita e pirita arsenífera, presentes nos veios e disseminada nas rochas encaixantes, conduziram à formação local de solos ricos em arsênio e metais, com teores de até 2000 ppm em alguns perfis de solos próximos às zonas mineralizadas (Toujague, 1999; Braga, 2001).

Levantamentos geoquímicos realizados no Vale do Ribeira a partir da década de 1980 revelaram a existência de teores elevados de metais pesados e arsênio em sedimentos de corrente e ocasionalmente também em águas e organismos aquáticos (Tessler *et al.*, 1987; Eysink *et al.*, 1987 e 1988, CETESB, 1991). Porém, além da influência dos resíduos produzidos pela mineração de Pb-Zn do Alto Vale, os sedimentos fluviais vêm sendo afetados pela contaminação resultante da erosão natural de solos da faixa Piririca (Toujague, 1999).

Levando-se em conta que o rio Ribeira de Iguape é a principal fonte de água doce para o consumo doméstico e agricultura de subsistência na região, Takamori & Figueiredo (2002) realizaram um monitoramento das águas superficiais na região do Piririca e encontraram concentrações de As inferiores a 10 ug/L, limite máximo recomendado pela Organização Mundial de Saúde para água potável (WHO, 1993).

O presente estudo tem como objetivo contribuir para o melhor entendimento do comportamento geoquímico do arsênio em solo tropical e estimar a mobilidade relativa desse elemento para as águas tomando a anomalia Au-As do Piririca como objeto de pesquisa.

MÉTODOS E RESULTADOS

Foram utilizadas neste estudo três amostras de solo, coletadas a diferentes profundidades (horizontes A e B) em um perfil localizado próximo a umas das áreas mineralizadas da Faixa Piririca (Tabela 1). Essas amostras foram secas, quarteadas e moídas em moinho de ágata. As composições química e mineralógica dessas amostras foram determinadas por fluorescência de Raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX), respectivamente.

Na Tabela 2 são mostradas as composições químicas das amostras para alguns óxidos. Os teores mais altos de óxidos de alumínio e de ferro nas amostras do horizonte B são devidos à presença de minerais de argila e de goethita nessas amostras. As análises de DRX indicaram a presença adicional de quartzo e de caulinita em todas as amostras de solo.

Para os estudos de mobilidade de As são usadas técnicas de extração seletiva, e neste trabalho, foram feitos ensaios com água deionizada, pois era desejado extrair apenas a fração solúvel das amostras. Para tanto, foi utilizado o método recomendado pela Embrapa (1979). Todos os testes foram realizados em duplicata.

A fração líquida obtida das extrações foi analisada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica acoplado com Gerador de Hidretos (AAS-HG). Também foram feitos experimentos de determinação de matéria orgânica por um método modificado de Walkley-Black (Raij *et. al.* 2001). Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Pode-se observar que a quantidade de arsênio extraída das amostras pelo método de extração com água é relativamente alta na amostra A_b (30,2%) quando comparada às amostras do horizonte B (4,1 e 0%). Pode-se deduzir que o arsênio está mais disponível nos horizontes mais superficiais, os quais são mais ricos em matéria orgânica. Foi observado que quando era adicionada água deionizada na amostra Ab, formava-se uma suspensão coloidal, comportamento típico de solos ricos em matéria orgânica, à qual grande parte dos metais pesados estão associados (Sposito *et al.*, 1982).

CONCLUSÕES

Os teores dos óxidos de Fe e Al no horizonte B (B_{1b} e B_{2b}) são mais altos que no horizonte A o que pode explicar o fato do arsênio encontrar-se mais fortemente adsorvido em óxidos e hidróxidos de Fe e Al dessas amostras. A matéria orgânica, mais abundante no horizonte A, também retém os metais (Giusquiani *et al.*, 1992), formando uma suspensão coloidal em meio aquoso. Nesta suspensão o arsênio é lixiviado provavelmente na forma de complexos orgânicos solúveis como observado para os metais pesados por Li & Shuman (1997).

A elevação da taxa de erosão de solos na Faixa Piririca, eventualmente provocada pelo desmatamento e uso inadequado das terras, pode vir a representar no futuro uma situação de risco de exposição ao arsênio para as populações locais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, P.S. 2001. *Caracterização de fases portadoras de arsênio em zonas oxidadas de jazidas minerais.* Campinas, Universidade Estadual de Campinas/Instituto de Geociências. Relatório Final de Iniciação Científica, 66 p.

CETESB. 1991. *Indicadores da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape; Considerações preliminares.* Normalização técnica CETESB.

CPRM. 1982. *Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais. Projeto Eldorado. Relatório Integrado Final de Pesquisa.* São Paulo, Superintendência Regional, 1, 220p.

EMBRAPA. 1979. *Manual de Métodos de Análises de solo.* Rio de Janeiro, Serviço de Levantamento e Conservação de Solos.

EYSINK, G.G.J.; PADUA, H.B. & BERTOLETTI, S.A.E.P. 1987. Considerações preliminares sobre o nível de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados no complexo estuarino-lagunar Iguape Cananéia e Vale do Ribeira. *Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira.* Anais. Cananéia, ACIESP, 3:258-266.

EYSINK, G.G.J.; PADUA, H.B.; BERTOLETTI, S.A.E.P.; MARTINS, M.C.; PEREIRA, D.N.; ROBERTO, S. 1988. Metais Pesados no Vale do Ribeira e Iguape Cananéia, Ambiente. Rev. CETESB de Tecnol., 2:6-13.

GIUSQUIANI, P.L.; GIGLIOTTI, G. & BUSINELLI, D. 1992. Mobility of Heavy Metals in Urban Waste-amended Soils. *J. Environ. Qual.*, 22:330-335.

ZHENBIN, L. & SHUMAN, L.M. 1997. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extrac. I. Leaching in soils columns. *Environm. Poll.*, 95(2):219-226.

PERROTA, M.M. 1996. *Potencial aurífero de uma região no Vale do Ribeira, São Paulo, estimado por modelagem de dados Geológicos, Geoquímicos, Geofísicos e de Sensores Remotos num Sistema de Informações Geográficas.* São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 149 p. Tese de doutorado.

RAIJ, B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. 2001. *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.* Campinas, Instituto Agronômico, 284p.

SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended With Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in Solid Phases. *Soil Sci. Soc. American J.*, 46:260-264.

TAKAMORI, A.Y. & FIGUEIREDO, B.R. 2002. Monitoramento da qualidade de água do rio Ribeira de Iguape para arsênio e metais pesados. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41. Anais. João Pessoa:255.

TESSLER, G.M.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P.R. 1987. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia Iguape. *Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira*. Anais. São Paulo, ACIESP, 2:255-263.

TOUJAGUE, R. 1999. Arsênio e Metais Associados na Região Aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, *São Paulo, Brasil*. Campinas, UNICAMP/Instituto de Geociências, 56p. Dissertação de mestrado.

WHO. 1993. *Guidelines for drinking water quality*. v.1. 2.ed. Geneve, Recommendations.

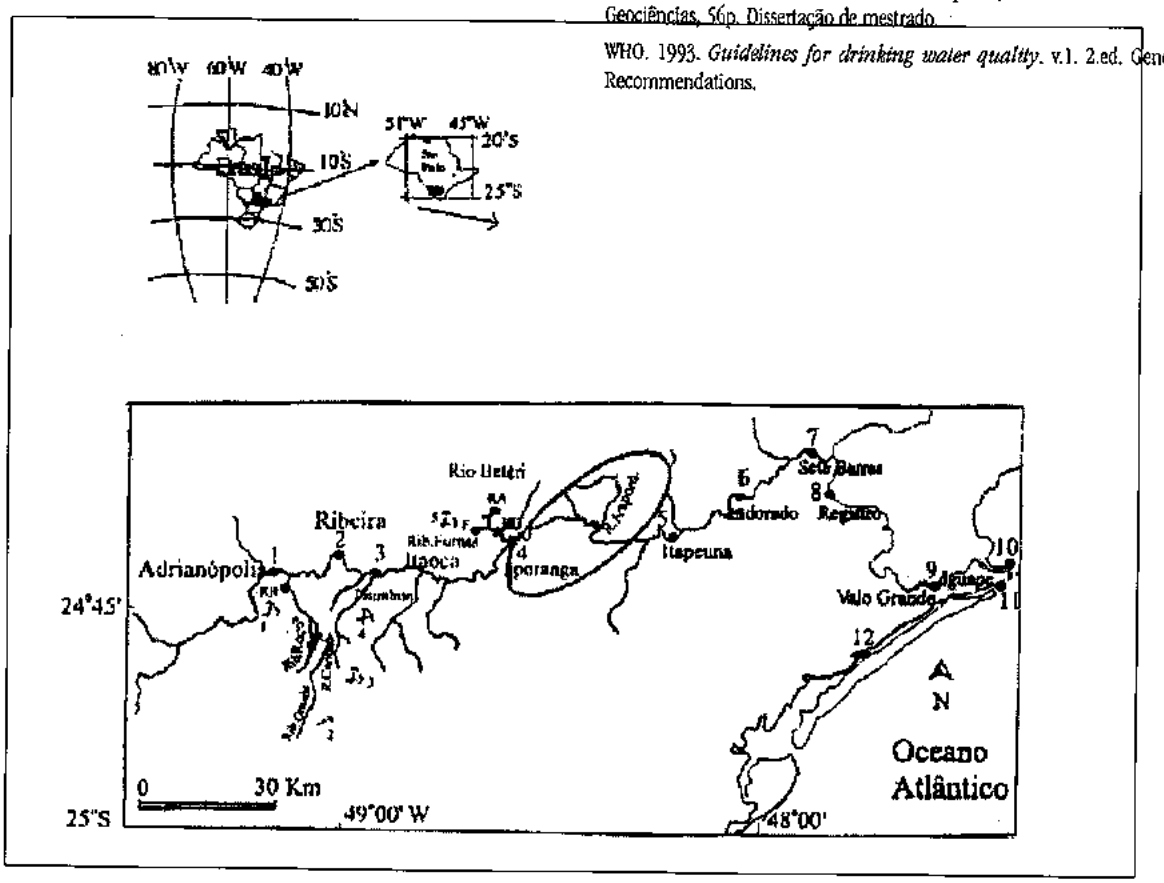


Figura 1. Localização da área de pesquisa no Vale do Ribeira-SP.

Tabela 1. Descrição das amostras e resultados de pH, As total obtido por FRX, As solúvel obtido pelo método de extração com água e teor de matéria orgânica.

Amostras	Profundidade (m)	pH	As_{total} ($mg.kg^{-1}$)	$As_{solúvel}$ ($mg.kg^{-1}$)	Matéria orgânica ($g.kg^{-1}$)
A_b	0,3	3,6	345 ± 22	104	36
B_{1b}	0,6	3,8	424 ± 22	17	11
B_{2b}	1,5	3,7	1030 ± 20	0	2

Tabela 2. Concentrações dos óxidos mais abundantes obtidos nas amostras por FRX.

Óxidos	A_b (%)	B_{1b} (%)	B_{2b} (%)
SiO_2	50,35 ± 0,79	44,90 ± 0,74	44,28 ± 0,74
Al_2O_3	20,03 ± 0,50	22,18 ± 0,52	22,41 ± 0,53
Fe_2O_3	12,71 ± 0,25	15,01 ± 0,27	18,23 ± 0,29

SEDIMENTOS DE PLANÍCIES DE INUNDAÇÃO E TERRAÇOS ALUVIAIS COMO REGISTRO DE CONTAMINAÇÃO NO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO-MG

Costa, A.T.[1]; Nalini, H.A.[1]; Morgenstern, P.[2]; Kurt, F.[3] & Castro, P.T.A.[1]

[1]Degeo/UFOP, Laboratório de Geoquímica Ambiental, Departamento de Geologia (UFOP). Ouro Preto-MG. adivane@degeo.ufop.br; [2]UFZ-Leipzig Halle, Alemanha; [3]UFZ-Centre for Environmental Research, Department for Inland Water Research, Brückstr, Alemanha.

ABSTRACT

Geochemical studies of river overbanks and alluvial terraces are important tools to understand the contamination behavior in fluvial basins. The sedimentary facies interpretation of the fluvial system and the mineralogy and geochemistry of each strata succession permit an interpretation of the contamination distribution. In this work, three sedimentary logs of the Carmo river was analyzed by ICP and X-ray fluorescence for Mn, Al, Fe, As, Cu, Zn, Ba, Ni e Cr . Natural and gold exploited ("garimpo") logs have high As concentration. In the former very high concentration of As is associated with clay/silt sediment strata typical of flood plain deposits. We observed good correlation between As and Al, Mn, Ni, Zn and Cu.

INTRODUÇÃO

Desde o final do século XVII, o Quadrilátero Ferrífero tem se destacado como uma das mais importantes regiões produtoras de ouro do Brasil. Instalaram-se no local, a partir deste período, atividades rudimentares de extração de ouro por garimpo em aluviões. Padrões modernos de exploração surgem em 1817 com a criação da primeira empresa de mineração de ouro: a Companhia Minas de Passagem.

As associações minerais presentes nos depósitos de ouro mesotermais são ricas em elementos-traço, muitos deles apresentando alto potencial tóxico (Hg, As, Sb, Cu, Pb e Zn. Dentre estes elementos-traço, o As se apresenta como o um dos que possui maior risco à biota, sendo que concentrações alarmantes já foram detectadas em águas e sedimentos dos rios da região (Eleutério 1997, Borba 2000, Costa 2001, Cruz 2002).

Neste trabalho serão apresentados dados sedimentológicos, mineralógicos e geoquímicos obtidos em 3 perfis estratigráficos, localizados em planícies de inundação e terraços aluviais do rio do Carmo (Figura 1). O sistema aluvial do rio do Carmo é uma potente área de contaminação antiga e recente, pois os rejeitos dos garimpos, da Companhia Minas de Passagem e das antigas minas de Ouro Preto e Mariana eram lançados diretamente neste rio, que é um dos principais formadores da cabeceira do rio Doce. Dentro deste contexto, buscam-se informações sobre contaminações antigas e recentes por meio do estudo da distribuição vertical de elementos químicos em perfis de sedimentos de planícies de inundação e terraços aluviais. As planícies de inundação e os terraços podem ser entendidos como locais onde se encontra registrada a "memória" da contaminação por metais dos sedimentos do rio ao longo do tempo (Brewer P.A. & Taylor M.P., 1997).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados para estudo 2 perfis levantados em terraços aluviais e 1 perfil na parede do canal atual junto à planície de inundação do rio do Carmo, no distrito de Monsenhor Horta, leste do município de Mariana. O levantamento dos perfis foi realizado numa escala de 1/10. As amostras foram coletadas nos estratos de diferentes fácies, individualizadas por meio de diferenças texturais (granulometria, grau de arredondamento e grau de seleção), composição mineralógica e estruturas sedimentares, totalizando 29 amostras. Após descrição em campo, foram realizadas, no laboratório, medidas de pH e condutividade elétrica em soluções oriundas da mistura de 1g de amostra com 5 mL de água deionizada. A seguir, todas as amostras foram secas sob temperatura ambiente e peneiradas, resultando 5 frações granulométricas distintas.

A mineralogia da fração granulométrica <0,063 mm de cada uma das amostras foi caracterizada por lupa e difratometria de raios-X. Posteriormente, alíquotas da fração <0,063mm foram enviadas para análises químicas por espectrometria de emissão atômica via plasma (ICP-AES) e por espectrometria de fluorescência de raios-X. Para análise de As, Cu, Zn, Ba, Ni, Cr, Mn por ICP, as amostras passaram por digestão parcial em HNO_3/HCl 1:3 à frio por 16 horas e à quente por 2 horas segundo método sugerido por Rauret *et al.* 2001. Os demais elementos (Si, Fe, Al, Ti, Mg, Ca, Zn e P) foram obtidos por fluorescência de raios-X.

RESULTADOS

A seguir, a descrição sucinta dos perfis estudados. Os dados geoquímicos apresentados são provenientes da análise por fluorescência de raios X.

Terraço T1

Da base para o topo, o perfil apresenta uma granodecrescência ascendente (Figura 2A) e tem início com uma fácies formada por areias médias a grossas com estratificações cruzadas decimétricas, seguidas por centimétricas, interpretadas como fácies de canal. Segue-se fácies composta por areia fina a média em um conjunto de estratificações plano-paralelas interpretadas como sendo depositadas em barras internas ao canal. Observa-se que as estratificações são separadas por material ferruginoso. Neste conjunto de fácies, os minerais caracterizados foram

quartzo, hematita e magnetita. A partir de 1,48 m, observa-se uma associação de fácies formada por um conjunto de estratos representado pela alternância de argila e areia fina constituída pelos minerais quartzo, hematita, magnetita, moscovita e goetita caracterizando uma fácies de planície de inundação. A assinatura geoquímica do As mostra um padrão relativamente regular na fácies de canal, com variações entre 300 e 700 ppm. Observam-se teores mais elevados de As (Figura 2A) na fácies de planície de inundação (p. ex.: 958 ppm e 1378 ppm). Este mesmo padrão geoquímico também é observado para os teores de Al, Mn, Zn, Ba, Cr e Ni (máximo de 22,91 % Al, 4100 ppm Mn, 77 ppm Zn, 742 ppm Ba, 291 ppm Cr e 141 ppm Ni) mostrando uma correlação positiva entre as concentrações de As e destes elementos.

P2: Perfil da escarpa da planície de inundação

Da base para o topo, a seqüência (Figura 2B) mostra uma granodecrescência ascendente até 1,07m, tendo início com uma fácies constituída por areia grossa e seixos centimétricos com estratificação cruzada, interpretada como fácies de canal. A fácies seguinte apresenta areia grossa com estratificações plano-paralelas e indica a presença de barras. Os minerais presentes neste conjunto de fácies são quartzo, hematita e magnetita. O excelente selecionamento de grãos grossos é incompatível com processos naturais em sistemas fluviais. É provável que tenha havido um pré-selecionamento antrópico à montante da área de deposição. A fácies situada acima de 1,07m é iniciada com um estrato bastante espesso de conglomerado polimítico com seixos centimétricos e com presença de objetos de natureza antrópica. Este conglomerado pode ter sido selecionado pela draga que passou pelo local a cerca de 20 anos, causando entulhamento do canal. As fácies seguintes são formadas por sedimentos finos (areia fina e argila) intercaladas constituídas por quartzo, hematita e zinvaldita interpretadas como sendo formadas em planície de inundação ou lagoa de cheia. Da base para o topo da fácies de canal ocorre uma diminuição das concentrações de As (Figura 2B, máximo de 553 ppm). Teores elevados de Cu e Zn foram caracterizados na fácies de areia grossa com estratificações plano-paralelas (2113 ppm e 913 ppm respectivamente).

Terraço T3

Este terraço está localizado numa área afetada pelo garimpo atual. De uma maneira geral, o perfil é caracterizado por fácies constituídas por areia média a cascalho, com alguns estratos constituídos por estratificações plano-paralelas marcadas por níveis ferruginosos, intercalados com fácies formada por conglomeráticos polimíticos muito bem selecionados com ausência de matriz (Figura 2C). Os minerais principais presentes foram quartzo, hematita, magnetita, caolinita e moscovita. A organização de fácies neste perfil não mostra semelhança com modelos de perfis formados em sistemas fluviais naturais. A presença exclusiva de sedimentos grosseiros, com ausência de matriz, sugere que houve um excelente selecionamento hidráulico dos sedimentos, típico da atividade garimpeira no local. A distribuição geoquímica do As (Figura 2C) mostra correlação com Al, Mn, Ni, Cu e Zn. Os teores são relativamente mais altos nos estratos mais enriquecidos em óxidos e manganês (máximo de 11,31% Al; 1735ppm Mn, 64ppm Ni, 79ppm Cu, 73ppm Zn e 359ppm As).

CONCLUSÃO

Os sedimentos finos enriquecidos com As e outros metais, vem sendo acumulados ao longo do tempo nas extensas planícies e terraços aluviais do rio do Carmo. O perfil da planície de inundação P1 e o perfil do terraço T3 revelaram uma deposição de sedimentos afetada pela atividade antrópica (garimpo). Nestes casos, os sedimentos com altas concentrações de As, Cu e Zn foram depositados após a introdução das atividades de exploração aurífera na região, ou seja, após o século XVII. O perfil do terraço T2 apresenta uma clássica organização de fácies de rios meandrantes, sem evidências de interferência antrópica. As concentrações dos metais aumentam nos sedimentos argilosos depositados em fácies de planície de inundação, registrando o potencial acumulativo de metais deste ambiente de sedimentação. Neste caso, as concentrações de As, Al, Mn, Zn, Ba, Cr e Ni podem ser utilizadas como valores de referência locais ("background"), já que foram acumuladas num ambiente de deposição sem influência antrópica. Com base no estudo mineralógico verificaram-se assembléias mineralógicas semelhantes, porém consideráveis diferenças de volume de goethita nos pontos fortemente impactados.

Em conclusão, o ambiente de sedimentação e a disponibilidade mineralógica são fatores importantes que determinam os processos de retenção e acumulação de metais em sedimentos aluviais.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi possível graças ao suporte do projeto FAPEMIG CRA952/01 e da Cooperação Internacional CAPES-DAAD-Probal. Os autores também gostariam de agradecer ao Laboratório de Geoquímica Ambiental do Degeo/UFOP e à CAPES pela bolsa de doutorado de primeira autora.

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 Geochem.*, 15(2):181-190.

BREWER, P.A. & TAYLOR, M.P. 1997. The Spatial Distribution of Heavy Metal Contaminated Sediment Across Terraced Floodplains. *Catena*, 30:229-249.

COSTA, A.T. 2001. *Geoquímica das Águas e Sedimentos da Bacia do Rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG): Estudo de uma Área Afetada pela Atividade de Extração Mineral.* Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 146p. Dissertação de mestrado.

CRUZ, L.V. 2002. *Avaliação Geoquímica Ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e Adjacências, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG.* Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 140p. Dissertação de mestrado.

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. Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 154p. Dissertação de mestrado.

RAURET, G.; LÓPEZ-SANCHEZ, J.F.; LÜCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU H. & QUEVAUVILLER, P.H. 2001. *The certification of the Extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment followinga sequential extraction procedure, BCR-701.* BCR Information, Reference Materials, 82p.

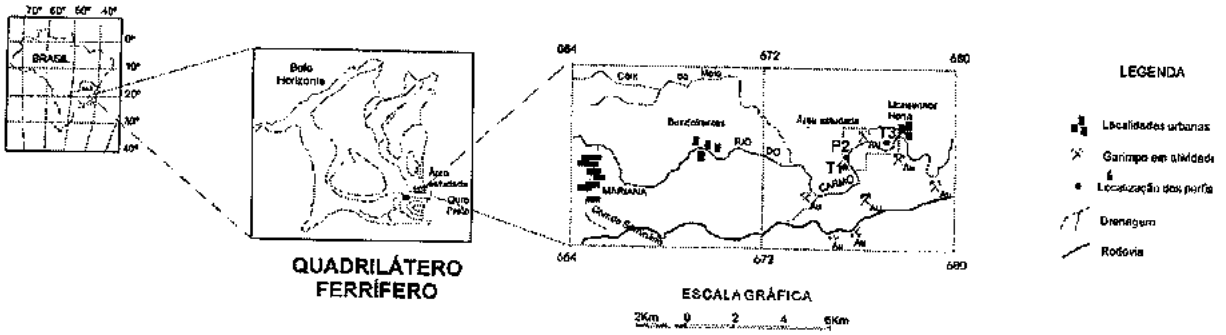


Figura 1. Mapa de localização da área estudada no sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

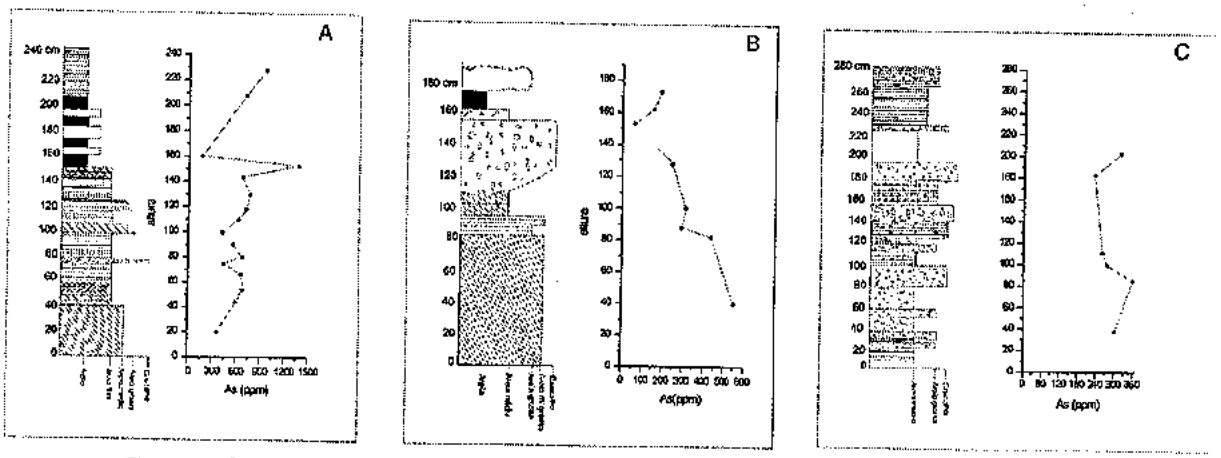


Figura 2. Perfis estratigráficos com as respectivas assinaturas geoquímicas do As. Perfil T1 (A), perfil P2 (B) e perfil T3 (C).

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM UM GLEISSOLO DE ECOSSISTEMA DE MANGUEZAL, MUNICÍPIO DE SÃO CAETANO DE ODIVELAS-PA[1]

Alves, R.F.T.[2]; Amaral, I.G.[3]; Souza, A.F.[2]; Baia, P.P.S.[2]; Soffiatti, I.H.B.[3]; Senna, C.[3] & Fernandes, M.E.B.[4]

[1]Pesquisa do projeto: Biogeografia, uso e conservação dos recursos florísticos dos manguezais da costa norte brasileira/Núcleo de Estudos Costeiros (UFPa/MPEG,Milênio 1/CNPq); [2]MPEG-Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia. raica.alves@bol.com.br; albafs@bol.com.br; patibaia@zipmail.com.br; [3]CCTE/MPEG. Pesquisadoras. ideme@museu-goeldi.br; csenna@museu-goeldi.br; ieda@museu-goeldi.br; [4]Universidade Federal do Pará-UFPA, Campus Bragança-PA. Pesquisador. e-mail:mebf@ufpa.br

ABSTRACT

The total concentrations of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe), and the pH were analyzed in three soils profiles (P2, P4 and P5) of mangroves ecosystem, located in municipal district of São Caetano de Odivelas, northeast of the State of Pará. The results indicated an increase of acidity of the soil when submitted to natural dry related to the field conditions (humid sample). The pH (dry sample) did not present the same characteristics of the soils in natural conditions (humid sample). The heavy metals were analyzed and they are in the range of concentrations that is allowed by the legislation, in three analyzed profiles, suggesting reduced availability of those chemical contamination. On the other hand, the high concentration of iron can be related to the influence of primitive material of most of the amazon soils wich are rich in this element.

INTRODUÇÃO

Os manguezais são considerados um dos ecossistemas ecológicos mais importantes pela biodiversidade que abrigam. Apesar da grande importância, são passíveis à degradação, em função de ações antrópicas que vêm ameaçando a conservação, pois os manguezais exercem grande influência sobre a dinâmica de diversas substâncias, principalmente metais. Quando contaminantes, como os metais pesados que são introduzidos nos manguezais através das marés, depositando-se nos sedimentos. A dinâmica e acumulação de metais em sedimentos de manguezais estão associadas às condições físico-químicas da água intersticial e de sua interação com os sedimentos. Este estudo objetivou analisar os níveis de metais pesados e o pH dos solos de manguezais de São Caetano de Odivelas (PA), como forma de contribuir para um melhor conhecimento destes ecossistemas.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no litoral nordeste do estado do Pará, município de São Caetano de Odivelas, situado entre as coordenadas geográficas: 00°32'30"S a 00°52'30"S e 47°28'45" a 47°45'00"WGr.

Foram avaliadas as variáveis: pH (amostra úmida e seca) e metais pesados, em 3 perfis de GLEISSOLOS (P2, P4 e P5) coletados em uma área de manguezal (Tabela 1). As amostras foram coletadas a profundidades variáveis (acima de 1,30m), com o auxílio de um "trado de lama" de 1m de extensão, acoplado a uma extensão de 1m. O material obtido foi revestido com papel alumínio e acondicionadas em calhas microonduladas de fibra de vidro e levadas ao laboratório, onde foram realizadas análises de pH (H_2O e KCl) e teores totais dos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Fe), segundo metodologia descrita em EMBRAPA (1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores do pH, na amostra úmida, (realizado no campo), oscilaram entre 4,86 a 7,22, enquadrando-se, segundo EMBRAPA (1999), na faixa de fortemente ácido a praticamente neutro. Sendo que o perfil P5 ficou na faixa de moderadamente ácido a praticamente neutro.

Os índices de pH em H_2O e KCl (amostra seca) dos perfis analisados variaram de 2,85 a 5,77 e 2,87 a 5,58, respectivamente (Tabela 2), oscilando de extremamente ácidos a moderadamente ácido. O perfil que apresentou maior variação com a profundidade foi o P5, em comparação com os demais perfis analisados (P2 e P4). Segundo Leal (2001), o pH ácido, nessa classe de solo, está relacionado a decomposição microbial da liteira e a hidrólise do tanino das plantas de mangue que liberam ácidos orgânicos.

Os valores de cádmio, cromo e cobre variaram, respectivamente, de –0,045 a 0,40 $mg.kg^{-1}$; 8,15 a 90,30 $mg.kg^{-1}$ e 2,49 a 52,96 $mg.kg^{-1}$ (Tabela 2). Estes teores são semelhantes aos valores normalmente encontrados em áreas continentais, descritos em Kabata – Pendias & Pendias (1985) citados em Simão e Siqueira (2001), onde a faixa de concentração, para estes elementos, varia na ordem de 0,06 a 1,1 $mg.kg^{-1}$; 7 a 221 $mg.kg^{-1}$ e 6 a 80 $mg.kg^{-1}$, respectivamente. Segundo esse mesmo autor, estes teores estão dentro dos limites permitidos em áreas continentais.

Os elevados níveis de ferro (3481,5 a 42127 $mg.kg^{-1}$) encontrados sugerem uma certa influência do tipo de material originário, da maioria dos solos amazônicos, que são ricos neste elemento.

CONCLUSÃO

O pH dos perfis analisados sob condições de campo (solo em condições naturais) apresentou valores próximos a neutralidade, enquanto que no estado seco variou na faixa de extremamente ácido a moderadamente ácido.

Os metais analisados estão dentro dos teores permitidos, sugerindo uma reduzida disponibilidade desses elementos no meio e/ou ausência de contaminação, sendo que o ferro apresentou valores altos, possivelmente devido ao tipo de material originário da maioria dos solos amazônicos que são ricos neste elemento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EMBRAPA. 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 212 p. (Documentos, 1).

EMBRAPA. 1999. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 412p.

LEAL, H.E. 2001. Estudo geoquímico e biogeoquímico do sedimento, água intersticial e avicennia germinans no manguezal de Bragança-Ajuruteua, NE do Pará. Belém, UFPA, 102p. Dissertação de mestrado.

SIMÃO, J.B.P. & SIQUEIRA, J. 2001. Os solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. *Rev. Informe Agropec.* 22(210):18-26.

Tabela 1. Identificação e localização dos perfis de solo coletados em ecossistemas de manguezais - município de São Caetano de Odivelas - Pará/Brasil.

Ponto de Coleta	Perfil de Solo	Localização		
		Localidade	Coordenadas Geográficas	
			Latitude	Longitude
1	P2	Rio Pratiquara	00°42'24,7"S	48°03'19,6" WG
2	P4	Rio Mojuim(estuário interno)	00°45'3,8" S	48°00'45,8"WG
3	P5	Rio Mojuim	00°41'43,9"S	48°01'00"WG

Tabela 2. Dados analíticos de um GLEISSOLO (amostra seca) em ecossistema de manguezal - São Caetano de Odivelas/PA.

Perfil	Prof.	Horizonte	Cd	Cr	Cu	Fe	pH	
	(cm)		----------(mg.kg^{-1})----------				H2O	KCl
P2	00 - 12	Ag	0.033	70,790	52,955	35795	5,57	4,74
	12 - 30	Cg1	0.234	88,141	34,853	35392	5,77	5,17
	30 - 50	Cg2	0.398	90,300	28,678	37369	5,45	5,07
	50 - 70	Cg3	0.142	83,412	37,918	37284	4,20	4,03
	70 - 82	Cg4	0.137	78,736	49,286	39215	3,27	3,1
	82 - 99	Cg5	0.161	68,205	27,792	40613	3,10	2,91
	99 - 117,5	Cg6	0.129	75,734	29,009	42127	2,96	2,87
	117,5 - 135	Cg7	0.116	83,178	35,692	40827	3,26	3,14
P4	00 - 15	Ag	-0.485	79,514	17,084	32192	5,33	5,15
	15 - 36	Cg1	0.230	83,481	18,343	33409	5,57	5,52
	36 - 50	Cg2	0.343	82,904	17,174	38409	5,65	5,58
	50 - 70,5	Cg3	0.231	80,837	16,369	33875	5,53	5,49
	70,5 - 94	Cg4	0.301	82,031	16,344	30029	5,17	5,14
	94 - 111,5	Cg5	0.311	80,651	15,998	26414	5,21	5,14
	111,5 - 132	Cg6	0.142	80,979	17,329	28925	3,79	3,85
	132 - 152	Cg7	0.286	86,614	19,747	36869	3,30	3,45
P5	00 - 14	Ag	0.032	77,768	19,201	34831	3,21	3,57
	14 - 30	Cg1	-0.141	76,453	17,191	36271	3,04	3,35
	30 - 45,5	Cg2	0.112	76,733	19,221	36004	3,01	3,27
	45,5 - 61,5	Cg3	-0.045	8,150	2,490	3481.5	3,17	3,41
	61,5 - 91,5	Cg4	-0.090	76,234	22,518	34429	3,11	3,32
	91,5 - 118	Cg5	-0.049	83,225	20,218	39013	2,85	3,05
	118 - 141,5	Cg6	0.114	62,287	16,438	31313	3,17	3,42
	141,5 - 169,5	Cg7	0.055	65,722	14,997	29820	3,21	3,45

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DA ESTAÇÃO ECOLÓGICA DO TRIPUÍ E SEU ENTORNO, OURO PRETO, MG

Cruz, L.V.[1]; Nalini, Jr. H.A.[1]; Mages, M.[2]; Friese, K.[2] & Tedeschi, L.R.[1]

[1]Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto (MG). cruzlv@degeo.ufop.br; nalini@degeo.ufop.br; leonardotedeschi@bol.com.br; [2]Department for Inland Water Research Magdeburg, Centre for Environmental Research Leipzig-Halle, Germany. mages@gm.ufz.de, friese@gm.ufz.de

ABSTRACT

The Tripuí basin was affected in the past by gold and cinnabar exploration and also by subsistence agriculture. At the present, the region is an important environmental park of the Ouro Preto city. The aim of this work is to estimate the sediment contamination by heavy metal and identify potential sources. Stream sediment geochemistry of Tripuí Basin showed that the heavy metals occur in concentrations that can suggest some contamination danger. According to Contamination's Factor it was observed that the sediments show some contamination risk essentially for Pb, Zn, Cu e Hg. Geoacumulation's Index permits to classify the sediments as not polluted to moderately polluted for several metals.

INTRODUÇÃO

A micro-bacia do córrego Tripuí é uma das nascentes do ribeirão do Carmo, que é uma das bacias da cabeceira do rio Doce. A área de estudo compreende os córregos Botafogo e Tripuí, incluindo suas nascentes, até antes da confluência com o córrego Marzagão.

A Estação Ecológica do Tripuí (E.E.T.), que ocupa boa parte desta micro-bacia, e a região das nascentes, a montante, correspondem às áreas melhor preservadas da ação antrópica direta no entorno da cidade de Ouro Preto, embora no passado esta área tenha sido usada para garimpo de ouro, para explotação e refino de cinábrio (HgS) e para agricultura.

Este trabalho visou avaliar a ocorrência e distribuição de metais pesados na E.E.T. e seus arredores, considerando a presença natural de depósitos de mercúrio e outros metais e, também, a presença humana.

CONTEXTO GEOLÓGICO, PEDOLÓGICO E LITOGEOQUÍMICO

Na região do Tripuí foram encontradas as primeiras pepitas de ouro na região da antiga Vila Rica, marcando o início da exploração aurífera na região (Eschwege, 1833). Posteriormente, foi identificado o mineral cinábrio (HgS, sulfeto de mercúrio) que foi explotado e processado no próprio local. Durante as pesquisas outras ocorrências minerais foram descobertas, dentre elas alguns minerais que contêm antimônio (Sb) tais como lewisita, derbylita e tripuíta (Hussak, 1905).

Geologicamente, a região do Tripuí localiza-se numa porção da megaestrutura Sinclinal Dom Bosco (Dorr, 1969), onde afloram rochas supracrustais (idade proterozóica) correlacionadas aos grupos Itabira (formações ferríferas e mármores), Piracicaba (xistos, quartzitos, filitos e mármores) e Sabará (xistos, filitos, quartzitos e metadiamictitos) (Dorr, 1969; Endo *et al.*, 1992; Gomes Jr., 2001), localmente, intrudidas por diques de rochas máficas.

Os solos são representados por latossolos, litossolos e coberturas aluvionares e coluvionares (Fernandes *et al.*, 1991). Ocorre também um produto de alteração de rochas carbonáticas, conhecido por "borra de café" ou "borra manganesífera".

A análise química (via ICP-OES e ICP-MS) dos diferentes tipos de rochas que afloram na região e seu entorno, indicou fontes naturais dos principais metais, disponibilizados para o ambiente (sedimentos, água e biota) a partir do intemperismo. A "borra manganesífera", no caso dos elementos Mn, As, Mo, Pb, Sr, Ti, Cd, Co, Hg, Ni, Y, Zn e Zr, e os mármores, no caso do As, são as principais fontes naturais de metais pesados e outros elementos-traço do local (Cruz, 2002).

METODOLOGIA

Entre 31/08 e 11/09/2000 foram coletadas 24 amostras de sedimento de fundo utilizando-se uma pá plástica e sacos plásticos para o acondicionamento do material coletado. No laboratório, após secagem a temperatura ambiente, as amostras foram peneiradas, obtendo-se várias frações granulométricas, dentre elas as frações <2mm e <0,063mm (silte e argila).

A partir da fração <0,063mm efetuaram-se as seguintes análises: determinação mineralógica por difração de raios-X; determinação de metais por Espectrometria de Emissão Atômica via Plasma (ICP), sendo As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Rb, Ti, V, Y e Zr por ICP-MS e Zn por ICP-OES; Hg por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) com geração de vapor frio; e carbono orgânico total (COT) e carbono total (CT) por analisador de carbono.

RESULTADOS

Os sedimentos da área estudada apresentaram, principalmente, quartzo, magnetita, goethita, hematita, moscovita e caulinita, além de minerais raros, anteriormente descritos, como cinábrio, lewisita, tripuita e paligorsquita.

As análises de carbono mostraram que as concentrações são quase que exclusivamente oriundas do carbono orgânico total (COT), sendo o carbono inorgânico praticamente desprezível. Além disso, os metais pesados apresentam uma relativa tendência de correlação positiva com o COT para a maioria dos locais, indicando que eles são adsorvidos pela matéria orgânica.

Durante a análise química dos metais pesados (As, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn) e dos parâmetros COT e CT, observou-se uma tendência de maior concentração nos sedimentos mais finos (<0,063mm), sendo esta fração, então, usada para a interpretação geoquímica.

Todos os metais analisados foram detectados em concentrações significativas (Tabela 1). Assim, na tentativa de avaliar uma possível contaminação dos sedimentos, principalmente, pelos metais pesados, foram utilizados dois índices de avaliação de contaminação: o Fator de Contaminação (FC) (Tomlison *et al.*, 1980 In: Laybauer, 1995) e o Índice de Geoacumulação (Igeo) (Förstner & Muller, 1981). Em função da falta de valores de referência (*background*) regionais e locais, os valores de referência escolhidos para a área foram obtidos a partir das médias das concentrações de cada um dos metais pesados por representar melhor a variabilidade litológica local.

Os FC's calculados para cada metal pesado mostraram valores abaixo ou iguais ao valor de referência adotado para a maioria dos pontos. Os fatores com valores elevados ficaram, em média, entre 1,1 e 1,5, e ocorrem a jusante da área, uma região de planície e também de maior ocupação antrópica. De acordo com este índice, os metais Pb, Zn, Cu e Hg, representam os maiores riscos de contaminação para os sedimentos, seguidos em menor proporção de Mo, As, Co, Cr e V.

Os Igeo's calculados para os metais pesados apresentaram valores baixos, possibilitando classificar os sedimentos da região estudada, de uma maneira geral, como não poluídos (classe 0) para uma parte dos metais Cd, Mo (6 locais), Sb (2 locais) e Hg (19 locais); não poluídos a moderadamente poluídos (classe 1) para a maioria dos metais As, Co, Cr, Ni, Pb, Zn, V, Mo (18 locais), Sb (22 locais) e Hg (2 locais); e, moderadamente poluído para o Hg (3 locais).

CONCLUSÕES

Durante este trabalho realizou-se análises químicas em amostras de sedimentos na tentativa de caracterizar algumas fontes de metais e avaliar a situação geoquímica ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e adjacências.

O estudo mineralógico dos sedimentos mostrou uma assembléia mineralógica bastante variada, demonstrando a grande variedade litológica da área.

A distribuição dos metais pesados nos sedimentos apresentou uma tendência de acúmulação na fração silte e argila (< 0,063mm). Além disso, observa-se, também, uma correlação positiva entre diversos metais pesados e o COT, indicando processos de adsorção com a matéria orgânica.

Os metais Pb, Zn, Cu e Hg e em proporção bem menor Mo, As, Co, Cr e V, apresentam algum risco de contaminação para os sedimentos, pois originam FC's acima das concentrações dos valores de referência, enquanto que o Igeo, mostrou que os sedimentos, de uma maneira geral, são classificados como não poluídos a moderadamente poluídos (Igeo classe I) para a maioria dos metais.

A antiga mina de cinábrio não contribui com quantidades significativas de mercúrio, embora contribua com outros metais. Observa-se que as principais fontes de metais são de origem geogênica, principalmente a "borra manganesífera".

AGRADECIMENTOS

Aos projetos CNPq/DLR e CRA 952/01-FAPEMIG, ao Department for Inland Water Research Magdeburg - Centre for Environmental Research Leipzig-Halle, ao Laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Geologia da UFOP e à CAPES pela bolsa de mestrado da primeira autora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRUZ, L.V. 2002. *Avaliação Geoquímica Ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e Adjacências, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG.* Ouro Preto, UFOP/Departamento de Geologia, 147p. Dissertação de mestrado.

DORR, J.V.N. 1969. *Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil.* U.S.Geological Survey Profess. Paper. 641(A):110p.

ENDO, I.; ROSIÈRE, C.A. & CHEMALE Jr., F. 1992. Roteiro de excursão geológica no Quadrilátero Ferrífero e regiões adjacentes. *Rev. Escola de Minas*, 45(1/2):1-69.

ESCHWEGE, W.L. 1833/1979. Pluto Brasiliensis. v. 58. Itatiaia, v. 1, 222p. (Coleção Reconquista do Brasil).

FERNANDES, S.M.; FONSECA, M.A.; FONSECA, V.V. & DAMI, J.D. 1991. Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, MG - Geologia e Geomorfologia da área. *Rev. Soc. Natur.*, 5/6:43-52.

FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. 1981. Concentrations of heavy metal and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact. *Geojournal*, 5:417-432.

GOMES Jr, A.A.S. 2001. *Compartimentação estrutural de um segmento do Sinclinal de Dom Bosco, Saramenha – Tripuí, Ouro Preto-MG.* Universidade Federal de Ouro Preto, Trabalho Geológico, Departamento de Geologia, 88p.

HUSSAK, E. 1905. Notícia sobre os novos minerais Lewisita e Derbylita de Tripuhy e minas Zirkelita de Jacupiranga, SP. *Anais da Escola de Minas de OuroPreto*, 7:115-129.

LAYBAUER, L. 1995. *Análise de transferência de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas de Camaquã, RS.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pós-graduação em Geociências, 146p. Dissertação de mestrado.

Tabela 1. Resultados máximos, mínimos, médios e desvios-padrão dos parâmetros analisados em amostras de sedimentos (< 0,063mm) da região do Tripuí.

Parâmetros	Metais Pesados (mg/kg)												Outros Metais Traços (mg/kg)						Carbono (g/kg)	
	Sb	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Hg	Mo	Ni	V	Zn	Ba	Sr	Y	Rb	Ti	Zr	CT	COT
Máx.	19,4	35	0,24	107	85	123	125	3,34	2,2	100	115	171	265	10,6	13,2	16	3170	502	141,4	137,4
Mín.	0,29	1,5	0,05	9,3	9	20	30	0,15	0,45	21	28	14	45	1,7	3,6	2	543	3,1	2,18	2,12
Média	2,9	12,4	0,1	18,6	31,1	49,9	74,3	0,8	1,1	43,8	68,4	56,9	103	4	7,4	6	2193	35,3	11,5	11
Desvio Padrão	3,5	7,5	0,1	20,5	20,6	26	24,6	0,8	0,4	22,3	24,5	34,4	52	2,1	2	3,6	475	97,4	27,3	26,6

ASPECTOS GRANULOMÉTRICOS, MINERALÓGICOS E QUÍMICOS DE AREIAS DE PRAIA (BARRA EM PONTAL) DO RIO ACRE E SUA RELAÇÃO COM A FERTILIDADE

Viana, E.C.A.[1,3]; Costa, M.L.[1,2]; Oliveira, M.S.[1,4]; Costa, A.M.[1,4] & Angélica, R.S.[1]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA). erica@ufpa.br; [2]Pesquisador-Bolsista do CNPq. mlc@ufpa.br; [3] Bolsista de Mestrado (CAPES); [4]Bolsista de IC/CNPq

ABSTRACT

The Acre river is a tributary of Purus river and its main course cross cut the State of Acre. During the dry season the Acre river forms several beaches (point bars) which are cultivated for the beans *(Vigna unguiculata (L) Walp)*, maize *(Zea- Mays)* and watermelon *(Citrullus Lanatus)* by the riverine inhabitants. The sediments are dominated by silt fraction, with unimodal grain distribution. The mineral grains are angulous to sub-angulous and constituted mainly of quartz, followed by smectite, illite, kaolinite and feldspars. The average chemicall composition presents high values of SiO_2, followed by Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO and MgO, compatible with identified mineralogy. The analyses of fertility showed that these sediments are equivalents to eutrophic cambisols. Aditionally these data indicated that the sediments are appropriate for agriculture purpose.

INTRODUÇÃO

O estado do Acre está localizado na porção sudoeste da região Amazônica, ocupando 3,16% da sua área (Figura 1). É atravessado por dois sistemas de drenagem: os rios Juruá e Purus. Durante a estiagem, várias praias (barras em pontal) são formadas nas concavidades dos meandros e também ao longo de estirões. Um exemplo disto é dado pelo rio Acre, afluente do rio Purus e que tem grande importância histórica para a região. O rio Acre é navegável regularmente rio acima até a cidade de Porto Acre e, na época das cheias, é navegável até Rio Branco, outrora até Xapuri. A população ribeirinha do rio Acre é de cerca de 17.000 habitantes (SEHA, 2000).

Em suas margens, como ocorrem com os principais rios daquele estado, as praias são utilizadas intensamente para agricultura de subsistência de pequeno ciclo (feijão (*Vigna unguiculata (L) Walp)*, milho (*Zea mays)* e melancia (*Citrullus lanatus)* (Figura 2). Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de entender esta fertilidade.

GEOLOGIA REGIONAL

A geologia do estado do Acre está representada pela Formação Solimões, que ocupa mais de 80% de sua extensão territorial (SEHA, 2000). É formada principalmente por argilitos com matéria orgânica carbonizada (Radambrasil, 1976), nesses sedimentos ocorrem ainda pirita e vários fragmentos fósseis de vertebrados e invertebrados. Restritamente encontram-se siltitos, calcários argilosos, arenitos ferruginizados e conglomerados polimíticos (Radambrasil, 1976). A formação Solimões foi depositada durante a orogenia "Quechua" que formou a cordilheira andina. Sua litofácies sugere mega leques aluviais formando nesses ambientes grandes lagos e pântanos e ocorrência de uma fauna rica em vertebrados (Latrubesse *et. al.* 1994; Bergqvist *et. al.* 1998). De acordo com esses autores, a idade dos sedimentos pode ser correlacionada à da fauna mamífera Juayquerience-montehermnosense do Mioceno superior-Plioceno. Sobre a Formação Solimões está sendo depositada sedimentação holocênica. Ao longo do contato erosivo entre as duas unidades, depositaram-se fragmentos de ossos fósseis, formando o conglomerado basal (Costa, 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas e analisadas 10 amostras de areias de praias do rio Acre desde Assis Brasil até Porto Acre, representando ao momento da amostragem, o substrato de cultivares como feijão (*Vigna unguiculata (L) Walp)*, milho (*Zea Mays)* e melancia (*Citrullus Lanatus)*, onde foram feitas:

- Análises granulométricas e morfologia dos grãos;
- Separação de minerais pesados com bromofórmio;
- Difração de raios-x em amostra total, na fração argila e em minerais pesados;
- Identificação e descrição de minerais pesados em lâmina delgada;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de minerais pesados;
- Análise química em amostra total: SiO_2 e PF por gravimetria, Al_2O_3 por complexiometria (EDTA), Fe_{total}, TiO_2 e P_2O_5 por colorimetria e K_2O, NaO, Cao, MgO, MnO, Pb, Cu, Co, Ni, e Zn por espectrometria de absorção atômica.
- Análise de fertilidade.

RESULTADOS

Freqüência e Morfologia dos Grãos

Os sedimentos analisados são finos, variando de areia fina a silte e mostram uma distribuição unimodal (Figura 3). Os grãos variam de angulosos a subangulosos e são subesféricos.

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

Os sedimentos de praias do rio Acre são constituídos em ordem decrescente de abundância de quartzo, feldspatos, esmectitas, illitas e caulinitas (Figura 4). Pirita, muscovita e biotita são os minerais acessórios.

Dentre os minerais pesados opacos, os principais representantes são a hematita e ilmenita e entre os não-opacos cianita, andalusita, epidoto, sillimanita, turmalina, granada e rutilo (Oliveira *et al.*, 2003).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os sedimentos de praia são compostos principalmente por SiO_2 (~ 81.64%), além de Al_2O_3 (~6.85%), Fe_2O_3 (~2.11%), K_2O (~1.02%), NaO (~0.43%), Cao (~0.28%) e MgO (~0.4%) (Tabela 1). O alto teor de SiO_2 corresponde à abundância de quartzo que aliado aos teores de Al_2O_3, relativamente elevados para sedimentos praianos, correspondem à esmectita e caulinita. Os valores de MgO referem-se à presença de esmectitas e biotitas, enquanto K_2O, NaO, CaO aos feldspatos e illita. Os teores de P_2O_5 e MnO estão abaixo dos níveis crustais. Estes dados são compatíveis àqueles encontrados por Costa *et al.* (2003) em outros sedimentos de praias de rios do Acre.

FERTILIDADE

As análises de fertilidade apresentadas na tabela 2, quando são transformadas nos índices de Silva (1991), mostram que os sedimentos praianos se equivalem a cambissolos eutróficos.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O rio Acre, assim como os principais rios que cortam o Estado do Acre, formam durante a estiagem muitas praias (barras em pontal), que são utilizadas para agricultura de subsistência de pequeno ciclo. Os ribeirinhos cultivam principalmente feijão

(*Vigna unguiculata (L) Walp*), milho (*Zea- mays*) e melancia (*Citrullus Lanatus*). Essas praias, onde predomina a granulometria síltica, mostram composição química compatível com a assembléia mineralógica identificada. Esta assembléia indica uma evolução imatura e sua área-fonte localizada próxima aos Andes onde prevalece um clima temperado.

As análises de fertilidade confirmam o caráter fértil dessas praias mesmo sem matéria orgânica. Esta fertilidade resulta de um conjunto de fatores associados, tais como a presença de argilo-minerais 2:1, que fornecem macronutrientes e micronutrientes para as plantas, o baixo teor de Al disponível (~0,1Cmol$_c$/Kg) e a textura fina desses sedimentos que facilita a penetração das raízes das plantas, auxiliando-as na fixação e na busca de nutrientes.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro (Projeto Selenmeras- Proc. 476.874-1), bem como ao FUNTAC- Acre pelo apoio logístico e ao Museu Paraense Emílio Goeldi pelo apoio analítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERGQVIST, L.P.; RIBEIRO, A. M. & BOCQUENTIN- VILLANUEVA, J. 1998. Primatas, roedores e litoternas do Mio- plioceno da Amazônia Sul-Ocidental (Formação Solimões, Bacia do Acre), Brasil. *Geol. Colomb.*, 23: 19-29.

COSTA, M.L. 2002. Mineralização de fragmentos de tecidos ósseos fósseis de sedimentos da bacia do Acre. *Contribuições à geologia da Amazônia*. SBG, 3:301-318.

COSTA, M.L.; VIANA, E.C.A.; MARTINS, M.M.; REGO, J.A.; ANGÉLICA, R.S. & MIRANDA, M.C. 2003. Point bar sediments (sand beaches) from the State of Acre and their use for subsistence agriculture: grain size, mineralogical and chemical parameters. *Latinamerican Congress of Sedimentology*, 3. Belém-Pará.

EIRAS, J.F.; BECKER, C.R.; SOUZA, E.M.; GONZAGA, F.G.; SILVA, J.G.F.; DANIEL, L.M.F; MATSUDA, N.S. & FEIJÓ, F.J. 1994. Bacia do Solimões. *Bol. Geoc. Petrobrás*, 8(1):17-45.

LATRUBESSE, E.M.; RANCY, A.; RAMONELL, C. & SOUZA FILHO, J.P. 1994. A Formação Solimões; uma formação do Mio-Plioceno da Amazônia sul ocidental. In: *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 4. Anais. Belém, SBG:204-205.

OLIVEIRA, M. S., COSTA, M. L., ALMEIDA, H. D. F, VIANA, E. C. A. 2003. Minerais pesados e prováveis rochas- fonte dos sedimentos praianos do rio Acre. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 9. Belém- Pará. Submetido.

SEHA-Secretaria Executiva de Hidrovias e Aerovias do Estado do Acre. 2000. *Banco de Dados Institucional*. Rio Branco.

SILVA, S.B. 1991. Análise Química de Solos. *FCAP. Informe Didático, 11*. Belém.

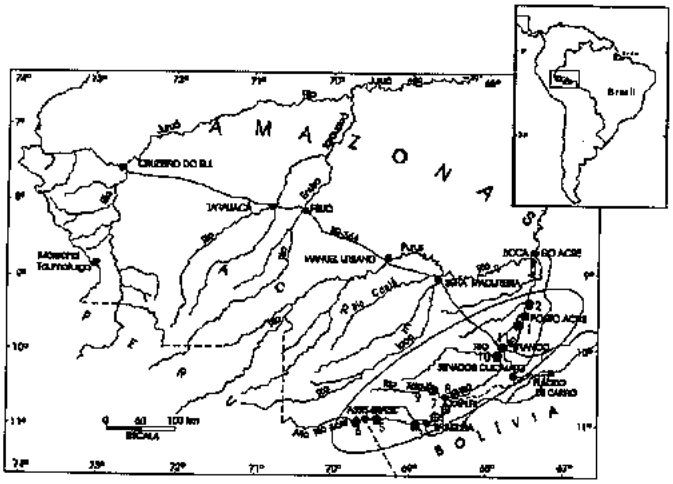


Figura 1. Localização do Estado do Acre e locais de amostragem no rio Acre



Figura 2. Cultivo de feijão em praias (barras em pontal) do rio Acre.

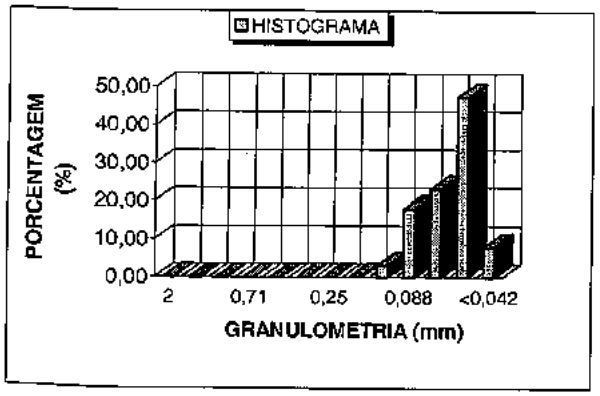


Figura 3. Distribuição unimodal dos sedimentos de praias de Porto Acre no rio Acre.

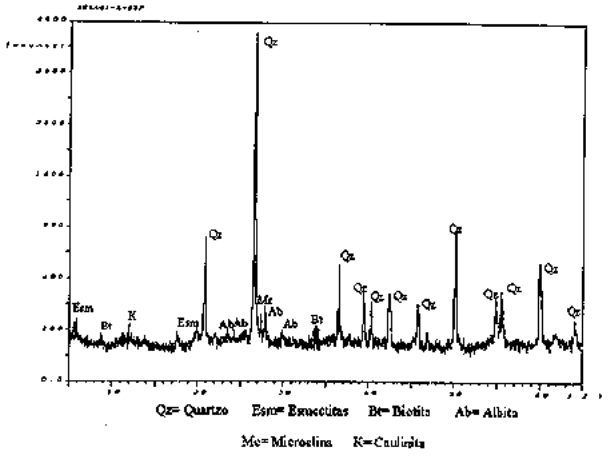


Figura 4. Difratograma de raios-x dos sedimentos de praias do rio Acre mostrando os principais minerais constituintes.

GEOQUÍMICA DE SOLOS NA ÁREA DE IMPLANTAÇÃO DO PÓLO GÁS-SAL, MUNICÍPIO DE MACAU (RN) – APLICAÇÃO MATRIZ DE CORRELAÇÃO

Costa, F.H.S.[1]; Petta, R.A.[2] & Lima, R.F.S.[3]

[1]Mestre em Geociências (UFRN); [2,3]Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geociências (UFRN).
fabianehsc@hotmail.com; petta@geologia.ufrn.br; raquel@geologia.ufrn.br

ABSTRACT

This work complements the article "Definition of Geochemical Standards of Background on the Area of establishment of the Pole Gas-Salt, County of Macau (RN), 2003", and it was realized to facilitate the process of researching background indicators, establishing a mapping of the chemistry overhauls. It is important in this process, detach on each correlation the evidence (facts), witch proves the affirmation. These evidences will be the basis in the elaboration of a pre-diagnostic.

INTRODUÇÃO

O objetivo do estudo correlacional é a determinação da força do relacionamento entre duas observações emparelhadas. Quando duas variáveis são correlacionadas, é possível predizer valores de uma delas com base no conhecimento da outra. Isso leva freqüentemente à conclusão errônea de que uma variável é causa da outra. E isso é particularmente verdadeiro quando a variável causal precede a outra variável no tempo. Entretanto, o fato de haver um relacionamento matemático entre duas variáveis nada nos diz quanto à causa e efeito. Logo, há três explanações possíveis para a obtenção de uma correlação: existe uma relação de causa e efeito; ambas as variáveis se acham correlacionadas com uma terceira; ou a correlação é devida ao acaso (Stevenson, 1981).

A matriz de correlação foi confeccionada a partir dos dados brutos das amostras de solo selecionadas, para poder observar o comportamento correlacional entre os parâmetros analisados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os parâmetros analíticos que entraram no cálculo da matriz de correlação foram selecionados de forma que seus resultados garantissem a representatividade das correlações calculadas. O significado estatístico destes dados foi testado através do teste de coeficiente de correlação r_{crit} (Einax *et al.*, 1997, pg 49) o valor de t é tabelado e foram usados os dados da tabela do Apêndice E do livro Hoshmand (1997), página 418:

$r_{crit} = t_{crit} / \sqrt{(f + t^2_{crit})}$, onde r_{crit} corresponde ao valor da correlação, t_{crit} ao valor tabelado (Hoshmand, 1997) e f é o número de amostras.

$$r_{crit} = 2 / \sqrt{48 + 4} = 0{,}277$$

RESULTADOS

A tabela 1 apresenta os pontos amostrados (coluna 1) e a concentração (ppm) dos elementos analisados nas colunas subseqüentes, a tabela 2 mostra a matriz dos coeficientes de correlação, onde linhas e colunas estão distribuídas com as concentrações dos metais, pH, CTC, M.O. e finos. No teste feito, o valor achado para correlações positivas foi de 0,277, e o valor adotado foi acima de 0,3, isto quer dizer que, o intervalo que vai de 1 a 0,3 é estatisticamente significativo e tem-se uma correlação positiva e o intervalo que vai de -1 a -0,3 é estatisticamente significativo para correlações negativas.

No contexto deste trabalho, a aplicação de matriz de correlação auxilia a observação de afinidades entre os parâmetros, como, por exemplo, no caso do elemento cromo e vanádio (Figura 1). A tabela com os valores de pH, CTC e matéria orgânica estão citadas em Petta, Costa & Lima, 2003.

CONCLUSÕES

A utilização da matriz de correlação em um trabalho de *background* é de suma importância para a validação dos dados, pois calcula a correlação entre todas as variáveis, logo é uma matriz simétrica e na diagonal sempre terá o valor 1, uma vez que se trata da correlação da variável com ela mesma. Pode-se afirmar que a covariância de duas variáveis positivas, ou em outras palavras, a relação entre elas é direta, ou seja, à medida que uma cresce, a outra, também cresce e vice-versa e para valores negativos, indica que duas variáveis se relacionam de forma negativa ou inversa, ou seja, que quando uma cresce a outra diminui e vice-versa.

Com os pontos distribuídos pela matriz, haverá valores positivos e negativos, logo a soma tenderá para zero, e neste caso, afirmaremos que não existe relação linear entre essas variáveis. No final, os setores ou unidades fortemente sinalizados (correlação FORTE) em determinada dimensão fornecerão elementos para a definição e construção de indicadores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, pelo financiamento à pesquisa através do projeto CTPetro 2001, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRN pelo apoio durante a realização do trabalho, e à CAPES pela concessão de bolsa de mestrado à segunda autora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EINAX, J.W.; ZWANZIGER, H.W. & GEISS, S. 1997. *Chemometrics in Environmental Analysis*, 384 p.

HOSHMAND, R.A. 1998. *Statistical Methods for Environmental e Agricultural Science*. 2. ed. Nova York, CRC Press, 439p.

PETTA, R.A.; COSTA, F.H.S. & LIMA, R.F.S. 2003. *Definição de padrões geoquímicos de background na área de implantação do Pólo Gás-Sal, Município de Macau (Rn)*. Dissertação de mestrado.

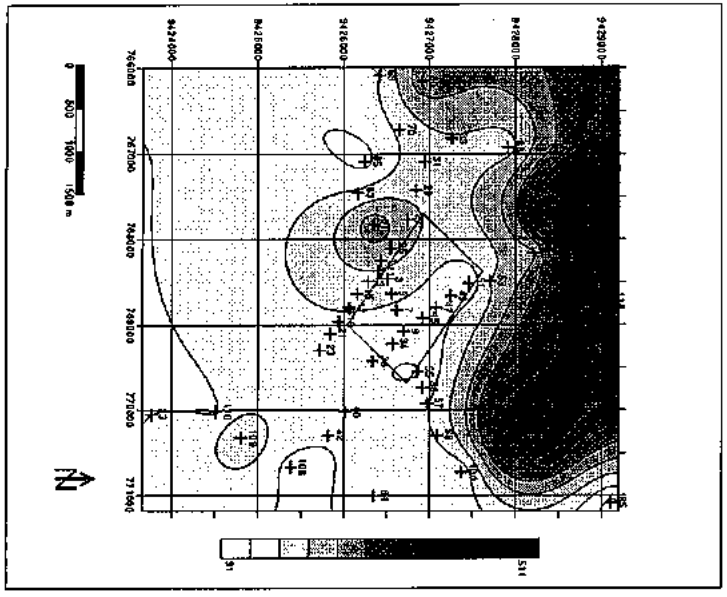
STEVENSON, W.J. 1981. *Estatística Aplicada à Administração*. São Paulo, Harper & Row do Brasil, 495p.

Tabela 1: Concentração de elementos-traço (mg/kg) obtidos nas amostras selecionadas.

Amostra	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
1	7	150	0	11		7	0	44	3	0			36
3	3	0	0	38		33	0	104	5	0			77
5	3	376	0	83		59	2	206	1	1			126
7	0	97	5	28		53	4	99	11	0			75
9	11	154	0	18		27	3	122	6	0			85
11	1	117	2	26		41	2	78	6	0			63
13	23	148	0	52		36	2	99	7	0			72
15	12	74	0	20		16	2	54	3	0			44
17	0	202	0	28		8	2	154	11	0			70
19	3	106	0	9		0	2	31	6	0			24
21	0	11	1	7		0	1	30	9	1			24
23	6	111	0	9		0	3	28	1	0			25
25	7	125	0	11		5	2	42	3	0			37
27	6	198	0	13		19	3	70	2	1			56
29	4	101	0	9		4	3	54	7	0			39
31	0	192	0	0		0	3	0	13	0			0
33	8	175	0	16		4	2	37	4	0			34
34	3	136	0	6		0	1	41	5	0			26
36	9	80	0	20		14	3	77	12	0			44
40	0	115	0	7		0	2	28	7	0			24
42	17	217	0	25		10	3	201	0	0			77
45	16	77	0	11		50	4	49	20	0			37
47	8	51	0	5		0	3	29	8	0			28
49	10	64	0	7		0	3	18	12	0			23
51	11	75		12	66	0	0	18	16	0	2	66	28
53	7	331		9	151	0	0	27	16	5	1	76	31
55	0	48		6	46	0	0	1	13	1	1	31	15
56	3	29	0	3		0	1	5	1	0			10
57	11	97		9	96	0	0	22	15	0	2	50	27
59	12	72	0	4		0	2	9	3	0			15
61	4	315		18	236	0	0	5	13	0	0	114	46
63	4	522		11	109	0	0	18	18	1	3	66	30
65	8	617		4	34	0	0	1	19	0	0	33	18
68	12	48		16	100	0	0	22	15	0	0	65	29
70	2	226	0	7		0	3	16	7	0			23
80	0	467		21	234	0	0	48	19	0	1	132	40
81	8	380		12	437	5	0	42	27	1	2	177	42
83	5	819		12	50	0	0	15	21	0	1	49	32
84	7	274		0	75	17	0	10	17	0	1	49	22
85	2	517		21	34	0	0	5	23	0	1	35	17
87	6	191		12	253	0	0	26	19	0	0	98	35
88	11	230		10	129	0	0	39	19	0	2	75	38
92	0	486		19	511	10	3	81	23	0	2	265	54
93	6	219		10	187	0	0	39	18	0	0	87	42
100	9	212		8	63	0	0	4	16	0	0	42	19
103	5	191		13	466	3	0	34	18	0	2	185	35
108	5	190		8	31	0	0	0	12	0	2	28	16
109	5	157		0	153	0	0	28	16	0	2	73	27
110	17	668		9	45	0	0	5	20	1	0	37	17
116	8	393		28	462	16	3	59	31	0	3	211	49

Tabela 2. Coeficiente de correlação dos resultados analíticos; n.s. = não significativo.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn	pH	CTC	MO	<0,062
As	1,000																
Ba	n.s.	1,000															
Cd	n.s.	n.s.	1,000														
Co	n.s.	n.s.	n.s.	1,000													
Cr	n.s.	n.s.	n.s.	0,520	1,000												
Cu	n.s.	n.s.	0,463	0,711	0,497	1,000											
Mo	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,641	0,448	1,000										
Ni	n.s.	n.s.	n.s.	0,766	0,817	0,655	0,430	1,000									
Pb	n.s.	0,563	n.s.	n.s.	0,577	n.s.	-0,379	-0,346	1,000								
Sb	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	1,000							
Se	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,369	0,349	0,406	0,433	0,326	n.s.	1,000						
V	n.s.	n.s.	n.s.	0,586	0,977	0,527	0,734	0,871	0,592	n.s.	0,393	1,000					
Zn	n.s.	n.s.	n.s.	0,858	0,820	0,760	0,313	0,919	n.s.	n.s.	n.s.	0,854	1,000				
pH	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0,362	n.s.	n.s.	1,000			
CTC	n.s.	n.s.	n.s.	0,440	0,385	n.s.	n.s.	0,712	n.s.	n.s.	n.s.	0,405	0,582	n.s.	1,000		
MO	-0,323	n.s.	n.s.	n.s.	0,544	0,382	0,423	0,559	n.s.	n.s.	n.s.	0,600	0,509	n.s.	0,624	1,000	
<0,062	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,392	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	1,000



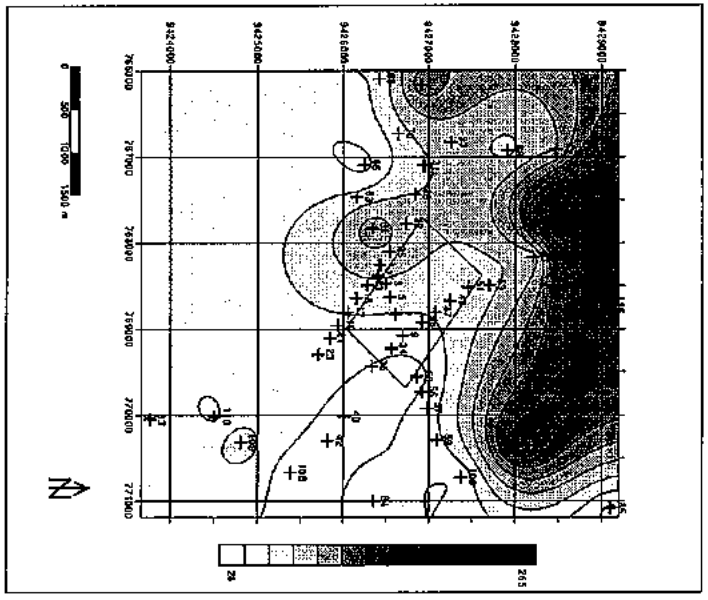


Figura 1. Mapa de isoteores de vanádio (a) e cromo (b).

ANÁLISE ELEMENTAR POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA EM PERFIS SEDIMENTARES DA ILHA GRANDE

Wasserman, J.C.[1]; Figueiredo, A.M.G.[2] & Silva, A.L.F.[3]

[1]Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Instituto de Geociências (UFF). Niterói-RJ. geowass@vm.uff.br; [2]Laboratório de Análise por Ativação (IPEN-CNEN/SP). São Paulo-SP. grafigue@curiango.ipen.br; [3]Departamento de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ

ABSTRACT

Two cores of about 25 cm were collected in a remote environment (Reserva Biológica da Praia do Sul), one in a swamp with no marine influence and the other in a mangrove submitted to marine effects. The elements La, Ce, Nd, Th, Hf, Ba, Sm, Eu, Tb, Cr, Cs, Sc, Yb, Lu, U, Rb, Fe, Zn, Ta, Co, As e Sb were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA). The results obtained indicate that only Zn levels are influenced by the contaminated water from Sepetiba bay. The other elements show that the sediments have a recent and small atmospheric anthropic influence (last 40 years) and a strong effect of the years when the soils of the region were very degraded, resulting in an intense lixiviation. Continental and atmospheric influence seems to be dominant in mangrove sediments.

INTRODUÇÃO

A partir do estudo de perfis sedimentares, é possível derivar informações sobre o histórico da contaminação do sistema (Livingstone and Boykin, 1962). Esta técnica tem mostrado ser uma excelente ferramenta para estabelecer efeitos dos processos antrópicos e naturais nos ambientes deposicionais (Wasserman *et al.*, 2001). O estudo de testemunhos em ambientes remotos tem sido especificamente útil para se determinar a história da poluição atmosférica por metais (Silva-Filho *et al.*, 1998).

O presente trabalho tem o objetivo de identificar entradas atmosféricas e históricas de elementos analisados por ativação neutrônica instrumental (INAA) e relacionar as concentrações destes metais, com o histórico da ocupação humana na Reserva Biológica Estadual da Praia do Sul. A comparação de um testemunho em brejo (sem influência marinha) com um testemunho em área de manguezal (sob influência marinha), permitirá a determinação dos processos que dominaram historicamente a formação da coluna sedimentar na região.

A Reserva Biológica Estadual da Praia do Sul (RBEPS), próxima às coordenadas 23°10'S e 44°17'W, abriga os manguezais mais expressivos e pouco comprometidos de Angra dos Reis, em suas lagunas do Sul e do Leste. O testemunho 2, de manguezal, foi coletado na laguna do Leste, dentro de um manguezal. O brejo de onde foram amostrados os testemunhos foi estudado por De Paula *et al.* (1993) que mediram vários parâmetros relacionados à qualidade da água. Este ambiente foi escolhido em razão de suas características deposicionais e da ausência de fontes diretas de contaminação (considerado remoto). O ambiente é caracterizado por cobertura de Mata Atlântica com idade de aproximadamente 150 anos, tendo sido anteriormente utilizado para agricultura (Oliveira *et al.*, 1994).

MATERIAL E MÉTODOS

Os testemunhos T1 e T2 foram coletados e fatiados no próprio local de coleta, evitando ao máximo o contato com o ar. As amostras foram imediatamente refrigeradas e trazidas para o laboratório onde foram secas em estufa a 40°C até peso constante. 100 mg das amostras secas e homogeneizadas e padrões foram inseridos em recipientes de alumínio e irradiados no reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10^{13} n cm^{-2} s^{-1}, por 16 horas. As medidas da radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama consistindo de um detector de Ge hiperpuro modelo GMX2020 (CANBERRA), ligado a uma placa multicanal 8192 CANBERRA S-100 em um microcomputador. A resolução do sistema foi de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co. Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias após a irradiação e a segunda após cerca de 15 dias. Os espectros de raios gama foram processados por meio do programa VISPECT, que localiza os picos e calcula suas áreas e energias. Os elementos analisados são La, Ce, Nd, Th, Hf, Ba, Sm, Eu, Tb, Cr, Cs, Sc, Yb, Lu, U, Rb, Fe, Zn, Ta, Co, As e Sb. Todos os procedimentos de QA/QC foram realizados para garantir a qualidade e confiabilidade das medidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de concentração de elementos ao longo dos perfis estão apresentados nas figuras 1 (testemunho 1) e 2 (testemunho 2). A maior parte dos perfis do testemunho 1 apresenta um comportamento semelhante, representado por uma rápida queda nos três primeiros centímetros, seguida de um aumento constante com o aumento da profundidade. Este comportamento é particularmente notável para o ferro e zinco, indicando que os três primeiros centímetros correspondem a aportes antrópicos atmosféricos relativos ao período industrial na região (iniciado nos anos 60 (Wasserman *et al.*, 2001). O aumento nas concentrações com o aumento de profundidade está provavelmente relacionado ao padrão de ocupação da área, constituída de grandes fazendas de café (Oliveira *et al.*, 1994). Após o colapso das grandes fazendas, a lenta retomada da vegetação provoca a queda nas concentrações de metais. Constituem exceção a este

comportamento o cobalto e o arsênio que, embora apresentem um aumento na superfície (provavelmente antrópico e atmosférico), não indicam aumento com a profundidade. O antimônio também apresentou comportamento anômalo devido a uma amostra (3 cm) que apresenta concentrações extremamente elevadas.

No testemunho 2 (Figura 2), que foi coletado em área de manguezal, já sujeita à influência da maré, observa-se que, para a maioria dos elementos, também ocorre aumento das concentrações com a profundidade. O zinco constitui uma exceção, que apresenta um pequeno incremento próximo à superfície (provavelmente antrópico), mas sem incremento significativo com a profundidade.

CONCLUSÕES

Ambos os perfis parecem ser fortemente influenciados por processos históricos ocorridos na bacia de drenagem do brejo e da laguna, que imprimiram nos perfis um pequeno aumento na superfície, relacionado aos aportes atmosféricos dos últimos 40 anos e também um aumento constante com a profundidade, relacionado ao tipo de uso do solo na bacia de drenagem da área

É interessante notar que embora os testemunhos tenham sido coletados de ambientes distintos, as influências continental e atmosférica dominam sobre a influência marinha, que só pode ser sentida no perfil do zinco (Figura 2).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DE PAULA, F.C.F.; CARVALHO C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; BARROSO, L.V.; OLIVEIRA R.R. & REZENDE, C. E. 1993. Pesquisa geoquímica orientativa na Bacia do Rio Capivari, Ilha Grande, RJ. *Simpósio de Ecossistemas da Costa Brasileiros*, 3:383-385.

LIVINGSTONE, D.A. & BOYKIN, J.C. 1962. Vertical distribution of phosphorus in Linsley pond mud. *Limnol. Ocean.*, 7:57-63.

OLIVEIRA, R.R.; LIMA, D.F.; SAMPAIO, P.D.; SILVA, R.F. & TOFFOLI, D.D.G. 1994. Roça Caiçara: um sistema "primitivo" auto-sustentável. *Ciência Hoje*, 18(104):44-51.

SILVA-FILHO, E.V.; WASSERMAN, J.C. & LACERDA, L.D. 1998. History of metal inputs recorded on sediment cores from a remote environment. *Ciênc. Cult.*, 50(5):374-376.

WASSERMAN, J.C.; FIGUEIREDO, A.M.G.; PELLEGATTI, F. & SILVA-FILHO, E.V. 2001. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *J. Geoch. Explor.*, 72(2):129-146.

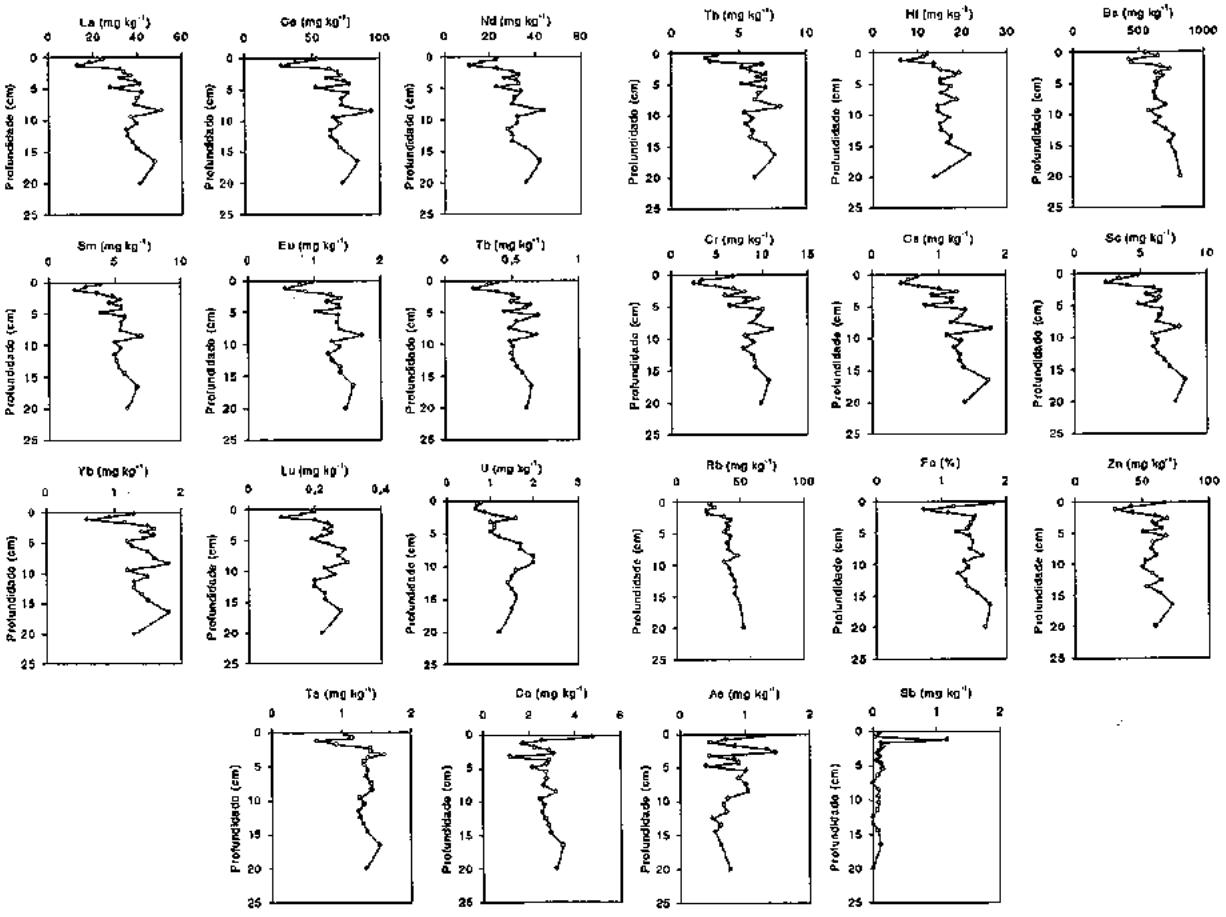


Figura 1. Perfis dos elementos estudados no testemunho 1.

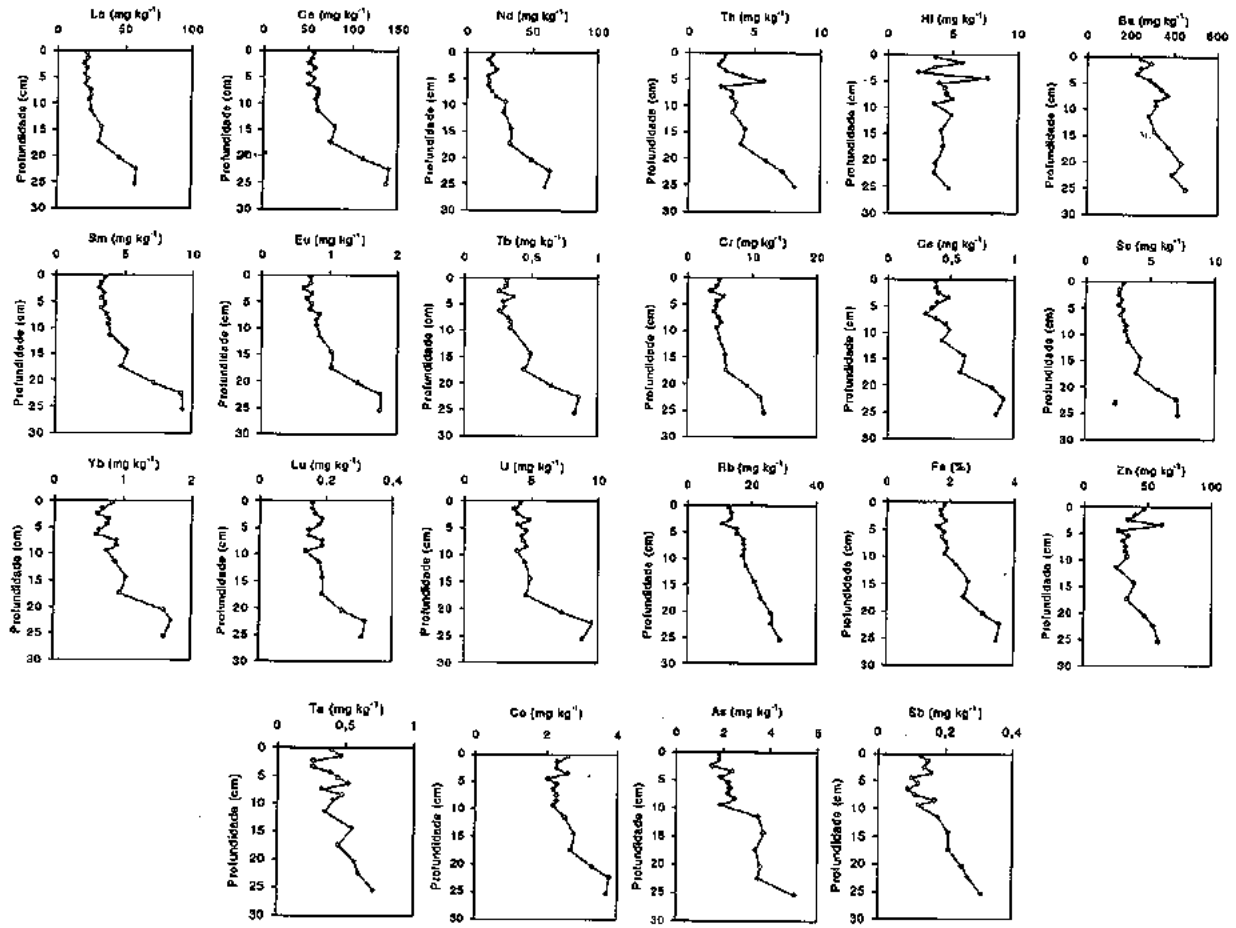


Figura 2. Perfis dos elementos estudados no testemunho 2.

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção III
Geoquímica das Águas

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS LIMNOQUÍMICAS DO COMPARTIMENTO CARAIPÉ, LAGO APÊNDICE AO RESERVATÓRIO DE TUCURUÍ-PA

Moura, E.M.[1] & Ramos, J.F.F.[1]

[1]Departamento de Geoquímica e Petrologia (UFPA). elyanamoura@bol.com.br; jramos@ufpa.br

ABSTRACT

Damming of rivers for lakes impondments transforms lotic environments in lentic with the change of ecosystems. By this reason it is important to understand the ecological functions of rivers, lakes and reservoirs for the lowering of impacts through the management. The Caraipé is a appendix lake to the Principal Lake of the hydroelectric plant Tucuruí. It was formed on a drainage at northwest, near the dam. This study is an attempt to characterize the limnochemistry of the Caraipé Compartment. Two sample points were selected and the parameters pH, free CO_2, total Fe, ammonia, phosphate and reactive silica were determined.

INTRODUÇÃO

A Usina Hidrelétrica de Tucuruí está situada no rio Tocantins, no estado do Pará, Brasil. O reservatório da UHE de Tucuruí representa um imenso lago artificial que se formou como conseqüência do represamento do Rio Tocantins próximo a cidade de Tucuruí. Seu enchimento iniciou-se em março de 1985 e terminou em setembro de 1994 (Eletronorte & Engevix – Themag, 1988).

O estudo foi realizado para o compartimento Caraipé ocupa a maior parte da bacia do rio Caraipé, e consiste em um lago com uma estreita saída das águas em fluxo lento. As drenagens que o alimentam são pequenas, logo o movimento das águas é muito lento, o que faz com que o corpo d'água se apresente estratificado o ano inteiro.

Neste estudo, foram analisadas duas estações (estação C1 e estação C2), que foram escolhidas por representarem bem as características do Caraipé como um todo. A estação C1 localiza-se mais próximo do corpo central do reservatório, por este motivo pode sofrer influência deste. A estação C2 localiza-se próximo à margem do lago.

As amostragens na estação C1 foram realizadas nos meses de março, junho, setembro e dezembro, no período de 1985 a 2001, apresentando profundidade média ao longo dos anos de 25,22 metros. Na estação C2 as análises foram realizadas nos meses de fevereiro, maio, agosto e novembro, no período de 1995 a 2001, apresentando profundidade média de 14,56 metros.

Foram analisados os seguintes parâmetros: temperatura, pH, CO^2, ferro total (Fe Total), amônia, fosfato, e sílica dissolvida.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Temperatura

Na estação C1 as maiores temperaturas foram registradas geralmente nos meses de setembro e dezembro, correspondentes a estiagem. Na estação C2 os resultados foram semelhantes à estação C1, com as maiores concentrações registradas agosto e novembro, também correspondentes ao período de estiagem. Nas duas estações estudadas observou-se uma diminuição dos valores de temperatura com o aumento da profundidade. Em escala horizontal, da estação C2 para a estação C1, há uma pequena diminuição dos valores de temperatura, o que provavelmente ocorre em função da estação C2 ter uma profundidade menor que C1.

pH

Na estação C1 as maiores concentrações de pH foram registradas geralmente no mês dezembro, correspondente ao período de estiagem. Os mais altos valores de pH no período de estiagem devem-se a diminuição do volume das águas, em conseqüência da menor precipitação pluviométrica na bacia, que aumenta a concentração de substâncias ionizadas dissolvidas. Após o represamento os valores de pH aumentaram progressivamente no decorrer dos anos (1985 a 2001).

Na estação C2 os resultados foram semelhantes a estação C1, com as maiores concentrações registradas geralmente no mês de novembro (estiagem). Nesta estação, tanto em superfície, como em profundidade média observa-se uma diminuição nos valores de pH de 1996 a 1999, em relação aos outros anos.

Nas duas estações estudadas os valores de pH diminuíram com o aumento da profundidade. De C1 para C2 praticamente não houve variação horizontal nos valores de pH.

CO_2 Livre

Na estação C1 os menores valores de CO_2 livre foram registrados no período de estiagem (dezembro). O que pode ser explicado pelo fato de que na estiagem há uma diminuição na quantidade de matéria orgânica que chega ao reservatório, causando assim uma diminuição das taxas de CO_2. Para o intervalo de 1985 a 1994, os valores registrados em amostras de profundidades médias, sofreram um aumento nos anos de 1991, 1992 e 1993, em relação aos outros anos. De 1995 a 2001, os valores mostraram-se relativamente estáveis, não apresentando tendência ao aumento ou diminuição dos valores, com o decorrer dos anos.

Na estação C2, os resultados foram novamente semelhantes à estação C1, com as maiores concentrações registradas geralmente nos mês de novembro, havendo uma relativa estabilização dos valores com o decorrer dos anos, que não demonstram tendência nem ao aumento, nem a diminuição.

É possível observar, nas duas estações de estudo, que os valores de CO_2 tendem a aumentar com o a profundidade. De C1 para C2 praticamente não houve variação horizontal nos valores de CO_2.

Ferro Total

No compartimento Caraipé, a constante estratificação mantém baixas concentrações de ferro nas águas superficiais e de profundidades médias, e concentrações um pouco mais altas nas águas anóxicas do fundo.

Na estação C1 os menores valores foram registrados geralmente em dezembro (estiagem) devido ao fato das águas nesta época estarem mais paradas. As águas provenientes da bacia do rio Caraipé não devem influenciar sobremodo a concentração desse elemento no compartimento Caraipé. O ferro seria essencialmente proveniente dos solos submersos. De 1985 a 2001 os valores mostraram-se relativamente estáveis, não apresentando tendência ao aumento ou diminuição, com o decorrer dos anos.

Na estação C2, estudada no período de 1995 a 2001, os resultados foram novamente semelhantes à estação C1, com as menores concentrações registradas geralmente na estiagem. Nesta estação, os valores são bastante estáveis no decorrer dos anos, não demonstrando tendência ao aumento ou diminuição, assim como foi observado no ponto C1 neste intervalo de tempo.

Tanto em C1 quanto em C2 não houve mudanças significativas nas concentrações de Fe total verticalmente. Horizontalmente os valores também sofreram uma pequena diminuição de C1 para C2.

Amônia

No compartimento Caraipé, permanentemente estratificado, o gradiente vertical nas concentrações de amônia mantém-se durante o ano todo.

Na estação C1 os menores valores foram registrados geralmente nos meses de setembro e dezembro (estiagem). A diminuição desse parâmetro durante a estiagem também está relacionada a menor precipitação pluviométrica, e consequentemente a menor lavagem do solo nesta época, já que a chuva carreia a matéria orgânica que será decomposta e produzirá a amônia (principalmente as folhas das árvores). Em C2 os resultados foram novamente semelhantes a estação C1, com as menores concentrações registradas geralmente nos meses de agosto e novembro, (estiagem).

É possível observar, nas duas estações de estudo, e em todo o período estudado, que os valores de amônia aumentam expressivamente no fundo do compartimento. Essas altas concentrações de amônia nas águas anóxicas devem-se, certamente, à liberação desse nutriente a partir dos sedimentos do fundo e da fitomassa afogada. A amônia é liberada pela ação de bactérias anaeróbicas em compostos nitrogenados, encontrando condições de estabilidade e se concentrando na faixa anóxica estagnada em contato com o fundo do reservatório.

Em escala horizontal, de C2 para C1 os valores de amônia praticamente dobram.

Fosfato

Na estação C1 os menores valores foram registrados geralmente no mês de dezembro, que corresponde ao período de estiagem. Os menores valores deste nutriente na estiagem também estão relacionados a diminuição da quantidade de matéria orgânica que chega ao lago por carreamento das chuvas neste período, já que o fósforo é um importante constituinte, assim como o nitrogênio, das folhas das árvores. Os resultados em C2 foram novamente semelhantes a C1, com as menores concentrações registradas geralmente nos mês de novembro (estiagem).

De C1 para C2 os valores não sofreram variação horizontal significativa.

Sílica Reativa

Na estação C1, os maiores valores de sílica reativa foram registrados geralmente na estiagem (setembro e dezembro). O que é justificado pelo fato de que neste período uma quantidade significativa das águas que chegam ao compartimento provém da infiltração nas rochas que são constituídas por sílica. Nesta estação, de 1990 a 1994, a sílica demonstrou uma tendência a diminuição dos valores no decorrer dos anos para todas as profundidades analisadas, e de 1995 a 2001 para as análises feitas em amostras de superfície e de profundidade média, os valores demonstraram uma tendência a aumentar com o decorrer dos anos.

Na estação C2, os resultados foram novamente semelhantes à estação C1, com as maiores concentrações registradas geralmente em novembro (estiagem).

De C1 para C2 os valores quase não sofrem variação horizontal.

CONCLUSÕES

No compartimento Caraipé, permanentemente estratificado, os resultados revelaram duas camadas de água com características bem distintas. A primeira camada, mais superficial, incolor, com baixas concentrações de nutrientes (amônia, fosfato e sílica reativa) e pH neutro. A segunda camada, restrita ao fundo, apresenta coloração amarelada, com concentrações elevadas de nutrientes e CO_2.

Pode-se afirmar, levando-se em consideração os parâmetros analisados, que a camada de água superficial apresenta boa qualidade, enquanto a segunda camada, apresenta qualidade inferior, sendo na maioria dos casos imprópria para consumo. A água de boa qualidade, apesar de muito utilizada pelas populações ribeirinhas, não está necessariamente dentro dos padrões de potabilidade.

Com base na análise dos gráficos verificou-se que no período chuvoso houve um aumento dos valores de CO_2, amônia, fosfato e ferro total. Enquanto no período de estiagem, temperatura, pH e sílica reativa, registraram os maiores valores.

Horizontalmente, os valores da estação C1 no sentido a estação C2, não sofreram modificações significativas em relação aos seguintes parâmetros: pH, CO_2, fosfato, e sílica reativa. Os valores de amônia e ferro diminuíram neste mesmo sentido, enquanto os valores da temperatura aumentaram.

É importante ressaltar que os estudos no reservatório de Tucuruí devem continuar para que haja um monitoramento mais efetivo no que diz respeito as influências de UHE ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUMGARTEN, M.G.Z. & POZZA, S.A. 2001. *Qualidade de águas: descrição de parâmetros químicos referidos na Legislação Ambiental.* Rio Grande, FURG, 166p.

ELETRONORTE & ENGEVIX-THEMAG. 1988. *UHE Tucuruí. Plano de Utilização do reservatório. Programa de qualidade da água.* Relatório interpretativo das variáveis limnológicas (maio /85 a abril/88). Brasília, 44p.

ESTEVES, FA. 1998. *Fundamentos de Limnologia.* 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, FINEP.

EVANGELISTA, R.A.O. 1993. Estudo Limnoquímico do Reservatório da Usina Hidrelétrica Tucuruí. Belém, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. Tese de mestrado.

REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J.G. 1999. *Águas Doces no Brasil, Capital Ecológico, Uso e Conservação.*

SPERLING, M.V. von. 1995. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.* 2.ed.

VARIAÇÃO SAZONAL DA GEOQUÍMICA DE ÁGUA E SEDIMENTOS DE FUNDO EM UM TRECHO DO RIO JUNDIAÍ, CRUZANDO A CIDADE DE MACAÍBA, RN

Guedes, J.A.[1]; Lima, R.F.S.[2] & Souza, L.C.[2]

[1]Mestre em Geociências (UFRN). josiel.guedes@globo.com; [2]Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geociências (UFRN). Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geociências (UFRN). raquel@geologia.ufrn.br; laecio@geologia.ufrn.br

ABSTRACT

This work compares analytical results for 14 chemical elements (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V, Zn), measured in active sediments and water of Jundiaí river, Macaíba city region, Rio Grande do Norte State, Brazil, collected in distinct sampling periods (rainy and dry season). The physico-chemical parameters pH, TDS, DO and conductivity, analyzed in water, are coupled with these results to help the understanding of the hydrogeochemical conditions variations between dry and rainy season.

INTRODUÇÃO

A correlação de dados obtidos para os compartimentos água e sedimentos do canal ativo da drenagem, bem como a comparação destes dados para distintos períodos de amostragem, podem contribuir para a compreensão das condições hidrogeoquímicas que concorrem para o acúmulo ou depleção de um dado elemento químico em uma área específica. O presente trabalho foi realizado em um trecho da micro-bacia do rio Jundiaí, atravessando a cidade de Macaíba, Rio Grande do Norte (Guedes, 2003), objetivando avaliar o grau de contaminação local para Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V, e Zn, através da dosagem destes elementos em água e sedimentos de fundo, bem como alguns parâmetros físico-químicos em água. A micro-bacia hidrográfica do rio Jundiaí apresenta dois conjuntos geológicos: a) os terrenos antigos destacando o embasamento de idade Pré-cambriana (> 2,0 G.A.), denominado Complexo Gnáissico-Migmatítico (Complexos Caicó/São Vicente e Presidente Juscelino); b) Grupo Barreiras, correspondendo ao conjunto sedimentar clástico, este apresenta cor variegada, com variações de argilitos a conglomerados, ocorrendo no litoral, repousando diretamente sobre as rochas cristalinas pré-cambrianas e também sobre os sedimentos clásticos e carbonáticos cretáceos do Grupo Apodi - Bacia Potiguar (Mont'Alverne *et al.*, 1998).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostragens de água (~ 2 L para a análise de metais e ~ 5 L para a dosagem de parâmetros físico-químicos) e sedimentos (~3 Kg) foram realizadas em dois períodos, sendo uma na época de estiagem (Etapa I - fevereiro e março de 2002), e outra em período chuvoso (Etapa II - abril a junho de 2002), tendo sido amostradas 10 estações por etapa. O pH foi medido em campo. As amostras de sedimentos foram secadas, desagregadas e peneiradas, utilizando-se a fração passante em peneira 250 # (63µm) para envio ao laboratório. As análises na fração fina dos sedimentos foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica (ICP-AAS) e Espectrometria de Absorção Atômica - Geração de Vapor (AAS-GV) para o Hg, após ataque químico das

amostras por HNO_3 e HCl. As análises dos elementos em água foram realizadas por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-Plasma) para Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn; Espectrometria de Absorção Atômica - Geração de Hidretos (AAS-GH) para o As e Espectrometria de Absorção Atômica - Geração de Vapor (AAS-GV) para o Hg. Em água, também foram dosados sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido, e condutividade, bem como os mesmos metais analisados em sedimentos de fundo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 1 e 2, sumarizam as médias aritméticas e as variações percentuais entre as etapas de amostragem, realizadas em estações do ano distintas, denominadas de etapas I e II, correspondendo a estiagem e período chuvoso, respectivamente. Não é possível comparar as variações percentuais entre etapas no caso de As e Cd em sedimentos, e As, Co e Cu em água, pois os resultados analíticos encontram-se abaixo do limite de detecção do método utilizado para as análises.

Para os elementos dosados em água, a expectativa de variação percentual negativa entre as duas etapas de amostragem, devida a uma maior diluição em conseqüência do maior volume hídrico no período chuvoso, confirmou-se para os elementos Cd, Cr, Hg, Mn, Ni e Pb. A variação percentual para estes mesmos elementos em sedimentos de fundo segue a tendência de decréscimo para os elementos Hg, Mn, Ni e Pb, além de Co e Cu, sendo positiva e de baixo valor para o Cr (+ 1,67 %).

A variação percentual dos elementos dosados em água apresentou valores positivos para os elementos Al, Ba, Fe, V e Zn, sendo acompanhada por variações percentuais positivas em sedimentos de fundo para os mesmos elementos químicos. Esta variação percentual positiva em água pode ser atribuída à maior carga de sólidos em suspensão, em função do maior volume de água no período chuvoso, resultado confirmado pela mesma tendência positiva para os parâmetros sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade elétrica (CE), encontrados na Tabela 1. Os elementos Al e Fe podem estar associados aos argilominerais da carga suspensa, sugerindo-se que o Ba, V e Zn estejam adsorvidos na superfície do material particulado sendo transportado pelo rio. A variação percentual positiva para Al, Ba, Fe, V e Zn em sedimentos de fundo provavelmente reflete a maior disponibilidade destes elementos químicos no meio aquoso.

A variação percentual negativa do pH entre etapas é considerada pouco significativa (- 0,32%), enquanto que a variação percentual positiva no caso do parâmetro oxigênio dissolvido (OD) está diretamente relacionada à maior vazão e turbulência observada no período de chuvas.

CONCLUSÕES

Os resultados analíticos das amostragens obtidos durante as duas estações chuvosa e seca, mostraram que variações percentuais dos elementos tais como Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Co, Cu Al, Ba, Fe, V e Zn em sedimentos de fundo e água e dos parâmetros físico-químicos de água tais como STD, CE e OD são significativas. Portanto, para tratamento e contrôle/monitoramento químico-analítico de metais em sedimentos ativos e em água, além dos parâmetros físico-químicos em água, devem ser considerados os períodos sazonais de maior e menor precipitações. Os resultados sugerem o comportamento dos metais e variações nos parâmetros físico-químicos são os influenciados diretamente pela vazão, transporte, diluição e turbulência do sistema água – sedimento ativo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Desenvolvimento e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte, e ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRN pelo financiamento à pesquisa, e a CAPES pela concessão de bolsa de mestrado ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUEDES, J.A. 2003. *Diagnóstico geoquímico-ambiental do rio Jundiaí, nas imediações da cidade de Macaíba/RN*. Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte/Centro de Ciências Exatas e da Terra, 133 p. Dissertação de mestrado.

MONT'ALVERNE, A.A.F; JARDIM DE SÁ, E.F; DERZE, G.R; DANTAS, J.S.A. & VENTURA, P.E.D. 1998. *Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Norte*. Natal, DNPM/UFRN/Petrobrás/CRM.

Tabela 1. Sumário comparativo das médias e variação percentual entre etapas de amostragem dos parâmetros físico-químicos analisados em água, em duas etapas de amostragem. Etapa I – estiagem, Etapa II – período chuvoso

Parâmetros físico-químicos			
Parâmetros	Médias		Variação percentual
Etapas	Etapa I	Etapa II	
pH	7,72	7,70	- 0,32
Condutividade Elétrica (µs/cm)	2502,71	3862,54	+ 35,21
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	2419,60	5415,73	+ 55,49
Oxigênio Dissolvido (mg/L O_2)	2,74	3,88	+ 29,47

Tabela 2. Sumário comparativo das médias e variação percentual entre etapas de amostragem dos elementos dosados em água e na fração fina do sedimento ativo do leito da drenagem (< 0.062 mm), em duas etapas de amostragem. Etapa I – estiagem. Etapa II – período chuvoso

Elementos	Sedimento			Água		
	Médias (Etapas)		Variação percentual	Médias (Etapas)		Variação percentual
	I	II		I	II	
Al (%)	1,55	1,61	+3,67	0,59	0,94	+ 37,22
As (ppm)	ALD	ALD	-	ALD	ALD	-
Ba (ppm)	258,4	270	+ 4,30	0,43	0,44	+ 3,16
Cd (ppm)	ALD	ALD	-	0,005	0,003	- 45,3
Co (ppm)	13,7	12,2	- 10,95	ALD	ALD	-
Cr (ppm)	58,9	59,9	+ 1,67	0,028	0,018	- 36,36
Cu (ppm)	31	30,3	- 2,26	ALD	ALD	-
Fe (%)	2,02	2,07	+ 2,32	0,564	1.138	+ 50,44
Hg (ppm)	0,08	0,06	- 25,16	0,0003	ALD	-
Mn (ppm)	463,4	212	- 54,25	0,19	0,14	- 25,67
Ni (ppm)	43,1	37,4	- 13,23	0,05	0,04	- 16,67
Pb (ppm)	38,2	28,3	- 25,92	0,09	0,03	- 65,05
V (ppm)	29,2	31,8	+ 8,18	0,02	0,03	+ 20,80
Zn (ppm)	60,7	62	+ 2,10	0,03	0,06	+ 51,85

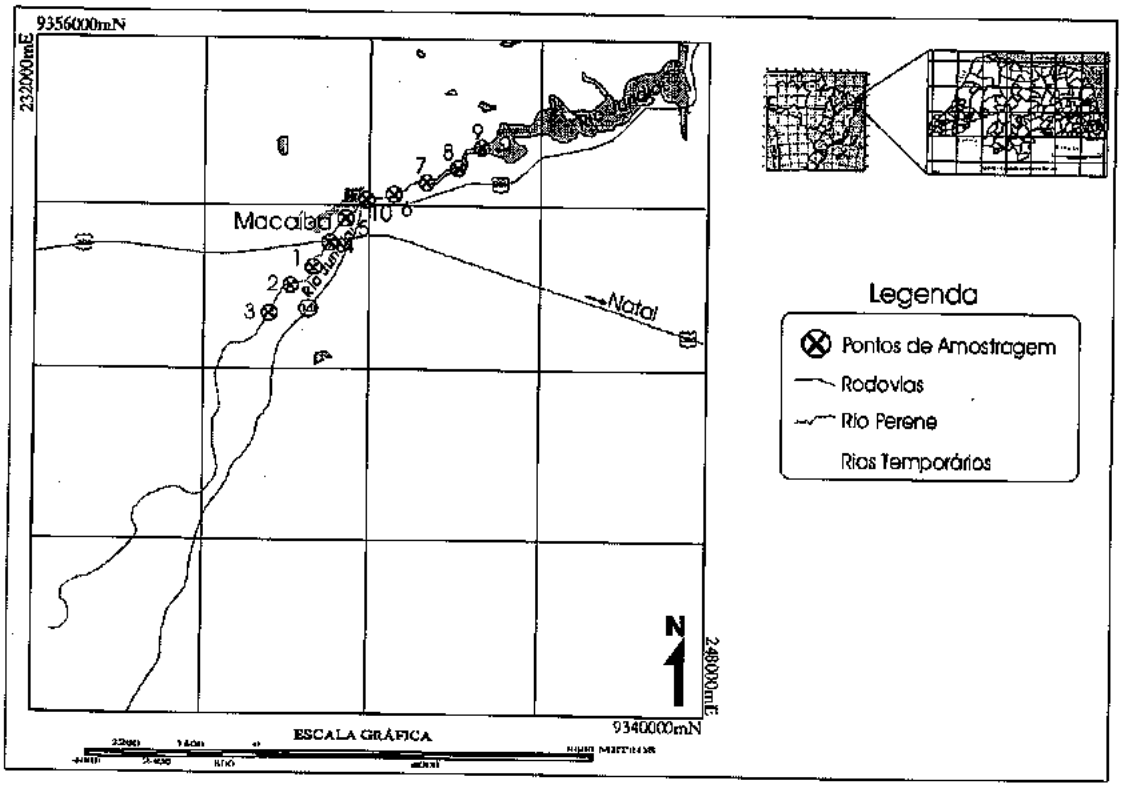


Figura 1. Mapa de localização dos pontos de amostragem.

DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE ARSÊNIO EM ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

Gonçalves, J.A.C.[1]; Paiva, J.F.[2]; Teófilo R.F.[3]; Lena, J.C.[2] & Nalini Jr.,H.A.[1]

[1] Departamento de Geologia da UFOP. costa@degeo.ufop.br; [2] Departamento de Química da UFOP. ferpa@iceb.ufop.br
[3] Departamento de Química da UFV. teofilo@vicosa.ufv.br

ABSTRACT

The determination of As(III) and As(V) in natural waters by Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry has been made. Pre-concentration was carried out on the electrode from a solution of 1 mol.L^{-1} HCl in the presence of Cu(II) at a potential of –0,40 V versus Ag/AgCl, and the deposited compound was reduced at a potential between –0,70 and –0,80 V. The square wave frequency was 90 Hz with a staircase step of 2 mV and a pulse high of 40 mV. The analytical sign is linear from 5 to 90 ppb and from 5 to 150 ppb respectively for As(III) and As(V). The method was tested by the measurement of both As(III) and As(V) in samples of drinking water supply system.

INTRODUÇÃO

Em águas naturais, o intervalo de variação das concentrações de arsênio encontrado é grande, indo de < 0,5 μ L^{-1} até > 5000 μ L^{-1}. O grau de dispersão, a mobilidade e a geodisponibilidade do arsênio, são os principais fatores que determinarão a biodisponibilidade desse elemento.

Os efeitos da alta toxidade do arsênio no homem levaram a WHO (World Health Organization) a reduzir o valor máximo aceitável desse elemento químico em água potável de 50 ppb para 10 ppb. A toxidade do arsênio encontrado nas águas naturais está relacionada ao seu estado de oxidação: as formas trivalentes (arsenitos) são mais tóxicas que as formas pentavalentes (arsenatos).

A intoxicação pelo arsênio pode provocar sérios problemas metabólicos, distúrbios no sistema nervoso, abortos espontâneos, conjuntivite, queratoses, tumores cancerígenos nos pulmões, fígado e rins. Assim sendo, torna-se muito importante, do ponto de vista toxicológico, o desenvolvimento de uma metodologia analítica capaz de determinar concentrações em níveis de poucos μ L^{-1}. Além disso, uma vez que as espécies não possuem a mesma toxicidade, torna-se também importante a utilização de um método que permita a diferenciação entre as mesmas. Os métodos eletroquímicos são capazes de distinguir os diferentes estados de oxidação do arsênio, além de possuírem elevada sensibilidade. Neste trabalho, busca-se o desenvolvimento de procedimentos para a análise de As(III) e de As(V) que utilizem a técnica eletroquímica da voltametria de onda quadrada.

METODOLOGIA DESENVOLVIDA

Os experimentos voltamétricos foram realizados em um polarógrafo Metrohm modelo 757 VA Computrace, monitorado por um microcomputador, e dotado de um eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio, um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3 mol.L^{-1} e um eletrodo auxiliar de platina.

Todos os reagentes utilizados são de pureza P.A. (Merck) e a água utilizada é ultrapurificada, tendo condutividade da ordem de 0,05 μS. As soluções-padrão, de 5 a 500 ppb em As(III) e de 2,5 a 150 ppb em As(V), foram obtidas a partir de soluções estoque, contendo 1000 ppm da respectiva espécie. O meio suporte constituiu-se de HCl 1 mol.L^{-1} e 45 mg.L^{-1} de Cu(II) para o As(III) ou 400 mg.L^{-1} de Cu(II) para o As(V). Como o As(V) não é polarograficamente ativo, antes de cada medida, foi previamente reduzido a As(III), adicionando-se 500 μL de solução 0,032 mol.L^{-1} de tiossulfato de sódio a 25 mL de solução-padrão ou de amostra natural, conforme sugestão de Ferreira & Barros (2002). A temperatura ambiente foi mantida em cerca de 22°C. As amostras de águas naturais foram coletadas em pontos de captação da cidade de Ouro Preto-MG.

Cada medida foi realizada em triplicata, sendo utilizadas varreduras de potencial de –0,50 a –0,90 volts, com pulsos de onda quadrada. Antes de cada varredura, foi feita uma etapa de deposição superficial de um composto de arsênio, que efetivamente é a espécie eletroativa, conforme descrição de Li & Smart (1996). Esta etapa teve duração de 3 minutos, e foi feita sob agitação do meio. Após cada etapa de deposição, ocorreu um período de tempo de repouso (tempo de equilíbrio), e a varredura de potencial foi realizada sem a agitação do meio. A tabela 1 mostra as condições instrumentais utilizadas para a análise de cada espécie.

As figuras 1a e 1b mostram, respectivamente, um voltamograma típico, resultante a partir de uma solução padrão contendo 50 ppb de As(III), e curva de calibração obtida utilizando-se as médias das intensidades de corrente de pico para cada padrão.

As figuras 2a e 2b mostram, respectivamente, um voltamograma típico, resultante para uma solução padrão contendo 25 ppb de As(V), e curva de calibração obtida utilizando-se as médias das intensidades de corrente de pico para cada padrão.

Os voltamogramas obtidos mostram que os máximos dos picos para o As(III) e para o As(V) ocorrem nos potenciais de -0,76 e -0,70 volts, respectivamente, consistindo em picos satisfatoriamente simétricos e bem definidos. Para o As(III) existem três faixas lineares, permitindo que se efetue quantificações entre 5 e 90 ppb. Para o As(V) existem duas faixas lineares, permitindo que se efetue quantificações entre 5 e 150

ppb. Apenas as faixas em que houve linearidade são mostradas nas figuras.

A tabela 2 mostra alguns resultados correspondentes às amostras de águas naturais coletadas na cidade de Ouro Preto (MG). Concentrações elevadas de As(V) foram detectadas em três das amostras analisadas, correspondendo a locais onde ocorre a liberação de arsênio, a partir da oxidação de arsenopirita, presente nas zonas mineralizadas em ouro da região.

CONCLUSÕES

As espécies inorgânicas As(III) e As(V) podem ser quantificadas em águas naturais, através desta metodologia, de custo relativamente baixo, de resposta rápida e sensibilidade elevada. Teores acima de 5 ppb podem ser facilmente determinados, cobrindo-se uma faixa relativamente extensa de concentrações, inclusive abaixo dos valores máximos admissíveis. As respostas para as análises das amostras reais são perfeitamente similares as dos padrões, não havendo, portanto, interferências prejudiciais das matrizes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (projeto CRA952/01), ao projeto de Cooperação Internacional CAPES/DAAD-Probal, ao Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Degeo/UFOP e à CAPES pela bolsa de doutorado do primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERREIRA, M.A. & BARROS, A.A. 2002. Determination of As(III) and As(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta*, 459: 151-159.

LI, H. & SMART, R.B. 1996. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic (III) in natural waters by square wave cathodic striping voltametry. *Anal. Chim. Acta*, 325: 25-32.

Tabela 1. Condições instrumentais para a análise das espécies inorgânicas de As.

Parâmetro	As(III)	As(V)
Potencial de deposição	-0,4	-0,4
Tempo de equilíbrio	15 s	8 s
Freqüência	90 Hz	90 Hz
Salto de potencial	0,002 volts	0,002 volts
Amplitude de salto	0,04 volts	0,04 volts
Velocidade de agitação	1800 rpm	1200 rpm
Tamanho da gota de Hg	0,50 mm²	0,30 mm²
Tempo de purga	10 minutos	10 minutos

Tabela 2. Resultados de análises de amostras em captações de água da cidade de Ouro Preto-MG (março/2003).

Local de amostragem	As(III)	As(V)
Jardim Botânico	<5ppb	<5ppb
Piedade	<5ppb	29±3ppb
Rua do Barão	<5ppb	71±5ppb
Rua Santa Rita	<5ppb	224±28ppb
Mina do Bem Querer	<5ppb	<5ppb

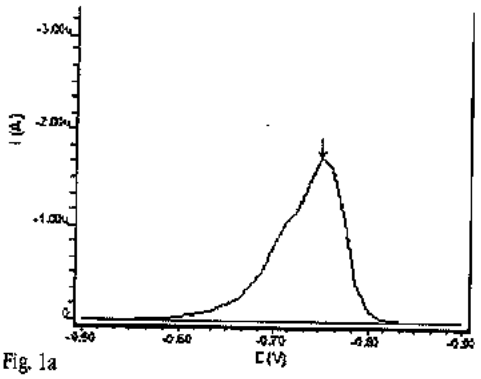


Fig. 1a

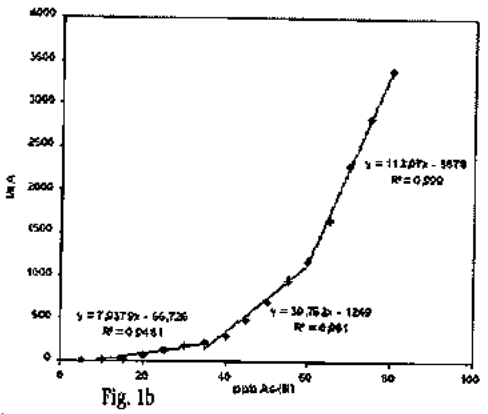


Fig. 1b

Figura 1. a) Voltamograma típico para uma solução padrão de As(III) (50 ppb); b) curva de calibração para esta espécie.

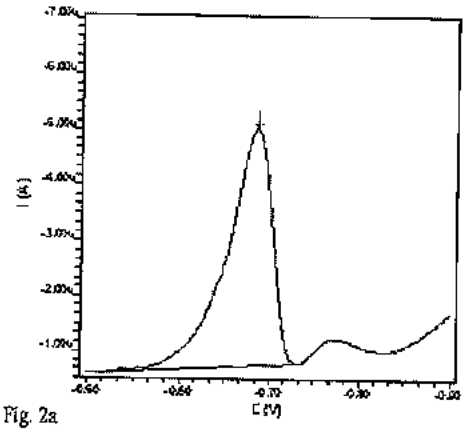


Fig. 2a

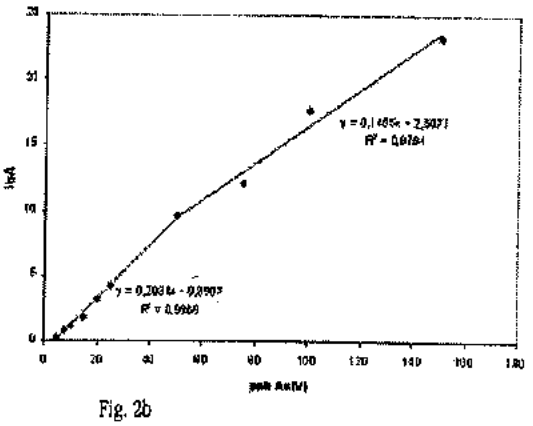


Fig. 2b

Figura 2. a) Voltamograma típico para uma solução padrão de As(V) (25 ppb); b) curva de calibração para esta espécie.

ANÁLISE GEOQUÍMICA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO DE IRECÊ – BAHIA: SUBSÍDIO À CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DE ÁREAS INFLUENCIADAS POR RESÍDUOS SÓLIDOS ORIUNDOS DE ATIVIDADES ANTROPOGÊNICAS

Silva, J.A.[1]; Cardim, A.C.S.[2]; Lima, A.C.S.[3]; Moreira, A.A.[4] & Barbosa, R.M.[5]

[1,2,3,4]Curso de Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente (UFBA). jaisilva@ufba.br; ccardim@ufba.br; carlana@ufba.br; alanamoreira@email.com; [5]Orientador. ronaldo@ufba.br

ABSTRACT

The actual context demonstrates that urban and meanly industries sources have contributed to pollution on earth surface, affecting primarily water ecosystems. Geochemistry studies realized though analytics sensitive methods (Atomic Absorption Spectrometry with flame and graphite oven) on underground water from Irecê region, Bahia state, Brazil, showed that in the sampling stations 2,3,4 and 5 the Hg concentration was larger than specified bound of 20/86 CONAMA resolution for 1 water class. The Ni levels were high in the sampling places 1, 3 and 4. The Zn and Pb concentrations were high in the station 4. It was noted a landfill next to the aquipherous, causing water quality impairment of public water supply.

INTRODUÇÃO

O processo de industrialização tem proporcionado o aumento populacional, bem como um incremento no lançamento de resíduos sólidos e líquidos. Em conseqüência, significativa dispersão e contato de inúmeros poluentes, principalmente metais pesados, ocorre em diversos compartimentos ambientais. No município de Irecê, Região Central da Bahia, a existência de um depósito de lixo urbano (DLU), nas proximidades de aqüíferos, compromete a qualidade de águas subterrâneas destinadas ao consumo humano. A presença de contaminantes do "lixão" no lençol freático ocorre através dos processos de percolação do chorume, em ambiente predominantemente anaeróbico. Assim, podem ser acrescidas, aos mananciais, substâncias nocivas à saúde da população local.

RELATO DO TRABALHO

Na presente pesquisa houve seleção e demarcação de cinco estações de amostragem, situadas a montante e a jusante do lixão, a saber: i) Fazenda Achado; ii) Fazenda Paraíso; iii) Fazenda Nova Canaã; iv) Fazenda Juazeiro e v) Fazenda Santa Rita. Nestas áreas, os poços de água foram amostrados através da utilização de coletores descartáveis plásticos, amarrados a fio de nylon. Posteriormente, essas amostras ambientais foram armazenadas em frascos âmbar de 1 litro, previamente descontaminados, etiquetados, identificados e armazenados em geladeira portátil, a fim de proceder-se à determinação dos teores de cátions como: Pb, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni e Zn, e de anions, como: HCO_3^-, SO_4^{-2}, Cl^-, PO_4^{-2}, utilizando-se espectrometria de absorção atômica e eletroforese, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos dados obtidos mediante técnicas analíticas indicaram que em algumas estações de amostragem, os limites estabelecidos pela Resolução Conama 20/86 para metais pesados em águas de classe 1 (potáveis) foram ultrapassados. Na tabela 1, pode-se constatar que as estações 2, 3, 4, e 5, apresentam níveis de mercúrio acima das especificações adotadas pela referida resolução (0,0002 $mg.L^{-1}$ Hg 0,001 $mg.L^{-1}$). Os teores de níquel foram elevados em três estações (1, 3 e 4). As concentrações de zinco e chumbo apresentaram-se altas na estação 4.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que os poços analisados apresentam, de alguma forma, contribuições antrópicas, de fontes inespecíficas, com aumento considerável de alguns elementos, como Hg, Ni, Zn e Pb. Assim, a adoção de medidas mitigadoras deverá favorecer a qualidade dos corpos hídricos, em especial daqueles destinados ao abastecimento doméstico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. 1986.Ministério do meio ambiente. *Resolução Conama nº20 de 1986.* Brasília.

IBGE. 1958. *Enciclopédia dos municípios brasileiros.* v.20. Rio de Janeiro.

IBGE. 1994. *Anuário estatístico do Brasil*, 1994. v.54. Rio de Janeiro.

Tabela 1. Resultados analíticos de elementos metálicos ($mg.L^{-1}$).

ESTAÇÕES	E1.Fazenda Achado	E2.Fazenda Paraíso	E3.Fazenda Nova Canaã	E4.Fazenda Juazeiro	E5.Fazenda Santa Rita
Pb	0,0054	0,0110	0,0044	0,0386	0,0042
As	0,0018	0,0019	0,0017	0,0016	0,0015
Cd	0,0001	0,0004	0,0002	0,0003	0,0002
Co	0,028	0,027	0,024	0,026	0,026
Cu	0,0021	0,0098	0,0036	0,0293	0,0043
Fe	0,0014	0,0014	0,0471	0,0060	0,0019
Mn	0,0190	0,0033	0,0150	0,0801	0,0648
Hg	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005
Ni	0,03	0,02	0,06	0,04	0,02
Zn	0,0593	0,0025	0,0027	0,7610	0,0017

ESTUDO GEOQUÍMICO DE ÁGUAS DA BRAQUIANTICLINAL DE MONTE ALEGRE (PA) COM ÊNFASE NAS FONTES TERMOMINERAIS[1]

Villas, R.N.[1]; Dos Anjos, G.C.[2]; Lopes, E.C.[2] & Tancredi, A.C.[3]

[1] Centro de Geociências, Departamento de Geologia (UFPA). netuno@ufpa.br; [2] Curso de Graduação em Geologia (UFPA)
[3] Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (UFPA)

ABSTRACT

Different types of water samples from the Monte Alegre dome structure, central-western Pará state, were studied chemically and isotopically (O and H), and subsurface temperatures for the thermal springs estimated with basis on the silica and Na-K-Ca geothermometers. The waters are of meteoric origin and their distinct chemical compositions reflect not only the mineral environment through which they percolate, but also specific redox reactions operating in the rocks. Kaolinite is the only mineral that equilibrated with these waters. The silica geothermometer better suits the Monte Alegre spring water characteristics and yields temperatures over a range from 46 to 76°C. An average depth of 1170 m was estimated for the water circulation using an average temperature of 65°C.

INTRODUÇÃO

Fontes termominerais sulfurosas brotam da Formação Ererê, na braquianticlinal de Monte Alegre (PA), a cerca de 15 km da sede do município. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a interação de águas superficiais, subterrâneas e termominerais com rochas daquela estrutura, classificá-las quimicamente, bem como determinar quais minerais poderiam estar em equilíbrio com elas. Objetivou-se, ainda, caracterizar isotopicamente as águas termominerais e avaliar se, além da contribuição meteórica, haveria incursões de outras fontes. Com a utilização dos geotermômetros da sílica e Na-K-Ca, estimou-se, indiretamente, a temperatura que essas águas alcançam em profundidade.

Foram analisadas 21 amostras nos laboratórios do CG-UFPA, tendo sido medidos *in situ* o pH, a temperatura, a condutividade elétrica e os sólidos totais dissolvidos (STD). Os valores de HCO_3^- foram calculados a partir dos dados da alcalinidade. As análises isotópicas de O e H foram feitas no laboratório do CENA-USP, em Piracicaba-SP.

GEOLOGIA DA BRAQUIANTICLINAL DE MONTE ALEGRE

As unidades lito-estratigráficas da braquianticlinal de Monte Alegre fazem parte da bacia sedimentar do Amazonas, composta por rochas que variam, em geral, de folhelhos a arenitos/conglomerados, à exceção da Formação Itaituba, que consiste de rochas carbonáticas e clásticas (Cunha *et al.*, 1994). Nesta estrutura ocorrem as formações Ererê, Barreirinha, Curiri e Oriximiná (Devoniano), Faro e Monte Alegre (Carbonífero), Nova Olinda e Itaituba (Permo-carbonífero), cortadas pelos diques máficos Penatecaua (Jurássico), além da Formação Alter do Chão (Terciário).

APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

Composição Química

As amostras são composicionalmente distintas (Tabela 1), variando desde águas ricas até pobres em sais dissolvidos (10-600 ppm), de muito ácidas a levemente alcalinas (3-7,7), de baixa a elevada condutividade elétrica (21-1250 uS/cm) e alcalinidade (0-310 ppm de $CaCO_3$). Com base no diagrama de Piper, as águas termominerais foram classificadas de bicarbonatadas sódicas a bicarbonatadas a cloretadas sódicas, as subterrâneas de sulfatadas cálcicas a bicarbonatadas sódicas e as superficiais de bicarbonatadas cálcicas.

A composição química das águas reflete primariamente os tipos litológicos pelos quais elas percolam. Nas águas termominerais, em especial, algumas características são determinadas por reações de oxi-redução, envolvendo a pirita e espécies aquosas de enxofre e carbono, de tal modo que o pH é controlado pela razão SO_4^{2-}/HCO_3^-. Isto ocorre principalmente nas amostras de água das formações Ererê, Barreirinha e Curiri, que contêm folhelhos carbonosos e piritosos.

No diagrama ternário Mg^{+2}-Ca^{+2}-$(Na^+ + K^+)$ (Figura 1) fica evidente um processo de mistura entre as águas termominerais (FT-6A, 6B e 6C, FT-10 e FPT-14) e subterrâneas, e entre a maioria das águas subterrâneas e superficiais.

No diagrama de atividade x atividade (Figura 2), construído a 25°C, que é uma temperatura bem próxima da média anual de Monte Alegre, foram representadas as composições químicas das amostras de água estudadas, ressaltando-se que elas estão em equilíbrio com a caulinita e que as águas termominerais são aquelas que mais se aproximam dos campos de estabilidade dos feldspatos.

Composição Isotópica

Os resultados das análises isotópicas estão apresentados na tabela 1. A composição é eminentemente meteórica, mas as amostras afastam-se um pouco da linha meteórica proposta por Craig (1961), evidenciando empobrecimento em ^{18}O e enriquecimento em D, de tal modo que, para Monte Alegre, a equação $\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 12$ seria mais apropriada.

Geotermometria

A estimativa da temperatura em subsuperfície das águas termominerais, teve por base os geotermômetros empíricos da

sílica e Na-K-Ca, descritos, respectivamente, pelas equações 1 e 2 abaixo (Truesdell, 1984), a primeira válida para águas saturadas com quartzo, como são as das fontes termominerais. As temperaturas calculadas encontram-se na tabela 1, tendo-se usado a equação 2, b = 4/3.

$T°C = [1309/(5,19 - \log SiO_2)] - 273,15$ *(eq. 1)*

$T°C = 1647 / \{\log (Na/K) + \beta [\log (Ca^{1/2}/Na) + 2,06] + 2,47\} - 273,15$ *(eq. 2)*

Fica evidente que as temperaturas fornecidas pela equação 2 são mais elevadas que as da equação 1, e que, independentemente do geotermômetro, há um amplo intervalo de variação, ou seja, 48 a 75°C com o geotermômetro da sílica, e 83 a 133°C com o geotermômetro Na-K-Ca. Uma das possíveis explicações para essas discrepâncias, tem a ver com o fato de o geotermômetro Na-K-Ca ter sido desenvolvido para águas em equilíbrio com feldspatos, o que não é o caso da Formação Ererê. Muito provavelmente, estes elementos foram extraídos dos argilo-minerais das rochas sedimentares, o que imporia limitações à aplicação do geotermômetro Na-K-Ca para as águas termominerais de Monte Alegre.

Profundidade de circulação das águas

Utilizando-se as temperaturas obtidas com o geotermômetro da sílica, estimou-se a profundidade de circulação da água, a partir da equação P = (Tw - Ta)/G proposta por Desio (1965), na qual P é a profundidade teórica mínima de circulação, Tw é a temperatura da água do reservatório, Ta é temperatura ambiente e G é o gradiente geotérmico local. Para a área estudada, adotou-se uma temperatura ambiente igual a 25,6°C e um gradiente geotérmico de 30°C/km (Mario Vicente Caputo, informação verbal), encontrando-se a faixa de 680 a 1680 m.

CONCLUSÕES

As águas da região de Monte Alegre são composicionalmente distintas e refletem, principalmente, o ambiente mineral pelo qual percolam. As termominerais são classificadas de bicarbonatadas sódicas (FT-6A, 6B e 6C, e FPT-14) e bicarbonatadas a cloretadas sódicas (FT-8,FT-9 e FT-10). As águas subterrâneas variam de bicarbonatadas cálcicas a sulfatadas cálcicas (PT-11), enquanto as superficiais são todas bicarbonatadas cálcicas. É constatada uma tendência de mistura entre as águas termominerais e subterrâneas (FT-6, FT-10 e PT-14), e entre as fontes FT-8 e FT-9 e as águas subterrâneas e superficiais. Todas as amostras de água estudadas estão em equilíbrio com a caulinita.

As águas termominerais de Monte Alegre, aquecidas em subsuperfície, são de origem meteórica, havendo uma grande similaridade isotópica em termos de $\delta^{18}O$ e δD entre elas e as águas dos poços da região. Não se constata fracionamento isotópico significativo das águas, sugerindo que a interação com as rochas é desprezível e que a temperatura alcançada por elas em profundidade não foi elevada. Os dados isotópicos sugerem que a equação $\delta D = 8\delta^{18}O + 12$ define melhor a linha meteórica para a região de Monte Alegre.

Valores discrepantes foram obtidos com os geotermômetros da sílica e Na-K-Ca e foram interpretados como decorrentes da composição da Formação Ererê, cujas rochas são abundantes em quartzo e filossilicatos e aparentemente não contêm feldspatos. Assim, as temperaturas obtidas com o geotermômetro da sílica (48 a 75°C) foram consideradas mais consistentes para as águas termominerais de Monte Alegre. Usando-se a temperatura média de 65°C, obteve-se uma profundidade média de 1170 m para a circulação das águas meteóricas em subsuperfície.

As águas termominerais de Monte Alegre, apesar de não apresentarem temperaturas suficientemente altas para serem aproveitadas industrialmente, possuem grande potencialidade no que diz respeito à balnealbilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CUNHA, F.M.B.; GONZAGA, F.G.; COUTINHO, L.F.C. & FEIJÓ, F.J. 1994. Bacia do Amazonas. *Bol. Geociênc.*, 8 (1): 47-55.

CRAIG, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702-1703.

DESIO, A. 1965. Il Problema delle acque sotterranee in Italia. *Atti Conv. Prol. Acque in Italia*. Milano, F.A.S.T.

HELGESON, H.G.; BROWN, T.H. & LEEPER, R.H. 1969. Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geologic systems involving an aqueous solution at one atm and 0° to 300°. San Francisco, Freeman, Cooper, 253p.

TRUESDELL, A.H. 1984. Chemical geothermometers for geothermal exploration. In: HENLEY, R.W.; TRUESDELL, A.H.; BARTON JR., P.B. & WHITNEY, J.A.C. (eds.). Fluid-Mineral equilibria in hydrothermal systems. *Rev. Econom. Geology*, 1:31-43.

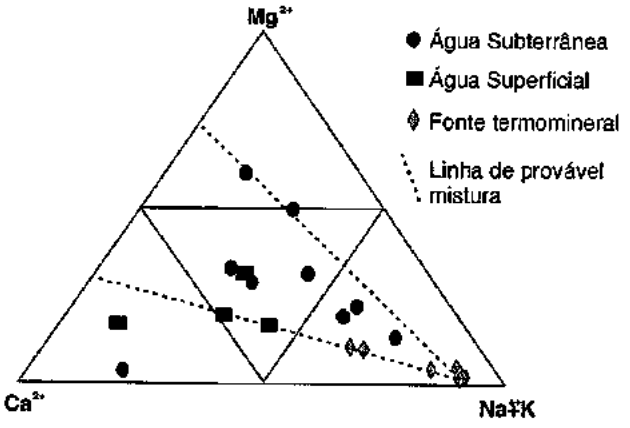


Figura 1. Diagrama triangular Mg-Ca-(Na+K) para as águas da braquianticlinal de Monte Alegre.

Tabela 1. Resultados das análises químicas (mg/l) e isotópicas (‰) das amostras de água, e das temperaturas (°C) medidas (T) e calculadas (T_{calc}).

Parâmetro→	pH	T	Na^+	K^+	Ca^{2+}	SiO_2	T_{calc}		$\delta^{18}O$	δD
Formações↓							SiO_2	NKC		
ITAITUBA										
IG-1	7,3	28	5	1,4	29	-	-	-	-	-
ERERÊ										
FT-6A	7,4	35,6	230	15	19	18	59	128	-34,1	-5,94
FT-6B	7,45	34,2	239	17	19	15	54	133	-	-
FT-6C	7,7	30,4	239	16	20	27	75	129	-	-
FT-8	7,22	33,2	83	9	33	26	74	83	-	-
FT-9	7,23	29	95	9	33	26	74	84	-	-
FT-10	7,23	33,1	186	13	25	12	48	111	-34,1	-6,12
FPT-14	7,5	35,8	263	9	21	22	69	107	-34,6	-5,84
PT-11	2,97	29,9	60	16	14	-	-	-	-28,1	-5,07
BARREIRINHA										
PT-12	5,4	29	6	3,5	4	-	-	-	-	-
PT-18	5,2	29	3	2,8	6	-	-	-	-	-
CURIRÍ						-	-	-	-	-
PT-15	5,4	28,9	9	0,8	5	-	-	-	-	-
PT-19	7,3	28	23	1,3	29	-	-	-	-33,7	-5,88
FARO										
IG-4	7,42	33	8	1,8	10	-	-	-	-	-
PT-17	5,22	29,2	8	5	4	-	-	-	-	-
MONTE ALEGRE										
PT-20	6,7	28,5	29	3,3	31	-	-	-	-	-
ALTER DO CHÃO										
PT-2	4,38	30	8	3,6	3	-	-	-	-34,4	-5,61
IG-3	6,3	27,2	2	1.8	4	-	-	-	-	-
PT-5	4,8	28,8	3	0,1	4	-	-	-	-	-
PT-21	4,84	30,6	1	0,3	4	-	-	-	-	-
ALUVIÕES						-	-	-	-	-
IG-16	6,6	34	4	1,6	4	-	-	-	-	-

FT-fonte termal; PT-poço raso, IG-igarapé; FPT-poço profundo; NKC- geotermômetro Na-K-Ca.

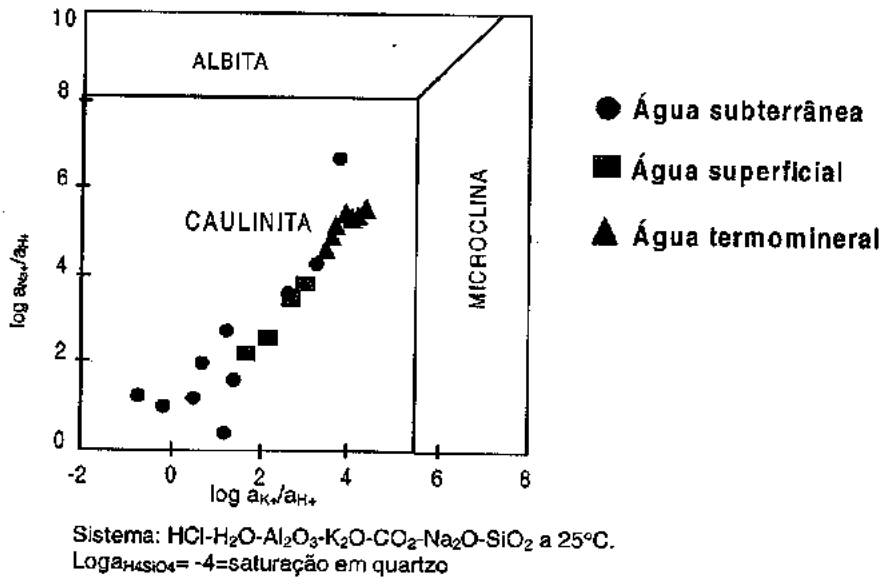


Figura 2. Diagrama de equilíbrio entre soluções aquosas e minerais em termos de log a_{Na+}/a_{H+} x log a_{K+}/a_{H+} (baseado em Helgeson *et al.*, 1969).

[1] Apoio: Secretaria Executiva de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente do Estado do Pará (SECTAM) e Prefeitura Municipal de Monte Alegre, Pará.

AVALIAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DAS ROCHAS CRISTALINAS DO VALE DO RIO DE CONTAS NO MUNICÍPIO DE JUSSIAPE - BAHIA

Nunes, S.L.T.[1] & Cruz, M.J.M.[2]

[1]Curso de Pós-graduação em Geoquímica e Meio Ambiente (UFBA, SRHBA).
[2]Departamento de Geoquímica (UFBA). jeronimo@ufba.br

ABSTRACT

The present work has as objective to evaluate the results of the tubular wells in Jussiape area, Bahia, to identify the responsible structural controls for the distinct hydrogeologic behavior on the tubular wells placed right and left of the river Rio de Contas, and also analyse the underground waters wich anomalous fluorine concentration. The main source of research was the Data base of the Cerb - Company of Agricultural Engineering of the Bahia, where 24 tubular wells had been analyzed presenting a differentiated behavior of the underground water potential in the edges of the valley. The right outflows place had been excellent for crystalline rocks, and an increase of the Fluorine concentration, above of the allowed one for the OMS (World-wide Organization of Health) of 1,5 mg/l, and the left outflows margin of the wells had given dry and insufficient and the Fluorine concentration, below of the allowed one for the OMS of 1,5 mg/l.

INTRODUÇÃO

O município de Jussiape, localizado nas margens do rio de Contas a sudoeste da Chapada Diamantina com sede nas coordenadas geográficas: 13° 30' 58" Latitude Sul e 41° 35' 33" Latitude Oeste. A geologia da área é de influência do Craton do São Francisco durante o Ciclo Brasiliano, caracterizada pela presença de um corpo intrusivo em rochas gnássico-migmatíticas, sendo constituído por numerosas fácies anfibolito do Bloco do Gavião, onde foram afetadas por eventos tectônicos Transamazônicos. As rochas predominantes são as de composição granítica de idade Arqueana. E ainda ocorre alguma cobertura areno-argilosa de idade terciário-quaternário. Os solos predominantes na região são de três tipos: Latossolos Vermelho-Amarelo distrófico, Podzólicos Vermelho-Amarelo eutrófico e Litólicos distróficos com textura variando de fina a média.

CARACTERÍSTICAS FISIOGRÁFICAS

O Clima característico da região varia de semi-árido a subúmido com chuvas raras concentradas entre os períodos de outubro a janeiro. A pluviosidade anual média é de 625 mm, com máxima de 1067 mm e mínima de 182 mm. A temperatura média anual é de 22,6°C, com máxima de 28,2°C e mínima de 18,6°C.

O Relevo predominante na região é o Pediplano Central da Chapada Diamantina, Pediplano Sertanejo e Serras da Borda Ocidental da Chapada Diamantina.

A vegetação que se desenvolve de forma destacada na região é de caatinga arbórea com palmeiras, parque sem floresta de galeria, cerrado arbóreo aberto com e sem floresta de galeria, contato cerrado-caatinga. Parte significativa da área já se encontra desmatada, coberta de capim para pastagens e plantio de outras culturas.

A Hidrografia do ponto vista hidrológico, a região está localizada na Bacia Hidrográfica do rio de Contas, onde encontra-se o único afluente perene o rio Água Suja na margem direita e somente riachos intermitentes na margem esquerda do vale do rio de Contas.

EXECUÇÃO DO TRABALHO

A área estuda encontra-se sobre um Aqüífero fissural de rochas Cristalinas, onde o potencial hídrico subterrâneo armazenado está diretamente condicionado principalmente pelo índice de fraturamento, pelo grau de abertura das fendas, pela interconexões das fraturas e pela ligação do sistema de fissuramento dessas rochas associada à situação em que ocorre a coincidência da drenagem superficial com zonas fraturadas do embasamento cristalino definido como riacho-fenda (Siqueira, 1963).

Foi realizado um levantamento de campo em torno dos poços tubulares para o levantamento das fraturas zonas pôr onde ocorre a percolação e o armazenamento da água subterrânea.

CONCLUSÕES E RECOMENDÕES

O Padrão Estrutural dessas rochas cristalinas na margem esquerda do rio de Contas apresentam fraturas com as direções preferenciais Norte - Sul usualmente definida pelos hidrogeólogos de fraturas longitudinais (padrão fechado), enquanto na margem direita apresentam fraturas com direções preferenciais Leste - Oeste ou fraturas transversais (padrão mais aberta), por este motivo o percentual de poços secos e insuficientes e com a concentração de Flúor, abaixo do permitido pela OMS e de poços com produção de água e um aumento anormal da concentração de Flúor, acima do permitido pela OMS respectivamente na margem esquerda e direita do vale do rio de Contas.

Aplicação dos métodos geofísicos: Eletromagnético (VLF) e Eletroresistividade para auxiliar futuras prospecções de águas subterrâneas na margem esquerda do rio de Contas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, J.S.F.D.J.M. 1996. Texto Explicativo para o mapa geológico. Salvador, Governo do Estado da Bahia/SICM/SGM, 333 p.

HIDROGEOLOGIA. Conceitos e Aplicações. CPRM: 139.

CEI-Centro Estatístico e Informações, 359 p.

PROJETO Radambrasil, 24:58.

GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DE ALGUNS RIOS DA AMAZÔNIA OCIDENTAL

Horbe, A.M.C[1]; Santos, A.G.S. [1]; Miranda, A.S. [1] & Oliveira, L.G.S. [1]

[1]Curso de Pós-Graduação em Geociências, Departamento de Geociências -Universidade Federal do Amazonas. ahorbe@ufam.edu.br.

ABSTRACT

This paper shows the first results of the water chemical composition in three areas in the Amazonas State: Badajós, Mamiá, Coari basins, part of Solimões and lower Purus rivers located in the central part of the State; Pitinga and Tiarajú basins, tributary of Uatumã and Alalaú rivers in the northern part; the middle and lower Uatumã and the small rivers to the east of Manaus (Figura 1). The basins are classified as black water rivers except the Solimões and Purus that are white rivers. Cl, SiO_2, K, Na, Ca, Mg, Sr, B, As and Zn chemical contents vary between the basins showing clear relation with the litological composition of each basin.

INTRODUÇÃO

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura sobre a química das águas da Amazônia se concentra nos cursos dos rios Amazonas, Solimões e Negro (Walker 1995, Allègre *et al.*, 1996, Gaillardet *et al.*, 1997, Mortatti & Probst, 2003 entre outros). Com o objetivo de detalhar a química de alguns rios da região centro-leste do Amazonas, afluentes dos rios Amazonas e Solimões, foi feita uma campanha de amostragem entre os meses de agosto e dezembro de 2002. Esses trabalhos fazem parte de três dissertações de mestrado do curso de pós-graduação em Geociências do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas.

Foram estudadas três áreas que envolvem, na sua maior parte, rios de segunda e terceira ordem, e lagos, todos de água preta. A primeira área, localizada na porção central do estado do Amazonas envolve as bacias dos rios Badajós, Mamiá+Coari, os lagos que ocorrem nos sedimentos quaternários e parte do Solimões e o baixo curso do Purus, estes dois últimos classificados como de águas brancas. Para norte de Manaus, o estudo englobou parte das bacias dos rios Pitinga, afluente do Uatumã, o Tiarajú, afluente do Alalaú, e o médio e baixo curso da bacia do rio Uatumã. Incluem-se, nesta última, rios menores a leste de Manaus que desembocam no Amazonas (Figura 1).

A região central do Amazonas é constituída por sedimentos cenozóicos das Formações Solimões e Içá e os depósitos quaternários da planície de inundação do rio Solimões, enquanto as bacias dos rios Pitinga e Tiarajú são formadas por rochas graníticas e vulcânicas do grupo Uatumã e sedimentos da Formação Urupi. O médio Uatumã drena rochas do embasamento e os sedimentos da Formação Prosperança e a porção sul, assim como os rios localizados a leste de Manaus, correm exclusivamente sobre os sedimentos da Formação Alter do Chão.

As formações Solimões e Içá estão intemperizadas e sobre elas ocorrem Argissolos, Cambissolos e Latossolos (Paiva 2002) que ainda guardam muito da composição original cuja característica é apresentar teores mais elevados em álcalis que os de origem laterítica. Sobre os sedimentos quaternários ao longo dos rios da região ocorrem Gleissolos com teores mais elevados de matéria orgânica. Os terrenos onde se localizam as demais bacias foram submetidos a longo processo de alteração superficial que levou a formação de perfis lateríticos, Latossolos, Argissolos e Espodossolos (Horbe & Costa, 1997, Fernandes Filho 1997, Horbe *et al.* 2001) com elevados teores de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

MATERIAIS E MÉTODOS

As águas coletadas foram filtradas em membrana de 0,45 micras de modo a quantificar somente o material dissolvido. Foram analisados pH, Eh, condutividade e F por potenciometria, alcalinidade, dureza e Cl por titrimetria, SiO e P por colorimetria, Na, Ca, K, Mg, Al, Fe, B, Bi, Ba, Se, As, Pb, Zn, Sr, Ni, Co, Mn, Cd, Cu e Cr por ICP e absorção atômica nos laboratórios de Geoquímica do Departamento de Geociências da UFAM e na Lakefield-Geosol Ltda.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH das águas varia entre 4,4 e 7,3, com tendência a ser mais baixo na bacia do rio Uatumã, especialmente nos de cor mais escura, como o Urubu (4,4) e Urubuí (4,5) e mais alto nas do Tiarajú e Pitinga (Tabela 1). O Eh varia de 162 mV a 299 mV indicando águas levemente redutoras sendo que os mais elevados estão nas mais escuras. Com base na alcalinidade as águas podem ser divididas em três grupos: menos de 10 mg/L nas bacias do Pitinga e Tiarajú; entre 10 mg/L e 20mg/L nas de Coari, Badajós e rios que drenam a Formação Alter do Chão e mais de 20mg/L no Solimões e Purus, nos lagos e no médio Uatumã (Tabela 1). A dureza é em parte, similar a alcalinidade: nas águas brancas e nas dos sedimentos quaternários os teores são mais altos (entre 14 mg/L e 30mg/L), os teores intermediários estão nas bacias de Coari e Badajós (entre 3 mg/L e 10 mg/L) e os mais baixos (<0,02 mg/L) são os da bacia do Pitinga e Tiarajú.

Nas bacias do Pitinga, Tiarajú e Coari o Cl é o íon mais abundante, enquanto que nas demais, esses íon e o SiO_2 têm teores mais similares (Tabela 1). O Cl é mais baixo no baixo Uatumã (1,4 mg/L), que drena exclusivamente rochas sedimentares da Formação Alter do Chão. Dentre os álcalis, Ca (com até 1,67mg/L) é o elemento predominante nas bacias do

Badajós, Coari, nos lagos e no trecho estudado do Solimões e Purus (entre 0,06 mg/L e 3,8 mg/L) e Na e K, ambos com até 0,68 mg/L, nas bacias do Pitinga e Tiarajú. O médio Uatumã apresenta particularidades químicas: a norte todos os álcalis apresentam teores muito elevados (até 1,4 mg/L de Na, até 4,4 mg/L de K, até 0,5 mg/L de Mg e até 1,3 mg/L de Ca), enquanto, no baixo Uatumã os teores se aproximam aos encontrados no Pitinga e Tiarajú (Tabela 1).

O Al está próximo ou abaixo do limite de detecção (0,01 mg/L) na maioria dos pontos analisados, exceto no rio Purus e Solimões, onde varia entre 0,02 mg/L a 15 mg/L e em alguns pontos da bacia do Pitinga e Tiarajú onde alcança 0,53 mg/L. O Fe apresenta teores baixos, em geral inferiores a 0,4 mg/L mas na porção norte da bacia do Uatumã este elemento atinge excepcionalmente 2,4 mg/L. O F reflete a mineralização de criolita e fluorita do Pitinga que se estende a mais de 100 km de distância.

Dentre os demais elementos analisados destacam-se B (até 0,96 mg/L), Pb (até 0,33 mg/L), Se (até 21 mg/L), As (até 0,18 mg/L), Ba (até 0,15 mg/L), Bi (até 0,03 mg/L), Zn (até 0,03 mg/L) e Sr (até 14 mg/L) . Destes B, As e Zn estão mais elevados nas bacias do Pitinga e Tiarajú e Sr nas do Badajós, Mamiá e Coari e baixo Purus e denotam a influência dos respectivos tipos de rochas na composição das águas. Cr, Cu, Li, Mo, V, W, Th e U apresentam teores abaixo do limite de detecção (entre 0,01 mg/L e 0,05 mg/L).

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

As bacias estudadas são quimicamente distintas e refletem basicamente o ambiente geológico onde estão condicionados, em áreas ínvias, onde o impacto é inexistente ou praticamente nulo. No caso das bacias do Pitinga e Tiarajú, onde se localiza a Mina do Pitinga, essa constatação é corroborada pois não são adicionados produtos químicos no processo de lavra e não foram consideradas as drenagens onde o impacto ambiental provocado pela vila residencial é maior.

Exceto nos trechos dos rios Solimões e Purus, as águas estudadas são classificadas como pretas mas o pH é bastante variável o que indica que este é condicionado pelo ambiente geológico e não só pela quantidade de matéria orgânica disponível. O Cl é muito mais elevado que SiO_2 nas regiões do embasamento cristalino enquanto nas áreas sedimentares essa diferença é menor indicando maior aporte de sílica por este tipo de rocha. O K, Na e Al também refletem a litologia mais félsica das rochas do embasamento, enquanto nos terrenos mais jovens Ca, Mg e Sr são superiores. Dos elementos-traço, somente B, As, Zn e Sr refletem influências do tipo litológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLÈGRE, C.J.; DUPRÉ, B; NÉGREL, P; GAILLARDEST, J. 1996. *Chemical Geolgy* 131:93-112.

FERNANDES FILHO, L.A.; COSTA, M.L. & COSTA, J.B.S. 1996. *Geociências*, 16: 9-33.

GAILLARDET, J.; DUPRÉ, B.; ALLÈGRE, C.J. & NÉGREL, P. 1997. *Chemical Geology*, 142:141-173

PAIVA, M.R.P. 2002. Dissertação de Mestrado. DEGEO/UFAM.

HORBE, A.M.C.; NOGUEIRA, A.C.R.; HORBE, M.A.; COSTA, M.L. & SUGUIO, K. 2001. *Contribuições à Geologia da Amazônia*, 2:148-176.

HORBE A. M. C. & COSTA, M.L. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 69:193-210.

MORTATTI, J & PROBST, J-L. 2003. *Chemical Geolgy*, 197:177-196

WALKER, I. 1995. Limnology in Brazil. In: TUNDISI, J.G.; BICUDO, C.E.M. & MATSUMURA T.T. (eds). *Brazilian Academy of Science*. Rio de Janeiro, p.167-193.

Tabela 1. Composição média das águas superficiais por bacia em mg/L.

	Tiarajú	Pitinga	Médio Uatumã	Baixo Uatumã*	Badajós	Coari e Mamiá	Lagos**	Solimões e Purus
pH	7,02	6,78	5,26	5,36	5,74	5,70	6,46	6,50
Eh	209	203	277	203	134	186	194	189
Cond.	18,10	12,49	14,87	8,43	30,64	21,23	70,53	69,12
Alcal.	5,68	7,11	24,34	9,40	13,16	10,32	27,58	25,73
Dureza	<0,01	<0,01	0,02	1,40	6,68	4,53	24,11	19,68
Cl	4,53	7,28	3,27	1,14	3,71	3,55	3,30	4,32
SiO_2	0,11	0,03	3,86	1,10	2,39	7,78	3,91	3,97
Na	0,29	0,18	0,75	0,34	0,40	0,78	0,79	0,86
Ca	0,18	0,08	0,97	0,16	2,42	1,00	3,05	3,15
K	0,33	0,28	2,15	0,43	0,54	0,51	0,23	0,47
Mg	0,08	0,03	0,33	0,05	0,51	0,34	1,53	1,12
Al	0,20	0,17	na	na	<0,01	0,02	<0,01	0,06
Fe	0,20	0,25	1,25	0,44	0,04	0,11	0,09	0,10
F	0,51	0,14	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03
P	0,02	0,02	<0,02	<0,02	0,08	0,08	0,09	0,08
B	0,20	0,13	na	na	<0,01	0,40	<0,01	0,01
Bi	0,02	0,01	na	na	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ba	0,04	0,02	na	na	0,01	0,01	0,01	0,01
Se	0,12	0,11	na	na	0,13	0,12	0,13	0,15
As	0,07	0,17	na	na	0,02	0,04	0,07	0,04
Pb	0,16	0,24	0,10	0,10	0,14	0,16	0,16	0,16
Zn	0,19	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sr***	<0,005	<0,005	na	na	5,47	3,44	7,75	9,20
Ni	<0,02	<0,02	0,08	0,09	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Co	<0,01	<0,01	na	na	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mn	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

* inclui os rios a leste de Manaus, ** incluem os lagos Jussara e Munguba (P25 a 27), *** em mg/L, na – não analisado, Cd, Cu e Cr abaixo do limite de detecção.

MÉTODO QUANTITATIVO DE ANÁLISE DO AS_{TOTAL}, ESPECIAÇÃO DO AS EM AMOSTRAS DE ÁGUA: APLICAÇÃO NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DE AS EM ÁGUA

Borba, R.P.[1]; Figueiredo, B.R.[2] & Zambello, F.

[1]Instituto Agronômico de Campinas (CPDSRA). borba@iac.sp.gov.br; [2]Instituto de Geociências (UNICAMP). berna@ige.unicamp.br

ABSTRACT

The total arsenic and arsenic species determinations have been done by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) because the low cost of analysis and the high arsenic detection level.

In this work it is presented a simple and quickly method of total arsenic analysis and the determination of arsenic inorganic species by HG-AAS without the pre-reduction of the samples with L-Cysteine. The method is based: (i) on difference of arsine formation by inorganic arsenic species, (ii) on HG-AAS calibration procedure, (iii) in the sample treatment and (iv) in the algebraic correction of results for the total arsenic concentration because of As^{3+} influence on total arsenic determination.

INTRODUÇÃO

Em águas naturais, o arsênio está presente na forma de compostos inorgânicos e orgânicos. Os compostos inorgânicos solúveis encontrados nestas águas, onde o arsênio possui as valências +3 e +5, são os ácidos arsenioso (H_3AsO_3) e arsênico (H_3AsO_4) e suas espécies deprotonadas, i.e., $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} (íon arsenato) e $H_2AsO_3^-$; $HAsO_3^{2-}$; AsO_3^{3-} (íon arsenito). As espécies orgânicas mais comuns de As são compostos metilados: ácido monometilarsônico (MMAA), ácido metilarsonioso ($MMAA^{-3+}$), ácido dimetilarsínico (DMA) e ácido dimetilarsinioso (DMA^{-3+}) Cullen & Reimer (1989) , Irgolic (1994). No Brasil as espécies inorgânicas de As foram detectadas em águas naturais do Quadrilátero Ferrífero, associadas a depósitos auríferos sulfetados (Borba *et al.* 2003).

A determinação de As_{Total} e de suas espécies com a utilização da espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) tem sido amplamente utilizada em função do baixo custo das análises e do elevado nível de detecção do As nas amostras (Shraim *et al.*, 1999).

Neste trabalho é apresentado um método simples e rápido de análise de As_{Total} e de determinação de suas das espécies inorgânicas por HG-AAS sem a necessidade da utilização de agentes pré-redutores como a L-Cysteina ou iodeto de potássio.

MATERIAIS

Os ensaios foram realizados num espectrômetro de absorção atômica Varian AA 1475, equipado com gerador de hidretos Varian VGA 77 (HG-AAS). No gerador de hidretos foram utilizadas as vazões indicadas pelo fabricante: 1 mL/min para o HCl, 1 mL/min para a solução redutora $NaBH_4$ e 9 mL/min para a amostra. Os experimentos com amostras sintéticas de água foram conduzidos com amostras em duplicata; cada amostra foi lida no mínimo três vezes.

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se reagentes p.a. e água ultrapura com resistividade de 18 $M\Omega cm^{-1}$. A solução de As^{3+}, com 100 mg/L, foi preparada dissolvendo-se 0,06605g de As_2O_3 em 20 mL de solução a 20% (m/v) de NaOH e neutralizada com 40 mL de solução a 10% de HCl e diluída até 500 mL. No preparo da solução de As^{5+}, com 100 mg/L, foram dissolvidos 0,2082g de $Na_2HAsO_4.7H_2O$ em 500 mL de água. Posteriormente, foram feitas as diluições necessárias para as realizações dos ensaios.

A solução de As^{5+} usada na calibração do sistema foi feita a partir da diluição da solução de As (As_2O_5 em H_2O) de 1000mg/L Merck - Tritisol® para espectrômetro de absorção atômica. A solução redutora de borohidreto de sódio a 0,6% (m/v), foi preparada momentos antes de sua utilização, em solução de hidróxido de sódio a 0,5% (m/v).

As amostras de água usadas nos experimentos foram de quatro tipos diferentes: (i) água deionizada (DI); (ii) água mineral (AM) com composição química conhecida, (iii) solução de As^{5+} da MERCK (SM) diluída em água deionizada; (As_2O_5 em água); (iv) amostra de água deionizada para controle. Para cada tipo de amostra foram criados dois conjuntos: um acidulado com HNO_3 a 0,2 % v/v (pH<2) e outro sem acidulação. A água deionizada e a água mineral foram lidas inicialmente sem qualquer adição de As, não tendo sido detectado este elemento. Em seguida foram feitas adições de As^{5+} para que as amostras DI e AM possuíssem concentrações fixas de $[As^{5+}] = 5$ e 10 µg/L, enquanto que a SM foi diluída à 5 µg/L de As^{5+}. Estas amostras foram então novamente analisadas, tendo seus teores de As^{5+} determinados. Em seguida foi adicionado um pequeno volume de solução de As^{3+} visando uma concentração final de As^{3+} conhecida. Após cada adição de As as amostras foram medidas. Este procedimento, de adição de solução de As^{3+} em amostras com As^{5+}, foi repetido sucessivamente, assim como a leitura das amostras. Na amostra de água deionizada para controle houve a adição apenas de As^{3+}.

MÉTODOS

Determinação de As^{3+}

As concentrações do HCl e da solução de $NaBH_4$ usados no gerador de hidretos foram 4 mol/L e 0,1% respectivamente. A solução

de borohidreto de sódio, o HCl e a amostra foram misturados pelo gerador de hidretos nas vazões padrões de rotina 1:1:9 mL.min^{-1}, respectivamente.

O método de determinação de As^{3+} foi testado através de leituras de amostras contendo as espécies (As^{5+}) e ($As^{5+} + As^{3+}$) em concentrações conhecidas. Na primeira amostra, apenas com 20 mg/L de As^{5+}, nada foi detectado, na segunda amostra com $As^{5+} + As^{3+}$ foi detectada apenas a concentração de As^{3+} presente na amostra.

Determinação do As_{Total}

O As_{Total} ($As_{Total} = [As^{5+}] + [As^{3+}]$) foi determinado com a adição de L-cisteína e HCl diretamente nas amostras de modo que suas concentrações fossem 1% (m/v) e 0,01mol/L, respectivamente, e o tempo de reação antes da amostra ser analisada foi de 50 min. A solução redutora de borohidreto de sódio a 0,5% (m/v) de $NaBH_4$ em solução 0,5% (m/v) de NaOH foi usada no sistema HG-AAS. Construiu-se uma curva de calibração de As^{3+} tratada com L-cisteína e HCl do mesmo modo que as amostras. Devido às condições restritas de acidez do meio para a utilização da L-cisteína, foram utilizadas apenas as amostras de água não acidificadas nestas determinações das concentrações de As_{Total}. A solução de borohidreto de sódio e a amostra foram misturadas pelo gerador de hidretos nas vazões 1:9 mL.min^{-1}, respectivamente.

Determinação da influência do As^{3+} na leitura da concentração de As_{Total}

A influência do As^{3+} na medida de As_{Total} foi verificada contra uma curva de calibração de As^{5+} (As_2O_5 em H_2O) sem a adição do pré-redutor L-cisteína, tanto nas amostras quanto nas soluções de calibração. A solução de borohidreto de sódio a 0,6% (m/v) foi preparada em solução de hidróxido de sódio 0,5%, momentos antes de sua utilização e a concentração do HCl foi de 10 mol.L^{-1}. A solução de borohidreto de sódio, o HCl e a amostra foram misturados pelo gerador de hidretos nas vazões 1:1:9 mL.min^{-1}, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Avaliação da $[As^{3+}]$ na leitura padrão de As_{Total}

A influência do As^{3+} em amostras com espécies inorgânicas, sem a etapa de pré-redução via adição de L-Cisteína na amostra, foi estudada utilizando-se as amostras de água não natural, i.e, água deionizada (DI), água mineral (AM) e solução padrão MERCK (SM), contendo As^{3+} e $As^{3+}+As^{5+}$ em concentrações conhecidas, e uma curva de calibração preparada a partir de soluções de As^{5+}.

Para as amostras (i) DI , (ii) SM e (iii) AM, onde foram adicionadas quantidades conhecidas de As^{5+} e As^{3+}, as concentrações de As = $[As^{5+}+As^{3+}]$ encontradas nas leituras foram superiores à soma das concentrações de As^{5+} e As^{3+} adicionadas (Figura 1). Nas amostras DI + As^{3+} que possuem apenas As^{3+} (Figuras 1-D e 1-H) observou-se também que os valores de As obtidos foram superiores às concentrações de As^{3+} adicionadas às amostras. Estes resultados também foram observados em amostras aciduladas, cujos nomes possuem o sufixo -Ac.

Os resultados indicam a existência de uma correlação linear entre a concentração de As^{3+} adicionada nas amostras e as concentrações obtidas nas leituras das amostras. Com as amostras DI+As^{3+} e DI+As^{3+}-Ac foi possível avaliar diretamente o incremento proporcionado pelo As^{3+} contra uma curva de calibração com solução de As^{5+}, pois este tipo de amostra é o que possui as menores possibilidades de interferências na leitura em função da ausência de outros elementos químicos, inclusive do As^{5+}, que estava ausente. Os valores de declividade das regressões lineares das amostras DI+As^{3+} e DI+As^{3+}-Ac foram 5,2 e 5,3, respectivamente. Nos demais tipos de amostras a análise dos dados por regressão linear forneceu declividades entre 5,2 e 6,5, com a média da declividade, levando-se em consideração todas as amostras, igual a 5,9 (± 0,6). O acréscimo proporcionado pela concentração de As^{3+} na leitura de As_{Total} das amostras sem pré-redução e contra uma curva de calibração com solução de As^{5+}, é igual, em média, a 5,9*$[As^{3+}]$. As discrepâncias observadas nos valores das declividades das retas das regressões lineares podem estar relacionadas a um efeito de matriz das amostras, a variações experimentais do equipamento e dos procedimentos de manuseio de amostras, uma vez que nas mesmas não foram encontrados elementos que interferem na formação de arsina.

Através da relação entre as concentrações de As^{3+} e de ($As^{5+}+As^{3+}$) obtida nas leituras das amostras propõe-se aqui um método de análise quantitativa da concentração total das espécies inorgânicas de As nas amostras. A análise quantitativa é feita através de duas leituras da amostra, sem a necessidade de adição de pré-redutores, de separações prévias das espécies de As antes da introdução da amostra no gerador de hidretos e de pré-concentrações das amostras. Numa leitura, com o HG-AAS calibrado com solução de As^{3+}, se determina a concentração exata de As^{3+}. Em outra leitura (Leitura $_{(As5+As3)}$), com o HG-AAS calibrado com solução de As^{5+}, obtém-se a concentração das espécies ($As^{5+}+As^{3+}$) mais o erro embutido devido ao As^{3+}. A concentração de As_{Total} poderá ser obtida através da equação algébrica de correção (Eq. 1), e a concentração de As^{5+} será obtida por subtração ($[As^{5+}] = [As_{Total}] - [As^{3+}]$).

$$[As_{Total}] = \text{Leitura}_{(As^{5+}+As^{3+})} - 5{,}9*[As^{3+}] \qquad \text{(Equação 1)}$$

Sob as mesmas condições de acidez e concentração de borohidreto de sódio e sem tratamento da amostra com pré-redutor, a formação da arsina depende da forma em que o arsênio se encontra presente nas amostras (Le *et al.*,1994; Shraim *et al.*,1999). Dentre as espécies inorgânicas a reação para formação de arsina a partir do As^{3+} é mais eficiente que a reação que ocorre

com o As^{5+}. O processo de formação de arsina a partir do As^{5+} sugere que ele tenha primeiro que ser reduzido a As^{3+} para depois formar arsina e a primeira etapa desta reação ocorre de modo mais lento que a segunda etapa da reação (Burguera, Burguera, 1997). Nos experimentos aqui conduzidos, utilizando-se a curva de calibração com solução de As^{5+}, [HCl]=1mol/L e $NaBH_4$ = 0,6% m/v, os valores das absorbâncias das amostras DI com 5 mg/L de As^{3+} foram cerca de 500% superiores aos resultados de absorbância obtidos com as amostras DI contendo 5 µg/L de As^{5+}. Uma vez que nem as amostras e nem a solução de calibração foram pré-reduzidas com L-cisteína, as condições de calibração utilizadas estavam ajustadas exclusivamente para a reação de formação de arsina a partir do As^{5+}, cuja reação é mais lenta que a formação de arsina a partir de As^{3+} formando, assim, menos arsina. Por esta razão as leituras das amostras contendo As^{3+} ou (As^{3+} + As^{5+}), sob as condições analíticas acima descritas, apresentaram concentrações de As superiores às que estavam realmente presentes nas amostras. Em suma, a diferença na capacidade de formação de arsina pelas diferentes espécies inorgânicas de As aliada ao modo de calibração do HG-AAS e ao tratamento dado às amostras foram os aspectos responsáveis pelas discrepâncias dos resultados obtidos nas determinações das concentrações de As_{Total} neste trabalho. Porém, como a influência do As^{3+} na determinação da concentração de As_{Total} é linear há a possibilidade da correção algébrica dos resultados obtidos para a concentração de As_{Total}, sendo necessário para isto que se conheça a concentração de As^{3+} da amostra.

CONCLUSÕES

- O método de especiação quantitativo das espécies inorgânicas de As permite a obtenção das espécies através de duas leituras da amostra a um custo baixo e com rapidez, sem a necessidade de pré-concentração e pré-redução da amostra com L-Cisteína.
- Pelo método quantitativo, numa primeira leitura é determinada a concentração do As^{3+}, a espécie mais tóxica, e numa segunda leitura é determinada a concentração de (As^{3+}+As^{5+}) com um erro embutido que é corrigido pela equação analítica: $[As_{Total}]$ = Leitura $_{(As^{5+}+As^{3+})} - 5,9*[As^{3+}]$
- O método quantitativo limita-se a amostras que contenham apenas espécies inorgânicas de As, como a maioria das águas superficiais e subterrâneas, e é indicado para programas de monitoramento ambiental de As_{Total} e das espécies inorgânicas de As em água.
- Este método pode ser utilizado por equipamentos de outras marcas ou modelos, desde que seja determinado o fator de correção do resultado obtido na leitura de (As^{3+}+As^{5+}) pertinente ao equipamento utilizado seguindo os procedimentos aqui apresentados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; RAWLINS, B.G. & MATCHULLAT, J. 2003. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environm. Geology*, 44:39-52.

CULLEN, W.R. & REIMER, K.J. 1989. Arsenic in the environment. *Chem. Rev.*, 98:713-764.

IRGOLIC, K.J. 1994. Determination of total arsenic and arsenic compounds in drinking water. In: CHAPPELL, W.R.; ABERNATHY, C.O. & COTHERN, C.R. (eds.). *Arsenic: exposure and health*. Northwood, U.K., Science and Technology Letters, p.51-60.

SHRAIM, A; CHISWELL, B. & OLSZOWY, H. 1999. Speciation of arsenic by hidride generation-atomic absorption spectometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium. *Talanta*, 50: 1109-1127.

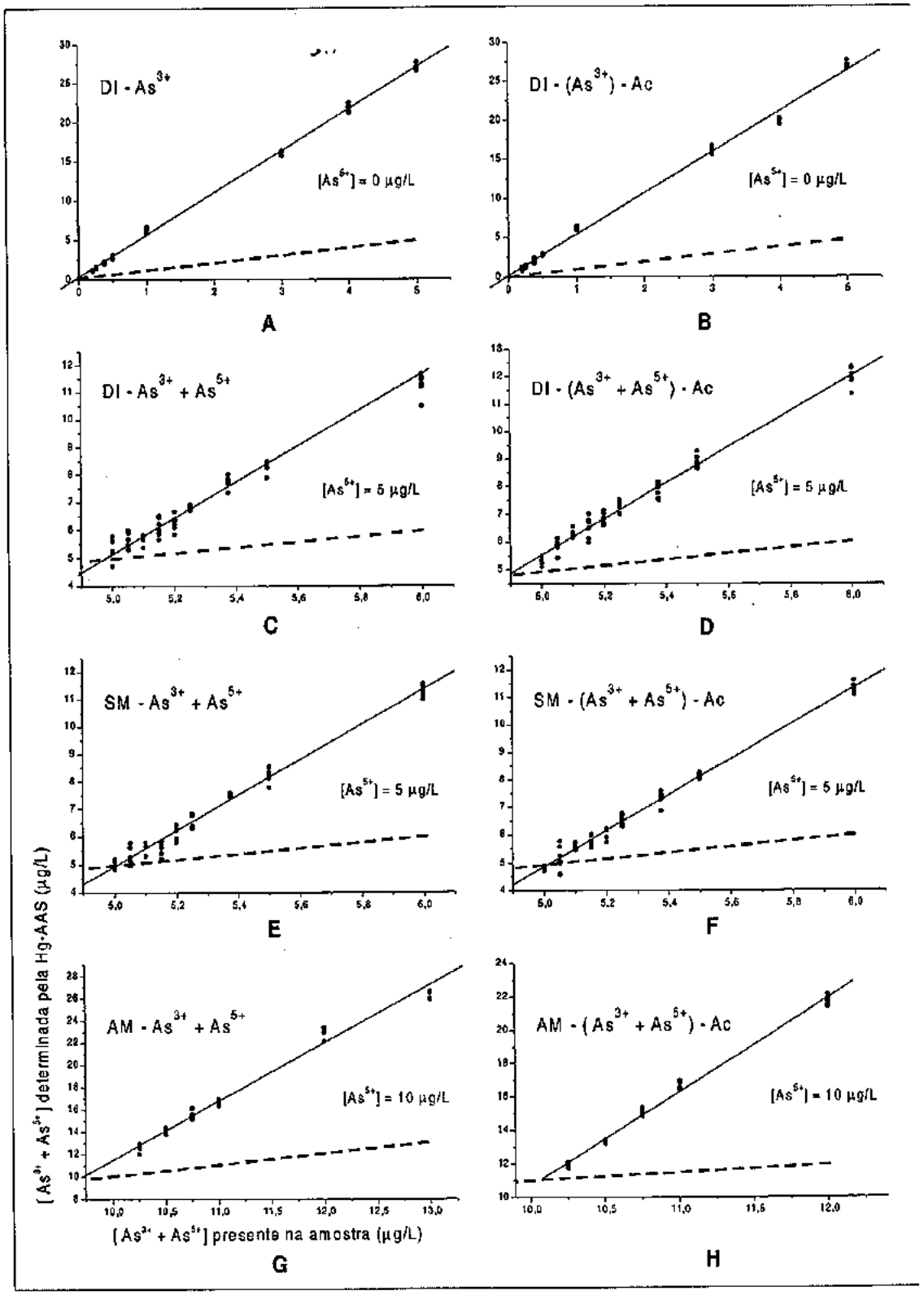


Figura 1. Concentrações de As_{Total} determinadas pela HG-AAS nas amostras de água (eixos das ordenadas) versus as concentrações de (As^{5+} + As^{5+}) realmente presentes nas amostras (eixos das abscissas). As retas cheias representam as regressões lineares dos dados com erro obtidos nas leituras e as retas pontilhadas são a representação hipotética das leituras caso os valores das determinações das concentrações de As_{Total} pela HG-AAS nas amostras fossem corretos. As concentrações de As^{5+} nas amostras são constantes e seus valores estão indicados nos interiores dos gráficos. Legenda: A – DI - As^{3+}; B - DI - As^{3+} – Ac; C- DI- As^{5+} + As^{5+}; D - DI- As^{5+} + As^{3+} – Ac; E – SM; F - SM-Ac; G - AM-As^{5+} + As^{3+}; H - AM-As^{5+} + As^{3+} -Ac . (Ac- amostra acidulada).

DISPERSÃO GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO NAS ÁGUAS DO DELTA E SEDIMENTOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS

Lima, W.N.[1]; Siqueira, G.W.[2]; Pereira, S.F.P.[2]; Lima, E.A.R.[1]; Saraiva, A.C.F.[3] & Pires, O.O.[2]

[1]Departamento de Química e Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (UFPA)
[2]Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQUANAM), Departamento de Química (UFPA)
[3]Laboratório Central da Eletronorte (LACEN), Belém-PA

ABSTRACT

This study shows some aspects of the geochemical dispersion patterns of arsenic in Amazonian water and sediments of Amazon continental sheft. The results show good correlation between As with Fe and Mn and some evidences of speciation similar to phosphorus.

INTRODUÇÃO

No ponto de vista geoquímico, pesquisadores nacionais e internacionais voltaram sua atenção ao estudo da ocorrência de metais pesados nos sedimentos de fundo da Plataforma Continental do Amazonas. Na tentativa de levar subsídios à compreensão dos processos geoquímicos relacionados com a dispersão do As no material transportado (fase liquida), no ambiente sob influência da foz do rio Amazonas, e depositado na plataforma continental (sedimentos), procedeu-se interpretação de fatos já relatados em trabalhos anterioressobre distribuição desse elemento químico nas áreas consideradas.

RELATO DO TRABALHO

As duas áreas consideradas para abordagem deste trabalho envolvem o ambiente sob influência da foz do rio Amazonas e Plataforma Continental do Amazonas (PCA). No primeiro caso, estão a região do delta, aí incluídos a área do porto de Santana (AP), o canal Norte, o canal Sul, a região das ilhas, o estreito de Breves e a embocadura do complexo rio Tocantins-rio Pará, bem como a baía do Oiapoque, perfazendo um total de 16 amostras (Figura 1). Para verificação de prováveis baixos níveis de As (valores de "*background*"), coletou-se, também, amostras de águas superficiais na baía de Marapanim (PA), aparentemente sem influência mais imediata dos despejos do rio Amazonas. No segundo caso foram selecionados 20 pontos de coleta, cobrindo uma área que se estende desde a foz do rio Pará (PA) até o cabo Orange (AP), sob as isóbatas de 19 a 100 m de profundidade, perfazendo um total de 20 amostras de sedimentos de fundo (figura 1). As amostras de águas foram coletadas a 20-30 cm de superfície, utilizando frascos de polietileno acoplados a um amostrador. As coletas foram realizadas a bordo do navio-patrulha BOCAINA (Marinha do Brasil). As amostras foram imediatamente preservadas com HCl (pH 2) e mantidas sob refrigeração a 4°C. As manipulações de laboratório (filtração em membrana de 0,45 mm e outros procedimentos) foram efetuadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQUANAM-UFPA) e as leituras de absorvância para As em espectrofotômetro de absorção atômica acoplado a um gerador de hidretos pertencente ao Laboratório Central da Eletronorte (LACEN-Belém/PA). Nesse procedimento, o As presente na amostra é convertido em arsina, empregando-se a técnica de geração de hidreto por meio do reagente boridreto. A curva analítica para o As (limite de detecção no espectrofotômetro do LACEN atinge 0,7128 mg.L^{-1}) levou ao estabelecimento da equação 1 (para obtenção da conservação de As total), chegando-se a um coeficiente de correlação de Pearson= 0,99747, [As] = -0,1513+89,442 (absorvância).

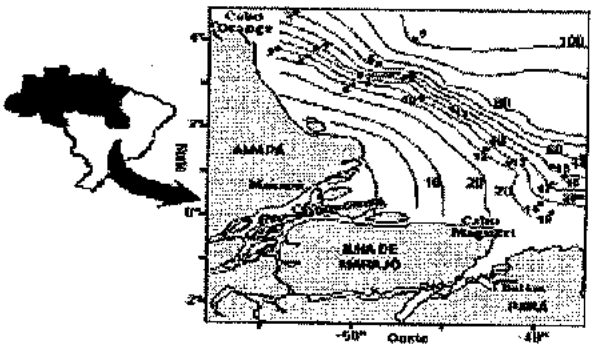


Figura 1. Mapa da região de estudo, com os pontos das coletas de águas no delta do Amazonas e sedimentos na Plataforma Continental do Amazonas.

Na Plataforma Continental do Amazonas, as amostras de sedimentos de fundo foram coletadas com auxílio de "pegadores" dos tipos "Van Veen" e "Box Corer", no âmbito do programa REVIZEE (Recursos Vivos da Zona Econômica Exclusiva), a bordo do Noc. ANTARES (Marinha do Brasil). Procedeu-se a secagem das amostras a 60°C durante 24 h e posterior peneiramento (malha de 63 mm), visando análises granulométricas e químicas. Para as determinações analíticas, procedeu-se obtenção de frações mais finas que 230 mesh. Para o As total foi efetuado ataque ácido mediante $HClO_4$+HF, seguido de retomada sucessivas de HCl e HNO_3. O As foi convertido em arsina mediante geração de hidreto, e procedidas leituras de absorvância por absorção atômica/forno de grafite (Laboratório Químico e Mineral LAKEFIELD GEOSOL/MG).

Os resultados obtidos para as amostras de águas superficiais mostram concentrações (em mg.L^{-1}) de As (total) variando de 3,10 (na área do porto de Santana/AP), passando por valores

intermediários e máximo entre 3,38 a 16,05 (no canal do Norte), estendendo-se de níveis abaixo de 0,7 (limite de detecção) a 6,84 (no estreito de Breves), com 7,03 (no rio Tocantins), mantendo certa constância em 4,77 e 5,00 (no rio Pará) e 5,37 na baía do Oiapoque (AP). Embora teores de outros elementos tenham sido também determinados (Pb, Cd, Mn, por exemplo, LAQUANAM), cabe, aqui, considerar enfática a provável associação entre As e Mn, levando-se em conta a existência de rejeitos de minério de Mn, ricos em As, acumulados de modo indevido a "céu aberto", às proximidades de porto de Santana (AP). Deste modo, procedeu-se breve estimativa sobre montagem de um diagrama entre As e Mn. Os resultados obtidos mostram um coeficiente de correlação de Pearson de 0,5407, quando se considera, apenas, as amostras coletadas no canal Norte. Quando se leva em conta o conjunto de teores de todas as amostras aqui relatadas, o coeficiente situa-se abaixo de 0,50. Embora utilizando-se um conjunto pouco representativo, tais resultados parecem indicar ocorrência de associação entre As e Mn, porém menos significativa do que se esperaria caso a origem única fosse os rejeitos de minério de Mn rico em As. Por sua vez, as amostras de águas superficiais, coletadas na bacia de Marapanim, incluindo a baía de mesma denominação (talvez com menos influência dos despejos oriundos da foz do rio Amazonas), apresentaram teores de As sempre abaixo do limite de detecção do método aqui utilizado (0,7mg.L^{-1}), situação essa também observada em amostras coletada no estreito de Breves (teores variando abaixo de 0,7 a 6,54 mg.L^{-1}).

A associação geoquímica entre As e Mn é, provavelmente, mais intensa no contexto amazônico. Sob o ponto de vista geológico, as fontes de As e Mn são, predominantemente originárias da região dos Andes, a julgar pelos estudos geoquímicos já implementados, tanto nas bacias de drenagem amazônica, como também na Plataforma Continental do Amazonas. Os estudos de Seyler & Boaventura relatados por Scarpelli levaram a estimativas sobre emissões atmosféricas de As, oriundas de atividades antropogênicas (notadamente desmatamento e queimadas), que chegam à cerca de 250 toneladas de As anualmente. Também Scarpelli com base nos dados de Seyler & Boaventura apresenta, por exemplo, teores de As em águas fluviais, que transportam materiais (dissolvidos, particulado), oriundo dos Andes, que atingem valores elevados quanto 1530 mg.L^{-1} (As dissolvido) e 2410 mg.L^{-1} (As particulado) registrados no rio Solimões (Amazonas). Scarpelli assinala, ainda, além de outras cargas de As total (dissolvido e particulado), ao longo do curso das bacias de drenagem do rio Amazonas, uma concentração de As nas águas do rio Amazonas, da ordem de 800 mg.L^{-1}, sendo 700 na forma dissolvida e 100 na particulada.

Com efeito, a ocorrência de minerais pesados tem sido registrado nesses sedimentos da plataforma (ver, por exemplo, Barreto *et al.*); por outro lado, desde os trabalhos pioneiros de Gibbs tem sido relatada a predominância de argilominerais nesses sedimentos, denominado a caulinita, a illita e a montmorillonita entre outros. A possibilidade de ocorrência de óxidos hidratados e hidróxidos de Fe e Mn, bem como minerais autigênicos (siderita, pirita, glauconita, por exemplo) têm sido mencionadas.

Especificamente sobre a ciclagem de As nos sedimentos da plataforma, destaca-se aqui o estudo de Sullivan & Aller, que buscou elucidar o controle maior do comportamento diagnético do As (perfis verticais, dissolvido, particulado), mostrando uma distribuição dessa espécie química, onde teores máximos foram registrados nas águas intersticiais de material de subsuperfície (aproximadamente 2 a 4 mM, ou seja, 0,15 mg.L^{-1} a 0,30 mg.L^{-1}) e enriquecimento (máximo em torno de 175 nmol.g^{-1}, ou seja, cerca de 13,2 mg.g^{-1}) na fase sólida associada ao Fe (II). Observaram-se também a importância da ocorrência de oxi-hidróxidos de Fe e da presença de matéria orgânica nos processo geoquímicos envolvendo o As nos sedimentos costeiros, e consideraram mínimos os efeitos oriundos de fontes antropogências na plataforma.

A exemplo do estudo de Sullivan & Aller nos trabalhos envolvendo a determinação de As na plataforma e resumidos na tese de doutoramento de Siqueira registrou-se teores máximos de As total em torno de 27 mg.g^{-1}, com provável associação com Fe e Mn, mas não se observou correlação significativa com a matéria orgânica. Os percentuais de Fe nos sedimentos oriundos da plataforma oscilaram de 0,60 a 4,60 (com média em 3,85±1,02%) e de Mn, de 0,09 a 0,10 (com média em 0,096±0,02%), ficando a matéria orgânica sempre abaixo de 1%. Com efeito, quando se interpreta os resultados obtidos por Siqueira relacionados aos coeficientes de correlação de Pearson para os pares de As-Fe (0,63), As-Mn (0,67) e Fe-Mn (0,89), pode justificar alguma associação com óxidos hidratados e hidróxidos de Fe e Mn. No entanto, quando se observa que os coeficientes relacionados com os pares Al-Fe (0,94) e Al-Mn (0,77), aparecem indicativos da associação mais estreita com argilominerais e mesmo com a fase residual de minerais pesados. Finalmente, as associações entre Al-P (0,94), Fe-P (0,93), Mn-P (0,76) e As-P (0,70) mostram que o As acompanha as fases minerais remobilizadoras ou não.

CONCLUSÕES

A dispersão geoquímica de As mostra fases geoquímicas associadas ao material dissolvido (águas superficiais) e particulada (sedimentos de fundo). Por sua vez, os indicadores estatísticos mostram clara associação entre As, Al, Fe e Mn (argilominerais e oxi-hidróxidos de Fe e Mn ou de As e os demais com fases residuais de minerais pesados). No entanto, como a química do As é, sob o ponto de vista ambiental, muito semelhante à do fósforo é provável que, sob ambiente oxidante (águas superficiais, principalmente) domine a forma iônica de As pentavalente (arsenato), enquanto no ambiente redutor prevaleça o As trivalente (arsenito) envolvendo formas solúveis e insolúveis fixadas nos sedimentos de fundo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NITTROUER, C.A. & DeMASTER, D.J. 1996. The Amazon shelf setting-tropical, ergetic and influenced by large river. *Cont. Shelf. Res.*, (16):553-573.

BOYLE, E.A.; HUESTED, S.S. & GRANT, B. 1982. The chemical mass balance of the Amazon Plume–II, copper, nickel and cadmium. *Deep Sea Reseach.*, 26:1355-1364.

SIQUEIRA G.W. 2000. *Estudos dos teores e biodisponibilidade de metais pesados (Cr, Co, Ni, Zn, Cu, Fe e Mn), em sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, entre os Cabos Orange e Norte (AP)*. São Paulo, IO,USP, 127p. Dissertação de mestrado.

SIQUEIRA, G.W. 2003. *Estudo dos teores de metais pesados e elementos em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista/São Paulo) e Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental do Norte do Brasil)*. São Paulo, IO,USP, 308p. Tese de doutorado. Submetida.

LAQUANAM. 2001. Caracterização de metais pesados no delta do rio Amazonas. Relatório de pesquisa. Belém, UFPA/Laboratório de Química Analítica Ambiental/Departamento de Química,).

SEYLER, P.T. & BOAVENTURA, G.R. 2001. Trace elements in the mainstream Amazon river. In: MCCLAIN, M. E.; VICTORIA, F.R.L & RICHEY, J.E. (Eds.). *The biogeochemistry of the Amazon basin*. Oxford Press, p.307-327.

SCARPELLI, W. 2002. *Arsênio do minério de manganês da serra do Navio (AP)*. Relatório Técnico. Disponível em http:www:wicar a attglobal.net

ALLER, R.C.; MACKIN, J.E. & COX. R.T. 1986. Diagenesis of Fe and S in Amazon inner shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications for the genesis of ironstones. *Cont. Shelf. Res.*, 6:263-289.

GIBBS, R.J. 1977. Transport phase of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 88:829-843.

BARRETO, L.A.; MILLIMAN, M.D.; AMARAL, C.A.B. & FRANCISCONI, O. 1975. Upper continetal margim sedimentation pd Brazil, part II, Northern Brazil. In: *Contributions to Sedimentolgy of Brazil*. Stuttgard, 4:11-43.

GIBBS, R.J. 1967. The geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factore control the salinity and the composition and concentration of suspended solids. *Bull. Geol. Soc. Am.*, New York, 78:1203-1232.

SULLIVAN, K.A. & ALLER, R.C. 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. Geochimica Cosmochimica. *Acta*, 60:1465-1477.

ASPECTOS GEOQUÍMICOS DAS ÁGUAS MINERAIS DE CAMAÇARÍ/DIAS D'ÁVILA, BAHIA.

Jesus, E.C.C.[1]; Cruz, M.J.M.[2] & Korn, M.G.A.[3]

[1]Mestranda de Geoquímica e Meio Ambiente. euliane@ufba.br; [2]Professor Orientador; [3]Co-orientadora; Posgema (UFBA). posgema@ufba.br.

ABSTRACT

The natural water storage knowledge had been fundamentally important for rational use and preservation of its characteristics. This makes the water useful in from both, economic point of view and population water supply. The analysis of the geochemical aspects of mineral water from Camaçari/Dias D'avila region, Bahia state, compare the data between water from natural sources and from water bottles in the commercial centers. The results showed the water quality for the water resources from the São Sebastião aquifer.

INTRODUÇÃO

A área de estudo está localizada na Região Metropolitana de Salvador às margens da BA – 093 na altura do entroncamento de Dias D'Ávila, dentro do domínio da bacia sedimentar do Recôncavo caracterizada pelas formações Barreiras, Marizal e São Sebastião (Figura 1), onde se encontra um sistema aqüífero de ótima qualidade e grande reserva, estimada por - Lima (1995) em seiscentos bilhões de metros cúbicos. Este aqüífero é intensamente explorado para o abastecimento do Complexo Petroquímico de Camaçari, cidades do entorno e engarrafadoras de água mineral. Diante disso torna-se necessário um estudo mais aprofundado sobre as fontes produtoras de água mineral dessa região, analisando variações de composição química e variações entre as fontes.

GEOLOGIA DA BACIA DO RECÔNCAVO

A Bacia Sedimentar do Recôncavo é caracterizada litológicamente pelas formações seguintes: Afligidos, Sergi, Aliança, Itaparica, Candeias, Salvador, Marfim, Pojuca, São Sebastião, Marizal e Barreiras - Sapucaia et al. (2001).

Geologia da Formação São Sebastião

A formação limita-se na parte inferior pela formação Ilhas e superior com a formação Marizal ou a formação Barreiras. Tem sua maior seção localizada na região de Lamarão do Passé – Dias D'Ávila e recobre cerca de 60% da bacia do Recôncavo. A formação São Sebastião é caracterizada por arenitos finos e grossos, coloração amarela, friáveis, feldspáticos, intercalados com níveis argilosos. Apesar da formação ter composição litológica praticamente homogênea - Viana *et al.* (1971) o dividiu

em três membros distintos denominados de Paciência, Passagem de Teixeira e rio Joanes.

Hidrogeologia

A formação São Sebastião na bacia sedimentar do Recôncavo contém um dos mais importantes sistemas aqüífero do Estado em termos de reservas e qualidade da água. Este sistema aqüífero é composto por duas partes: freático e o semiconfinado, - Lima (1995). O sistema freático é composto pelas formações Barreiras, Marizal e parte superior da formação São Sebastião, onde, seu armazenamento é limitado, mais controla substancialmente a recarga do sistema artesiano regional. O aqüífero semiconfinado se caracteriza por uma sucessão vertical de camadas e arenitos e folhelhos interestratificados, freqüentemente seccionada por sistemas escalonados de falhas gravitacionais - Lima (1999). Evidenciando a variação da qualidade da água entre diferentes níveis arenosos, assim como a possibilidade de interconexão hidráulica do fluxo entre os vários arenitos, tanto verticalmente, através de folhelhos semipermeáveis, como lateralmente, através de superfícies ou zonas de falhamentos - Lima & Miranda (1988).

RELATO DO TRABALHO

Foi realizada uma campanha de duração de dois dias, para a coleta de amostra de água mineral nas engarrafadoras da região de Dias D'Ávila. Os pontos de coleta foram demarcados com o uso do GPS. Foram analisados parâmetros não conservativos "in situ", onde foram amostrados a temperatura da água na fonte, o pH, a condutividade, o TDS e o sal dissolvido. Cada amostra foi colhida em um recipiente plástico devidamente descontaminados com volume de um litro, com duas réplicas cada ponto amostrado com exceção da fonte Santo Antônio da concessionária Fratelli Vita e da Fonte Tropical II da concessionária Maiorca com apenas uma réplica. As amostras foram levadas ao laboratório acondicionadas devidamente para conservação das características da amostra até serem colocadas no refrigerador para guardar as analises laboratoriais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a tabela 1, podemos observar que a fonte Tropical II da concessionária Maiorca apresenta maior conteúdo de sólidos dissolvidos e, conseqüentemente, maior condutividade elétrica. O pH entre as fontes foram iguais com exceção da fonte Santo Antônio da concessionária Fratelli Vectra com 5,18 e as demais com 4,6. Comparando estes dados no gráfico da figura 02, onde, é evidenciado que os valores de pH e temperatura praticamente não variam entre as fontes o que não ocorre com a condutividade elétrica e sólidos dissolvidos. Esses dados comparados com os dados dos rótulos das águas minerais correspondem á maioria dos valores dos valores. Como pode ser observado na tabela 1 o pH observado em campo comparado com o descrito nos rótulos tem pequenas variações. A temperatura se comporta se comporta da mesma forma com exceção da fonte São Francisco de Assis da engarrafadora Fratelli Vita com um grau de diferença, este fato pode estar relacionado com a baixa temperatura do dia da coleta associada a precisão do aparelho. A condutividade elétrica variou em todas as fontes e em relação aos dados publicados pelas concessionárias, sendo mais acentuada esta diferença na fonte Esmeralda da concessionária Indaiá, essas variações podem ser atribuídas ao período chuvoso em que há maior recarga do aqüífero e conseqüentemente maior aporte de sais dissolvidos alterando a composição das águas da região (figura 03).

CONCLUSÕES

Os dados observados demonstram a homogeneidade entre as fontes da região com variações mínimas observadas além de variações que inferem características específicas do aqüífero no local do poço ou a mistura com águas mais profundas através do sistema de falhas. Comparando os dados de campo com os dados observados nos rótulos das águas minerais, ocorrem variações na condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos o que pode ser atribuído ao período chuvoso da amostragem. Os dados ainda inferem a necessidade de um monitoramento para o conhecimento das variações ocorridas nas águas minerais do aqüífero durante as estações do ano e o conseqüente aumento na recarga do aqüífero. Os resultados analisados em campo confirmam a qualidade desta importante reserva de água apesar de ressaltar as variações na composição das águas minerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LIMA, O.A.L. 1995. Condições geohidrológicas e geotécnicas na Região Metropolitana de Salvador. In: *Planejamento Ambiental para Salvador – Documentos Preliminares*. Prefeitura Municipal de Salvador.

LIMA, O.A.L. & MIRANDA, T.A.D. 1988. Condições hidrológicas dos aqüíferos artesianos na região do Complexo Petroquímico de Camaçari, Bahia. *Rev. Bras. Geoc.*, 18:43-49.

LIMA, O.A.L. 1999. *Caracterização hidrológica e dos padrões de migração da poluição no sistema aqüífero Recôncavo*. Universidade Federal da Bahia, 123p. Tese para concurso professor titular.

SAPUCAIA, N.S. 2001. Integração geológica entre a bacia do Recôncavo e seu embasamento: estudo através de algumas áreas-alvo. Salvador, UFBA/Instituto de Geociências, 49p. Monografia de graduação.

VIANA C.F.; GAMA Jr., E.G.; SIMÕES, I.A.; FONSECA, J.R. & ALVES, R.J. 1971. Revisão estratigráfica da bacia do Recôncavo/Tucano. *Bol. Tec. Petrobrás*, 14:157-192.

Tabela 1. Analise comparativo entre os valores de campo e os dados obtidos nos rótulos.

Analise comparativo									
Engarrafadora		Cond. µS/cm		PH		TDS mg.l^{-1}		T °C	
		campo	rotulo	campo	rotulo	campo	rotulo	campo	rotulo
Indaiá - Fonte Esmeralda		53,20	37,70	4,64	4,59	50,00	25,00	27,40	27,50
Maiorca - Tropical II		58,30	53,30	4,55	4,76	56,00	37,10	26,80	27,00
Fratelli Vita	Santo Antônio	45,60	N. A.	5,18	N. A.	46,00	N. A.	30,90	N. A.
	São Francisco de Assis	48,10	43,10	4,58	4,90	46,00	26,11	27,00	28,00
Média		86,13	57,27	23,20	6,28	82,67	37,74	36,20	36,67

N. A.=Não se aplica.

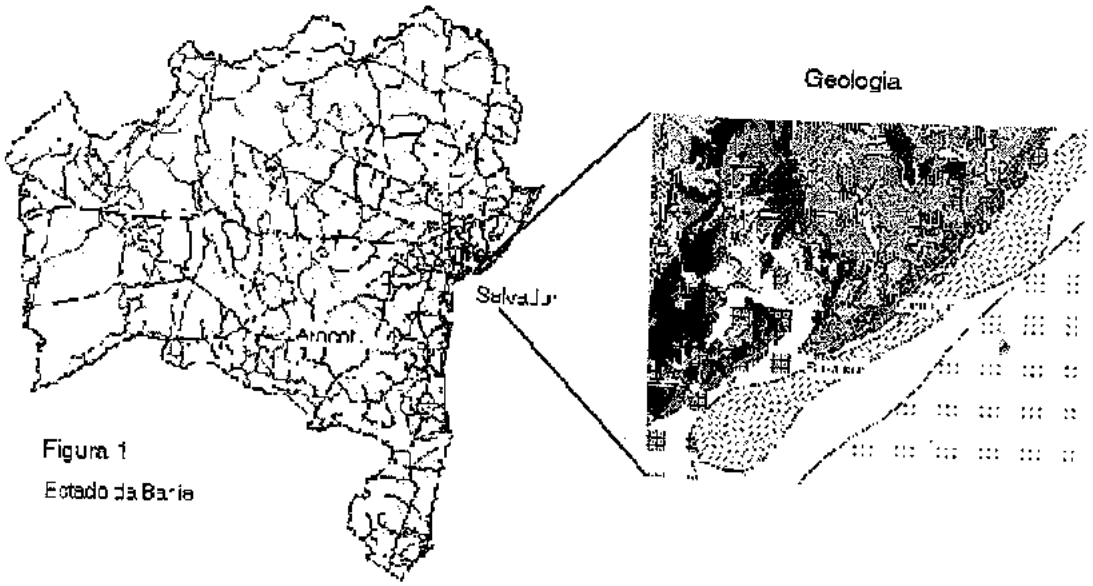


Figura 1
Estado da Bahia

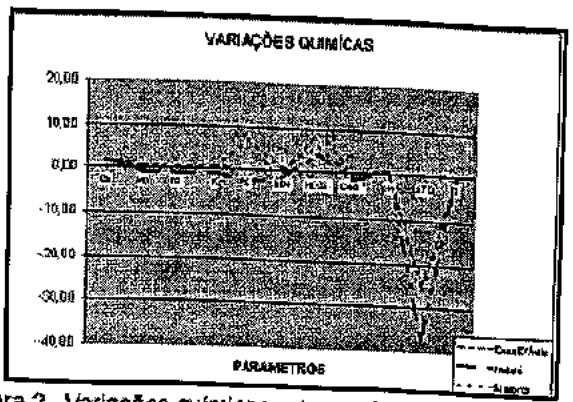


Figura 2 - Variações químicas entre as águas minerais do mercado local

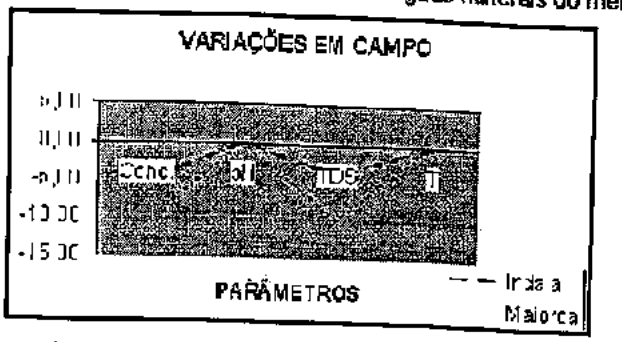


Figura 3 - Variações químicas entre fontes (dados na boca do poço).

ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS E CONSIDERAÇÕES GEOQUÍMICAS SOBRE AS ÁGUAS FLUVIAIS DO ACRE

Costa, M.L.[1,2]; Almeida, H.D.F[1]; Rego, J.A.R.[1]; Jesus, I.M.[3]; Sá, G.C.[3]; Brabo, E.S.[1,3]; Santos, E.O.[2] & Angélica, R.S.[1,2]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA). mlc@ufpa.br
[2]Pesquisador-Bolsista/CNPq; [3]Instituto Evandro Chagas. Belém-PA

ABSTRACT

The rivers of Acre can be classified as of white waters, that is to say limnologically euthrophic.They have their nascent in pré-Andean geological terrains and their waters and sediments feed the river system Solimões-Amazonas. The physico-chemical characteristics of their waters confirm the euthrophic nature and are responsible for development of high fertil beaches used for agriculture purpose. The values are superior than the values observed in another fluvial basins of white waters in Amazônia. They allow to delineate the central area of Acre as the most distinctive in terms of higher values and of larger fertility and possibly the one that is receiving larger pré-Andean sedimentary contribution in the recent times.

INTRODUÇÃO

Desde que os primeiros viajantes e pesquisadores adentraram a região amazônica, depararam-se com a diversidade das águas de seus rios, em termos de cor, transparência e produtividade biológica (vegetal e animal). Verificaram que a cor e a transparência estavam interligadas com a carga em suspensão. Mais tarde, Sioli & Klinge (1962), Sioli (1963; 1965, 1968) observando e estudando estas águas, utilizaram-nas para classificar os seus respectivos rios, distinguindo: 1) rios de **águas brancas** (limnologicamente são eutróficos); 2) rios de **águas pretas** (oligotróficos); e 3) rios de **águas claras** (distróficos).

O principal rio que constitui a bacia amazônica no Brasil, o caudal Solimões-Amazonas (Ucayali e Marañon na *Amazonia* Peruana) é formado de águas brancas, mais conhecidas por águas barrentas, por conterem muito material inorgânico na fração silte-argila em suspensão. O rio Negro, principal afluente da margem esquerda deste caudal é, por sua vez, um rio típico de águas pretas. Os rios Tapajós e Xingu, grandes afluentes da margem direita, representam os rios de águas claras (Grabert, 1991). Os rios Madeira, Purus, Juruá, Javari, entre outros, da margem direita e o Napo, Putumayo e Japurá da margem esquerda, são como o próprio caudal Solimões-Amazonas, de águas brancas. Ou seja, enquanto o grande caudal é constituído unicamente de águas brancas, seus afluentes podem ser formados de quaisquer um dos três tipos principais. Notavelmente, os rios de águas pretas se encontram na margem esquerda, enquanto os de água branca na direita e em parte na esquerda, e os de águas claras na margem direita, já no baixo Amazonas (Amazônia Oriental) (Figura 1).

Os rios de águas brancas têm suas nascentes e seus cursos superiores nos terrenos pré-andinos (principalmente no Peru e em parte na Colômbia), e seus vales estão assentados e entalhados em terrenos sedimentares mais jovens (Holoceno a Mioceno), nos cursos superiores e mais antigos (Mioceno a Cretáceo) nos cursos inferiores. Grande parte de sua carga em suspensão é depositada em suas planícies aluvionares atuais e antigas, que tem, assim, direta ou indiretamente, origem pré-andina (Figura 1), cobrindo os estados do Acre e parte de Rondônia e Amazonas.

Os rios de águas pretas, drenam terrenos geológicos do Escudo (região setentrional), geralmente muito intemperizados, cobertos por densa floresta tropical, onde reinam muitos lagos, pântanos e terrenos com podzols, que liberam principalmente matéria orgânica e pouca carga mineral.

Os rios de águas claras (região oriental) também drenam terrenos similares, porém não alagados, portanto, sem domínio de podzols. Essas três grandes unidades de águas fluviais mostram forte relação com a geologia dos terrenos drenados e também com o clima dominante, e, por conseguinte, com a natureza orgânica (fatores biológicos e bioquímicos) e a composição química e mineralógica dos solos (Sioli, 1968; Irion, 1976; Grabert, 1991). Enquanto a região das águas pretas caracteriza-se pela mais alta pluviosidade da Amazônia, terras baixas e domínio de pântanos e solos podzols, a de águas brancas por menor pluviosidade, terras sedimentares baixas, floresta aberta, cambissolos, vertisolos, podzólicos etc.

Em toda a Amazônia, os terrenos do estado do Acre se destacam pelo domínio integral dos rios de águas brancas ou barrentas, representados por duas grandes bacias (Purus e Juruá). São rios que nascem no Peru, próximos à fronteira com o Acre, nos departamentos de Loreto e Ucayali, nas terras altas do leste do rio Ucayali. Atravessam todo o estado do Acre e o sudoeste do estado do Amazonas, correndo paralelos entre si, até desaguarem no rio Solimões, à montante de Manaus. Na mesma região de nascente, surgem alguns rios importantes como o Madre Dios, Guaporé, Mamoré e Beni, que formam o rio Madeira. O Purus, com 3.211 km de extensão, e o Juruá com 3.283 km, são navegáveis durante o período de cheias, em grande parte do seu percurso. São rios meandrantes, que serpenteiam terrenos planos e baixos, com cobertura vegetal jovem, e ampla planície de inundação. Apresentam também barrancos, de 5 a 20 m de altura, contrapostos por praias silto-arenosas, intensamente cultivadas durante a estiagem. Embora todas essas características

chamem a atenção de qualquer viajante estrangeiro, as propriedades físico-químicas dessas águas e do seu material em suspensão, e, por conseguinte, a origem e as conseqüências destas propriedades, ainda não foram objeto de estudos sistemáticos e de detalhe. Brabo *et al* (2003) são os primeiros a divulgarem dados físico-químicos parciais sobre as águas dos rios Acres e seus principais afluentes na região oriental do Estado.

O presente trabalho apresenta os resultados preliminares obtidos em pesquisas recentes sobre as águas dos rios Purus e Juruá e seus tributários, dentro do estado do Acre, e discute a origem e importância ecológica e econômica desses rios.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As águas dos rios são brancas ou barrentas graças à sua expressiva carga de sedimentos em suspensão, formada principalmente por material em fração silte-argila, composta de quartzo, feldspato e argilo-minerais (esmectita, caulinita, illita) e muscovita, similarmente ao rio Solimões, alimentado em parte por estes rios.

O pH alcalino, um forte contraste com a grande maioria dos rios da Amazônia, varia de ligeiramente neutro a alcalino, mais alto nos rios Purus, Envira e Tarauacá (8.10-8.30) e mais baixos no rio Acre (6,45 a 6,95; 7.5) e no rio Moa (6.9), que não é um rio de água branca (Figuras 2 e 3). A condutividade no rio Acre varia 328 a 485 $uScm^{-1}$. O total de sólidos dissolvidos (TDS) varia de 197 a 287 mgL^{-1},média de 249 mgL^{-1} no rio Acre, enquanto nos rios Purus, Envira e Tarauacá é bem mais elevada (Figura 3). A condutividade mais elevada foi observada no rio Acre e a mais baixa no Moa. A temperatura média das águas fluviais é da ordem de 28°C, superior à média do ar atmosférico, de 24.5°C (Figura 3). Os valores de OD concentram-se na região entre o Purus e o Tarauacá, que ao lado dos valores também altos de pH e TDS, delineiam uma área central bem distinta. Nesta região, estão também os valores mais altos de PO_4^{3-} e SO_4^{2-}. Ela é também, por sua vez, a mais rica em silte e a que apresentou em seus sedimentos praianos os melhores índice de fertilidade. Essas características das águas delimitam a área de influência dos cambissolos eutróficos, que constituem os terrenos das bacias dos rios Envira e Tarauacá, que drenam terrenos sedimentos silto-argilosos, formados de quartzo, esmectita, caulinita, feldspatos e carbonatos, e localmente com acúmulos de ossos fósseis apatíticos. Os sedimentos em suspensão, que representam os valores elevados de TDS, têm igual composição mineralógica, e assim contribuem para o pH alcalino. O rio Acre, eixo de maior ocupação humana e urbana do Estado, principal pólo de colonização, embora com valores elevados nos principais parâmetros físico-químicos e químicos, são inferiores aos dos rios da região central (Purus, Iaco, Envira e Tarauacá), representando assim, de fato, outras condições geológicas.

O rio Moa, afluente pela margem esquerda do rio Juruá, destaca-se do Juruá e, por conseguinte, do Purus, por apresentar pH ácido, valores muitos baixos de TDS, PO_4^{3-} e SO_4^{2-}, de condutividade e temperatura. É um rio de águas claras e frias (em média 24°C). Suas praias são de areia quartzosa, não cultivadas, ao contrário dos demais rios. Seus cursos médio e alto drenam terrenos cristalinos da Serra Divisor-Moa.

CONCLUSÕES

Os rios que drenam o estado do Acre são dominantemente de águas brancas ou barrentas, com características físico-químicas de suas águas e dos sedimentos em suspensão mais acentuadas do que o caudal Solimões-Amazonas. Estes dados indicam estreita relação dos mesmos com os terrenos geológicos pré-andinos, situados em suas nascentes, cujos produtos de alteração física, e apenas parcialmente química, estão sendo transportados e depositados por estes rios. Com isto, possibilitam a formação de terras de elevada fertilidade, onde as praias são os solos de tempo real, renovados anualmente. Essas águas permitiram demonstrar, ainda, que a região definida pelas bacias dos rios Envira e Tarauacá constitui um ambiente específico, jovem, de alta fertilidade. Tudo isto faz com que a região do Acre represente um ecossistema jovem e distinto de toda a Amazônia brasileira.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto SelenMeras 476.874/01 e a FUNTAC-Governo do Estado do Acre, pelo apoio em atividades de campo em 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRABO, E.S.; ANGÉLICA, R.S.; SILVA, A.P.; FAIAL, K.R.F.; MASCARENHAS, A.F.S.; SANTOS, E.C.O.; JESUS, I.M. & LOUREIRO, E.C.B. 2003. *Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon. Water, Air, and Soil Pollution*. No prelo.

GRABERT, H. 1991. *Der Amazonas: Geschichte und Probleme eines Stromgebietes zwischen Pazifik und Atlantik*. Berlim, Springer-Verlag, 235p.

IRION, 1976; SIOLI, H. & KLINGE, H. 1962; Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, ser. Ciênc Terra*, 1:27-41.

SIOLI, H. 1963. A limnologia e a sua importância em pesquisas da Amazônia. *Amazoniana*, 1:11-35.

SIOLI, H. 1968. Hydrochemistry and geology in the Brazilian Amazonian region. *Amazoniana*, 1:267-277.

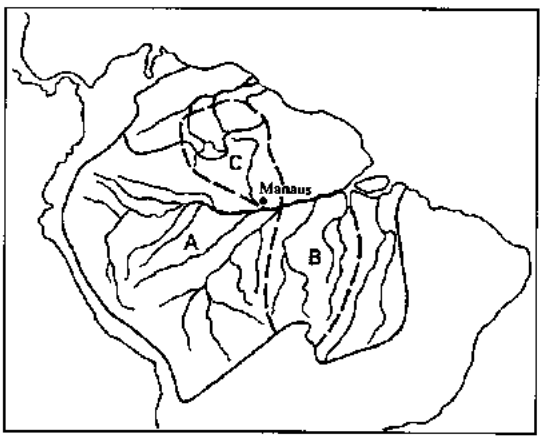


Figura 1. Distribuição regional dos principais tipos de águas fluviais na região Amazônica. Modificado de Grabert (1991). A) predominância de águas brancas onde se insere a região investigada; B) dominada por águas claras; C) dominantemente águas pretas.

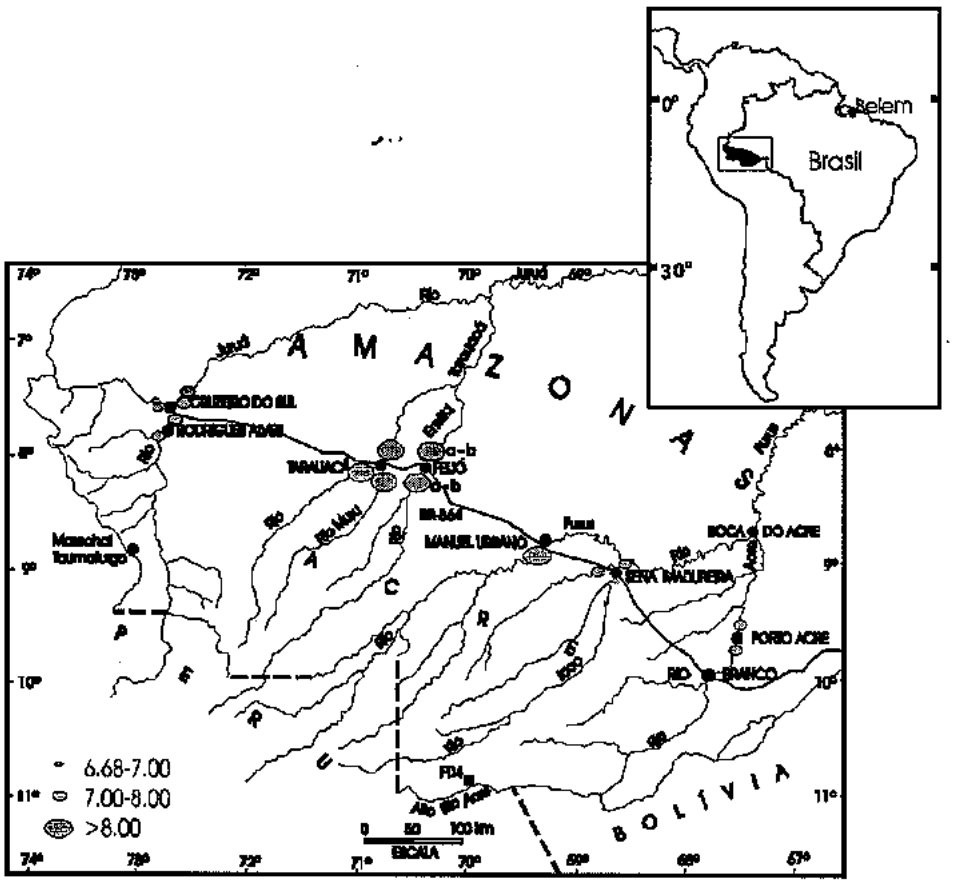


Figura 2. Localização do estado do Acre e distribuição areal do pH.

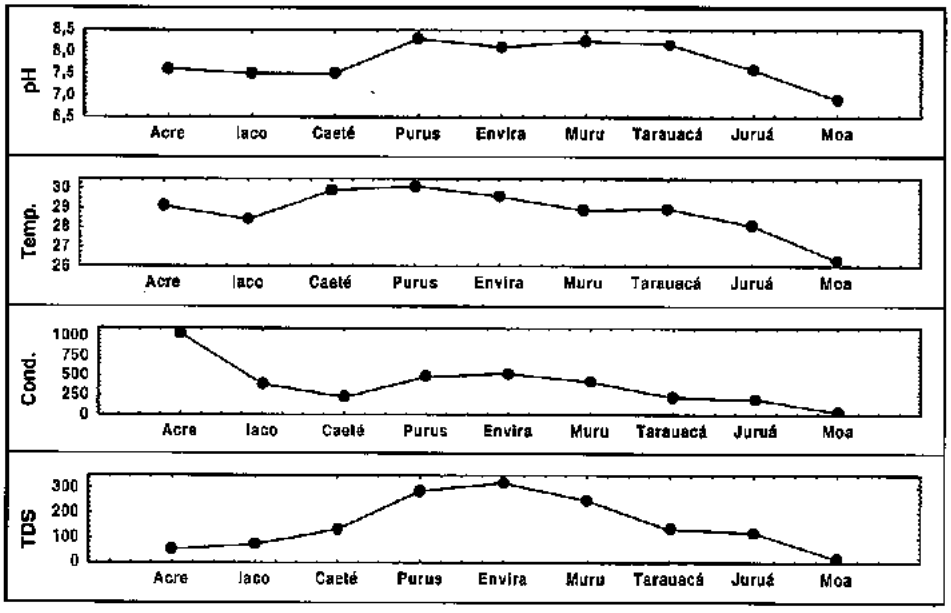


Figura 3.Distribuição areal dos valores de pH, T, Condutividade e TDS nas águas fluviais do estado do Acre.

OXIGÊNIO-18 DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA REGIÃO DE LIMOEIRO DO NORTE - BAIXO JAGUARIBE (CE)

Frischkorn, H.[1]; Gomes, D.F.[2]; Santiago, M.M.F.[3]; Mendonça, L.A.R.[3] & Freire, G.S.S.[2]

[1]Depto. de Engenharia Hidráulica e Ambiental (UFC); [2]Departamento de Geologia (UFC); freire@ufc.br;
[3]Departamento de Física (UFC). marlucia@fisica.ufc.br

ABSTRACT

Studying the cause for losses in the flow of Jaguaribe river, we determined the concentration of oxigen-18 in surface and ground waters in the region of Limoeiro do Norte. This paper presents $\delta^{18}O$ values for the Jaguaribe river and their seasonall changes.

INTRODUÇÃO

A área de estudo (Figura 1, Tabela 1) está inserida na sub-bacia do Baixo Jaguaribe, compreende um trecho onde o alargamento da planície aluvial é pronunciado, cobre a área entre a BR-116 e encosta da Chapada do Apodi. Neste trecho, aproximadamente 5 km à jusante da localidade de Peixe Gordo, o rio Jaguaribe divide-se em dois braços, isolando uma faixa de terra com comprimento maior de 30km e largura média de 5,5km. Esta porção ilhada de aproximadamente 170 km^2 é conhecida como Ilha de Limoeiro, na qual situa-se a sede de Limoeiro do Norte. O braço oeste compreende o rio Jaguaribe propriamente dito e o braço leste o rio Quixeré. Além desses rios que escoam em terrenos aluvionais, a área de estudo abrange uma pequena parte do Rio Banabuiu e Riacho Seco, que escoam na região do embasamento cristalino. Os rios Jaguaribe e Banabuiu são vales perenizados pelos açudes Orós e Banabuiu, respectivamente.

Como a água dos rios se origina de várias fontes, sua composição isotópica varia. As mudanças sazonais são maiores em rios e riachos nos quais o escoamento superficial da precipitação é a principal fonte de fluxo; enquanto pequenas variações podem ser observadas em rios onde a água subterrânea é a fonte dominante. Portanto, contribuições de diferentes fontes superficiais e subterrâneas, cada uma com suas concentrações isotópicas características, determinam a composição isotópica da água dos rios, podendo ser usada para identificar suas origens.

A composição isotópica dos rios e reservatórios superficiais é modificada principalmente pela evaporação. Assim, nas zonas áridas, os elevados teores de oxigênio-18 nas águas dos rios durante os meses secos, não são causados pela mudança na composição isotópica da precipitação mas pelo enriquecimento isotópico por evaporação.

Este trabalho teve por objetivo conhecer os processos interativos do Rio Jaguaribe com os aqüíferos vizinhos, através de medida de oxigênio-18.

As coletas de água do rio Jaguaribe foram feitas a jusante e a montante da ilha de Limoeiro, em trechos do rios Jaguaribe e Quixeré. As águas do rio Banabuiu foram amostradas sob a BR 116 (Figura 2).

As medidas de oxigênio-18 são expressas em delta por mil (δ‰) definido por:

$$\delta‰ = \frac{R_{amostra} - R_{padrão}}{R_{padrão}} \times 1000$$

Onde $R = {}^{18}O/{}^{16}O$ é a razão isotópica para um padrão e para a amostra, respectivamente.

Estas medidas foram feitas no CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) em Piracicaba – São Paulo.

RESULTADOS

Composição isotópica

O rio Jaguaribe apresentou, na maioria das coletas, águas mais enriquecidas em oxigênio-18 do que o rio Banabuiu. Somente nos meses de abril/00 e fev/02, os de maior pluviosidade, a concentração do Banabuiu foi maior que a do Jaguaribe (Figura 3).

O maior enriquecimento em oxigênio-18 das águas do rio Jaguaribe pode estar associado aos parâmetros geométricos do açude que alimenta o rio, como maior razão área/volume do açude Óros em relação ao açude Banabuiu; também pode contribuir a distância entre o açude Orós e o ponto de coleta de água, 190 km, enquanto que a distância entre o açude Banabuiu e o ponto de coleta é de 110 km .

Esta distância também favorece um maior aporte de água pluvial pelo rio Jaguaribe, diluindo suas águas e tornando-o pobre em isótopos pesados, em relação ao Banabuiu, apenas nos meses de intensa pluviosidade.

Variação sazonal

Os rios Jaguaribe e Banabuiu apresentaram uma notada variação sazonal nas concentrações de O-18, com periodicidade relativamente bem definida. As menores concentrações foram observadas sempre nos meses de maior pluviosidade, com a menor concentração verificada em abril de 2000. As concentrações dos rios Jaguaribe e Banabuiu no mês de abril foram respectivamente -2,31‰ e -0,63‰. As águas dos rios tornaram-se enriquecidas em oxigênio-18 nos meses secos, de elevada evaporação. A concentração foi máxima em novembro

de 2001, com valor de +5,16‰ no rio Jaguaribe. Neste mês, final do período seco, os níveis dos dois açudes são os mais baixos e as maiores vazões liberadas ocorreram nestes meses.

Nos meses secos, a vazão liberada pelo Orós é cerca de 12m³/s, e nos meses de intensa pluviosidade a vazão é 0,5 a 1m³/s (vazão ecológica). As maiores concentrações de isótopos pesados, verificadas durante os meses secos, refletem a composição isotópica das águas dos açudes e as menores concentrações refletem a composição isotópica das águas pluviais locais.

A grande variação sazonal na composição isotópica da água do rio Quixeré sugere que ele não recebe contribuição significativa de águas subterrâneas, que variam pouco isotopicamente e refletem a composição da precipitação.

Variação espacial de $\delta^{18}O$(‰) no rio Jaguaribe

Seguindo a direção do fluxo, do ponto R03 (Peixe Gordo-TN) para o ponto R05 (Pedrinhas-LN), as concentrações aumentaram nos meses de abril/00, set/00, dez/00 e nov/01. Já nos meses de jul/01 e fev-abr/02 houve uma pequena inversão nos valores de O-18. A diferença, verificada no mês seco, é muito pequena ($\Delta\delta^{18}O‰$ = -0,03) podendo estar associada a erros de análise. Além disso, nos pontos a jusante (R10 e R06) do ponto R05, os valores de $\delta^{18}O$ continuam aumentando no mês de julho, sugerindo não ocorrer entrada de água subterrânea no rio. Nos meses chuvosos a inversão de valores de oxigênio-18, ao longo do rio, certamente, é resultado de um maior aporte de água pluvial ao longo do rio, como verificado para os demais trechos (do R05 para o R06), nos meses chuvosos de abril/01 e fev-abr/02.

O contínuo aumento na composição de oxigênio-18, ao longo da direção do fluxo do rio Jaguaribe/Quixeré, verificado nos meses secos, corrobora com a hipótese que este rio não é alimentado pelas águas subterrâneas, as quais tornariam o enriquecimento isotópico por evaporação menos evidente.

CONCLUSÕES

Os valores de oxigênio-18 nas águas dos rios Jaguaribe/Quixeré, num trecho de 50 km apresentaram uma larga variação temporal, resultante da evaporação da água e precipitação local, sugerindo que o rio não é alimentado, em nenhuma época do ano pelas águas subterrâneas.

Tabela 1. Coordenadas geográficas da área

Vértice	Coordenada N (km)	Coordenada E (km)
1	9.456,0	606,0
2	9.456,0	628,0
3	9.416,5	628,0
4	9.416,5	588,0
5	9.432,0	588,0

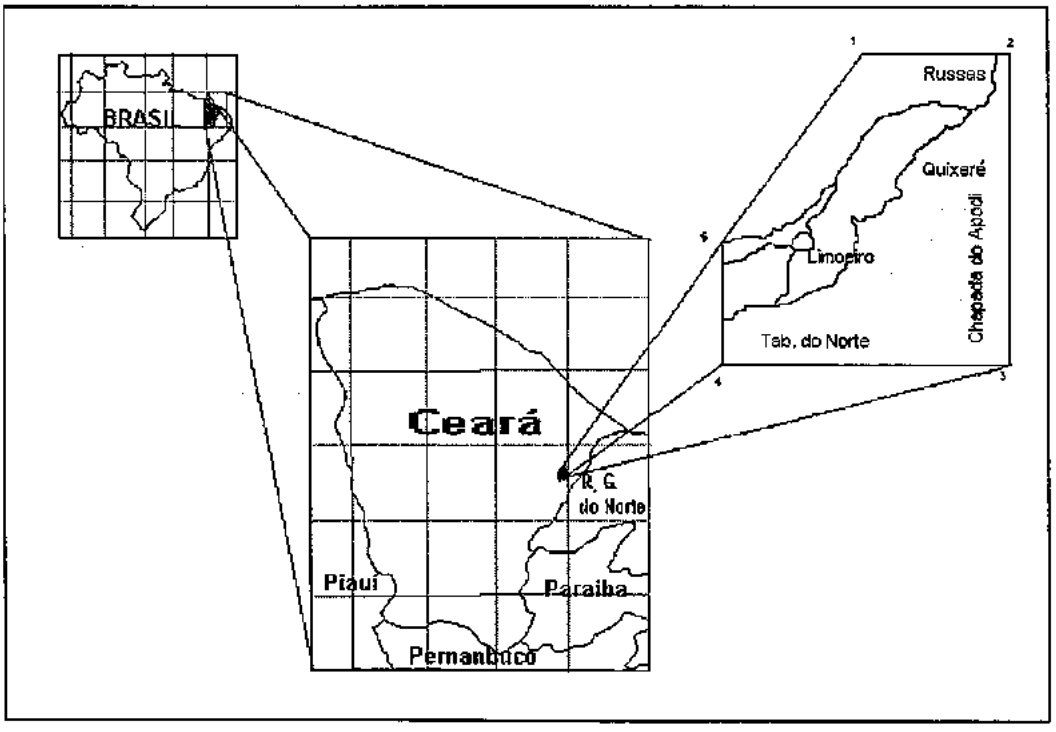


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.

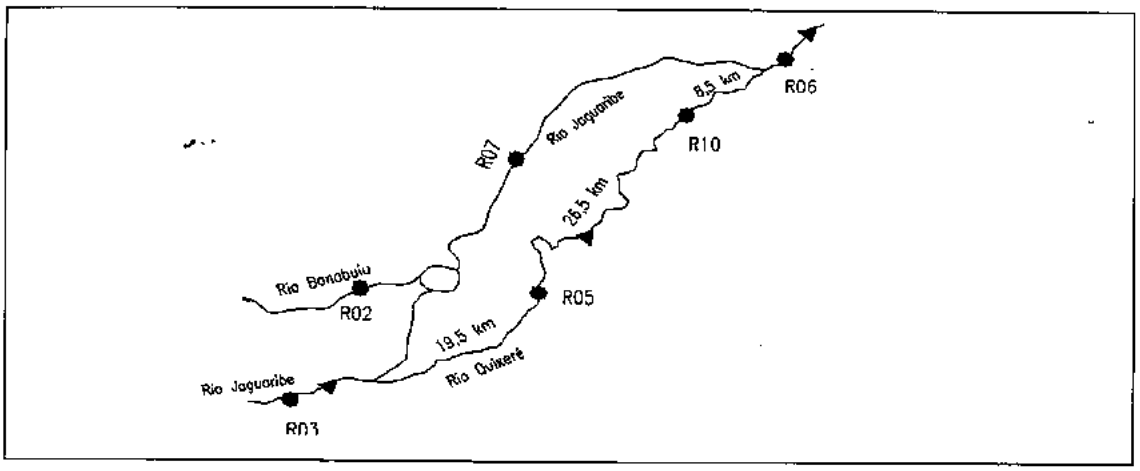


Figura 2. Localização dos pontos de amostragem para análise de oxigênio-18 .

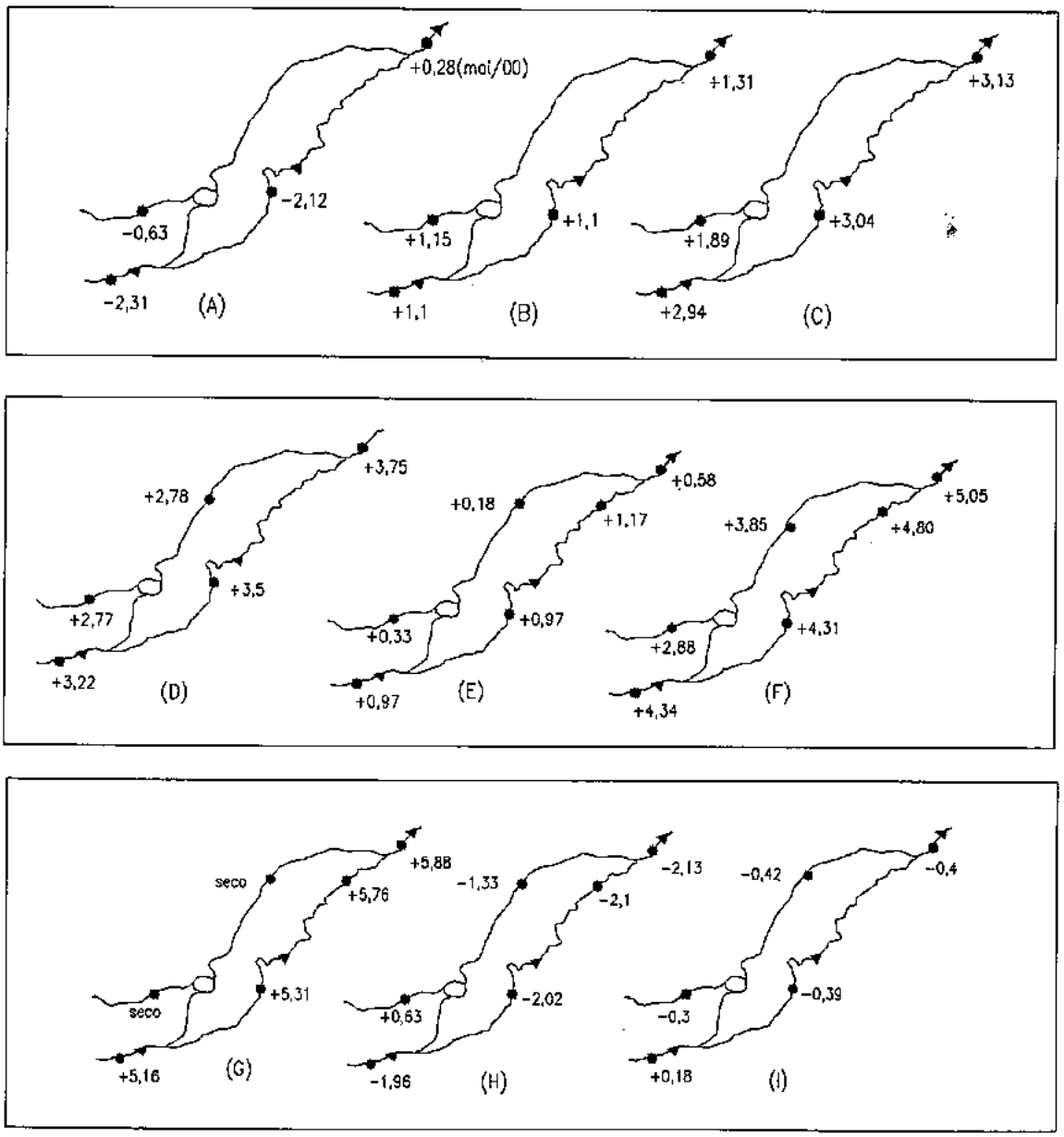


Figura 3. Distribuição dos valores de d ^{18}O nos rios Jaguaribe/Quixeré e Banabuiu em 21/04/00 (A), 22/06/00 (B), 08/09/00(C), 27/12/00 (D), 28/04/01 (E), 30 /07/01 (F),13/11/01 (G), 01/02/02 (H) e 24/04/02 (I).

ESTUDO GEOQUÍMICO DAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO PRETO – DF

Boaventura, G.R.[1]; Brod, J.A.[1] & Silva, C.E.[1]

[1]Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. grbunb@unb.br

ABSTRACT

The distribution, mobility and availability of the chemical elements and their chemical and physical associations in natural systems are very important to understand the relative role of natural and external processes. The Rio Preto Basin is an important agricultural area in the Distrito Federal. The geochemistry and physical chemistry conditions are very important to understand the different geochemical processes in this área. They indicate the present situation, the contamination risks and the geochemical distribution. In this work we studied the influence of the human occupation and agricultural activities on the river waters of the Rio Preto Basin. The concentrations of the elements of interest were obtained by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP/OES), Atomic Absorption Spectrometry and classical methods of water analysis. The results show good correlation of conductivity with Ca, Mg, Na and K, which are associated with agricultural activity. The elements Si, Al and Fe derive from geological sources, and are associated with clay minerals present in the siltstones and claystones of the Bambuí Group

INTRODUÇÃO

A distribuição, mobilidade e disponibilidade de elementos químicos dependem não só das suas concentrações, mas de suas associações químicas e físicas nos sistemas naturais, influenciados, de um lado, pelas condições naturais e de outro pela ação antrópica. Estudos geoquímicos, especialmente os relacionados com elementos-traços em águas e sedimentos, oferecem importantes informações sobre a origem dos elementos químicos dissolvidos na água e suas interações com o meio.

A Bacia Hidrográfica do Rio Preto, cuja nascente encontra-se próxima à lagoa Feia em Formosa (GO) está inserida na Região Hidrográfica do São Francisco que drena, aproximadamente, 1.407 km² do Distrito Federal. A bacia é formada por dez afluentes (sub-bacias), dentre os quais destacam-se: Ribeirão Santa Rita, Ribeirão Jacaré, Ribeirão Extrema, Rio Jardim e Ribeirão São Bernardo. A área está sujeita a intensa atividade agrícola, com uso de pivôs centrais para irrigação. Entre as conseqüências desta atividade, destaca-se a deterioração da qualidade da água com o deflúvio superficial agrícola; a destruição das matas ciliares e das áreas de recarga de aqüíferos, provocando um déficit hídrico na região.

Neste trabalho foram estudadas as condições geoquímicas e físico-químicas das águas da bacia do rio Preto, procurando avaliar a qualidade da água, identificar e determinar as possíveis anomalias de origem geológica e de origem antrópica.

AREA DE ESTUDO

A bacia do rio Preto divide-se em dez sub-bacias (Figura 1) e ocupa a porção oriental do DF, limitando-se a oeste com a bacia do rio São Bartolomeu e a sudeste com a bacia do rio São Marcos.

O Distrito Federal está localizado na porção central da Faixa de Dobramentos Brasília, na transição entre as zonas interna e externa dessa faixa. O Grupo Bambuí se distribui por cerca de 15% da área total do DF, sendo observado na porção leste, ao longo do vale do rio Preto. É formado por metapelitos, metargilitos, metassiltitos laminados, metassiltitos argilosos e bancos de arcóseos, de cor rosada/avermelhada quando alterados e esverdeada quando frescos. Esse conjunto litoestratigráfico corresponde às formações Serra da Saudade e Três Marias (Neotroterozóico) do topo do Grupo Bambuí. (Freitas & Campos, 1998)

O clima enquadra-se na classificação de Köppen, entre os tipos "tropical de savana" e "temperado chuvoso de inverno seco", e está caracterizado pela existência bem nítida de duas estações

Segundo a Embrapa (1978) a região do Distrito Federal é composta por três unidades pedológicas mais importantes, a saber: Latossolos Vermelho-Escuro (LE), Cambissolos (Cb) e Latossolos Vermelho-Amarelo (LV)Os latossolos representam 54,47% da área, divididos em LE (38,63%) e LV (15,84%). A classe LE ocorre principalmente nos topos das chapadas e divisores com topos planos. A classe LV ocorre principalmente nas bordas de chapadas e divisores, em superfícies planas abaixo dos topos da chapada da Contagem, sempre adjacente a classe LE. A classe LV ocorre especialmente no divisor Descoberto/Preto.

MÉTODOS

Foram selecionados 31 (trinta e um) pontos de amostragem de água para análise química por ICP/OES (Espectrometria ótica de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado) e AAS (Espectrofotometria de Absorção Atômica), em função do limite de detecção de cada elemento de interesse.

Para a verificação da qualidade da água, do ponto de vista físico químico, foram adotadas, preferencialmente, as técnicas de coleta e análise de água do *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, última edição da American Public Health Association (APHA), da American Water Works Association (Awwa), e da Water Pollution Control Federation (WPCF)*. A condutividade (CND) foi medida usando condutivímetro HACH, para determinação de condutividade, Total de Sólidos Dissolvidos (TDS) e temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos são apresentados nas tabelas 1 e 2, na forma de valores médios obtidos para os diversos parâmetros estudados.

Boas correlações da e CND com os elementos Ca e K, sugerem a contribuição das atividades rurais na bacia. O Si (ponto JARD-02) e Na (JARD-14) apresentam valores médios mais elevados, seguidos de Ca e K. O ponto JARD-21 (387) apresenta concentrações elevadas tanto para o elemento Ca quanto para o K. Os elementos Na, Mg e K provavelmente são provenientes de fertilizantes agrícolas e os elementos Si, Al e Fe são de origem geológica, derivados de aluminossilicatos e da cobertura detrito-laterítica.

A avaliação estatística dos dados mostrou no *Cluster* 1 condutividade média de 13, 03 µS/cm e no *Cluster* 2 condutividades médias mais elevadas (25,43 µS/cm). No *Cluster* 3 obteve-se a condutividade média mais baixa no valor de 5,16µS/cm. Valores médios de condutividade 13,03 µS/cm, representados pelos pontos próximos às nascentes mostram uma pequena contribuição dos minerais formadores da cobertura Detrito-Laterítica na composição da água.

CONCLUSÕES

A condutividade média observada na bacia aproxima-se das regiões do Ribeirão do Gama e do Lago Descoberto também no Distrito Federal e indicam que essas regiões sofrem pouca influência urbana. Os menores valores médios (5,16 µS/cm) estão associados ao Grupo Canastra e os maiores estão associados a fertilizantes usados nas áreas agrícolas. O Si e Fe são de origem geológica, vindo da cobertura Detrito-Laterítica e também dos siltitos e argilitos presentes no Grupo Bambuí.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPDF, WWF/FNMA e à FINATEC pelo apoio recebido durante a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOAVENTURA, G.R. 1997. *Caracterização geoquímica de águas e sedimentos de corrente do Distrito Federal*. Relatório Final, FAPDF/FINATEC, 455p.

BOAVENTURA, G.R. 1997. *Caracterização dos Aspectos Geoquímica das Bacias Hirdrográficas do Distrito Federal*. Relatório Final, WWF/FINATEC, 129p.

DO CARMO, M.S. 2001. Geoquímica de águas e sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do Rio Descoberto - DF. Brasília, UnB/Instituto de Geociências, n. 161. Dissertação de mestrado.

FREITAS, S. & CAMPOS, J.E.G. 1998. *Geologia do Distrito Federal*. Brasília, IEMA/SEMATEC-UnB.

PINELLI, M.P. 1999. Geoquímica de águas e sedimentos da bacia do São Bartolomeu – DF. Brasília, UnB/Instituto de Geociências, n. 134. Dissertação de mestrado.

GAMA, M.P. 1980.*Bases da Análise de Grupamentos (Cluster Analysis)*. Universidade de Brasília.

Tabela 1. Valores médios, mínimos, máximos e desvios padrão dos parâmetros determinados na água da bacia do rio Preto.

pH	30	5,26	5,00	6,00	0,449
TDS	30	6,09	1,70	14,60	3,893
CND	30	12,04	1,80	29,20	8,012
TEMP	30	19,08	17,00	22,00	1,412

N= numero de amostras

Tabela 2. Concentrações medias, mínimas, máximas dos elementos menores e maiores na água da Bacia Hidrográfica do Rio Preto.

Sr (ppm)	72	0,039594	0,001000	0,2110	0,03711
Mo (ppm)	72	0,040744	0,012000	0,2550	0,04494
La (ppm)	72	0,024455	0,000400	1,1250	0,13186
Pb (ppm)	72	0,178056	0,005000	0,7770	0,19044
Cd (ppm)	71	0,007199	0,000100	0,2330	0,02748
Y (ppm)	72	0,006733	0,000100	0,4140	0,04870
Ti (ppm)	72	0,014576	0,000100	0,7910	0,09292
Ca (ppm)	72	1,997056	0,079000	14,0600	2,51579
V (ppm)	72	0,031325	0,000200	1,9170	0,22542
Mg (ppm)	72	0,610458	0,072000	4,9710	0,77002
Fe (ppm)	72	0,115529	0,000100	0,6060	0,09844
Si (ppm)	72	3,349347	2,140000	5,2200	0,64375
Ni (ppm)	71	1,436077	0,000500	101,0000	11,98487
Zr (ppm)	71	0,004132	0,000400	0,0190	0,00441
Cu (ppm)	71	0,003156	0,000100	0,0140	0,00321
Al (ppm)	71	0,084223	0,008410	0,4620	0,07565
Cr (ppm)	71	0,005132	0,000200	0,0240	0,00617
Mn (ppm)	71	0,009761	0,001000	0,2040	0,02614
Ba (ppm)	71	0,021099	0,003000	0,1450	0,02363
Co (ppm)	71	0,009108	0,002000	0,0310	0,00733
Zn (ppm)	71	0,010110	0,001200	0,0540	0,00935
P (ppm)	71	0,003634	0,000200	0,0430	0,00779
Na (ppm)	69	3,727536	1,170000	154,0000	18,35988
K (ppm)	69	0,913768	0,700000	2,3600	0,29104

N= número de amostras

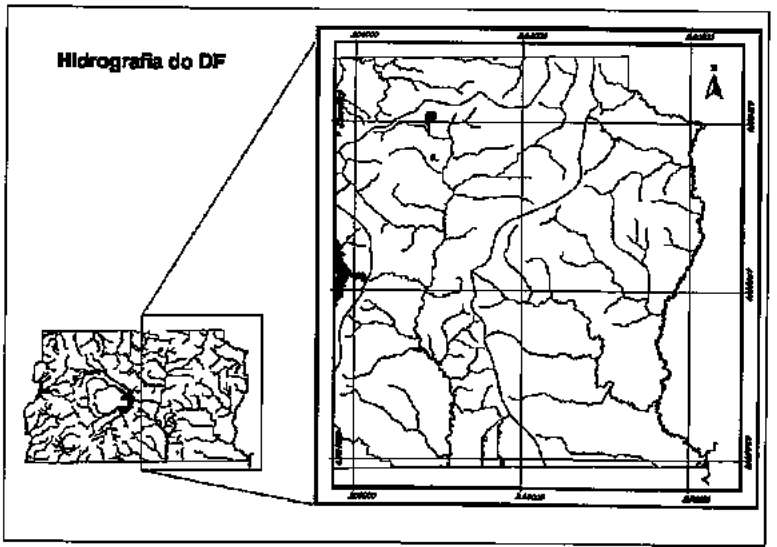


Figura 1. Localisação da Bacia Hidrográfico do Rio Preto – Distrito Federal.

HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS DE DUAS MICROBACIAS EM AMBIENTES CONTRASTANTES DE MATA ATLÂNTICA NO ESTADO DE SÃO PAULO

Forti, M.C.[1,5]; Montes, C.R.[2,5]; Bicudo, D.C.[3]; Arcova, F.C.S.[4]; Cicco, V.[4] & Melfi, A.J.[2,5]

[1]INPE/CPTEC. São José dos Campos-SP. forti@cptec.inpe.br; [2]ESALQ/USP Depto. de Solos e Nutrição de Plantas. Piracicaba-SP. crmlaur@usp.br); (ajmelfi@usp.br); [3]Instituto de Botânica. São Paulo-SP. dbicudo@terra.com.br; [4]Instituto Florestal. São Paulo-SP. vcicco@ig.com.br; fcarcova@ig.com.br; [5]NUPEGEL/USP. Piracicaba-SP.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the transferences of chemicals within the atmosphere-soil-water interfaces driven by the water solutions and to relate them with the "status" of the local vegetation. To reach that objective it was established an integrated monitoring program two small catchment in the Atlantic Forest (São Paulo State), being one headwater in an urban area (polluted–São Paulo/PEFI) and other headwaters in natural area (not polluted–Núcleo Cunha Indaiá/CUNHA). In the monitoring program it was examined the chemical and physical properties of the: precipitation, throughfall, soil water and stream water. In those solutions it was determined the major cations (sodium, potassium, magnesium, calcium and ammonium) and anions (nitrate, sulphate and chloride). The samples were collected between April 1999 and September 2001. The results indicate that in the natural area the chemical cycles are still preserved. The transferences among the interfaces in the two areas presented different patterns: in the urban area they are larger than in the natural being the dominant species SO_4^{2-} and NO_3^-. The soil solutions are poor in chemical species for both areas indicating the low transfer of these chemicals through the soil system. Stream waters of the urban catchment present already acidification signs which may signify that these soils can be close or already have reached the sulphate maximum adsorption capacity. The observed differences allowed the conclusion that the vegetation in the urban forest has its nutritional state altered

INTRODUÇÃO

Estudos integrados em pequenas bacias têm sido muito importantes para o conhecimento dos processos físico-químicos atuantes nessas unidades da paisagem. Por exemplo, aqueles sobre a deposição atmosférica de substâncias ácidas e acidificantes contribuíram substancialmente para a o atual conhecimento desses processos. A acidificação de solos e águas superficiais bem como seus efeitos, tais como, a lixiviação de nutrientes, a intensificação do intemperismo das rochas e/ou a mobilização do alumínio são processos adversos decorrentes da deposição de substâncias ácidas e que foram elucidados através desses estudos. A estabilidade ecológica da paisagem está ligada aos diferentes tipos de uso do solo uma vez que têm efeitos profundos no metabolismo biogeoquímico. Desta forma, muitas questões ambientais e problemas econômicos ligados aos recursos naturais podem ser avaliados utilizando-se pequenas bacias como é o caso de estudos relativos à, hidrogeoquímica, ciclagem de diferentes elementos (e.g. S, N, C), especiação de metais traço e sua ciclagem, intemperismo químico, influências climáticas e antropogênicas (Moldan & Cerny, 1994).

Neste trabalho, foram estudadas as transferências nas interfaces atmosfera-solo-água, de espécies químicas (cátions e ânions maiores) presentes nas soluções aquosas, para relacioná-los com o "status" da vegetação local bem como com efeitos de poluição atmosférica.

ÁREAS DE ESTUDO E METODOLOGIA

O Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) é uma reserva biológica que inclui área de preservação de manancial e que se encontra encravada na região metropolitana de São Paulo. Por outro lado, o Núcleo Cunha/Indaiá (CUNHA) inserido no Parque Estadual da Serra do Mar, encontra-se eqüidistante dos dois maiores centros urbanos do país, as cidades de São Paulo e Rio de Janeiro. Em cada uma dessas regiões foi selecionada uma microbacia hidrográfica, na área urbana com 21ha e na natural com 36,7ha.

A área da Reserva Biológica do Parque das Fontes do Ipiranga (PEFI), localizado na borda sudeste da bacia sedimentar de São Paulo, na altura das coordenadas 23°39'S e 46°37'W, apresenta altitude média de 798 m e área total de 549,31 ha, distando cerca de 50km do mar. Os solos são latossolos vermelho-amarelo fase rasa e provêm de filitos, xistos e rochas granito-gnáissicas. O clima sofre influência tanto de sistemas extratropicais quanto tropicais. A precipitação considerada normal na área é da ordem de 1.318mm, com o período de seca situado, predominantemente, entre julho e setembro. A temperatura média do mês mais frio é inferior a 18°C e a do mais quente, inferior a 22°C (Bicudo *et al.*, 2003).

A área do Núcleo de Cunha encontra-se a nordeste do estado de São Paulo, na Serra do Mar a 2000 m de altitude, localizando-se na região das cabeceiras do rio Paraibuna e na margem direita do rio Paraíba, entre os paralelos 23°13'28" e 23°16'10" S e os meridianos 45°02'53"e 45°05'15" W estando a cerca de 15km da costa. A temperatura média máxima é de 26°C e a mínima é de 16°C temperatura média mínima. A precipitação média anual é de 1500 mm com um período de chuvas intensas entre os meses de setembro a abril e o seco de maio a agosto. Essa região pode ser classificada como de clima tropical úmido. A vegetação é composta por floresta natural secundária, resultados de exploração madeireira ocorrida há aproximadamente 50 anos (Arcova et al. 1993).

Foram coletadas, durante um período de 18 meses (abril de 2000 até setembro de 2001), semanalmente, amostras de água de

chuva, de transprecipitação e rio e, mensalmente, amostras de água livre do solo na bacia B em Cunha e os mesmos tipos de amostras foram coletadas durante 27 meses (junho de 1999 até setembro de 2001) no PEFI. Após a coleta todas as amostras foram filtradas em filtros de membrana de celulose com diâmetro de poro de 0,22µm (Millipore) e armazenadas sob refrigeração (4°C) até o momento das análises. Nessas amostras foram dosados, em solução, sódio, potássio, magnésio, cálcio, amônio, cloreto, nitrato e sulfato além de medidas de pH. Esses íons foram dosados utilizando a técnica de cromatografia líquida de íons (DIONEX DX-500).

RESULTADOS

Nas tabelas 1 e 2 são apresentados os fluxos anuais dos diferentes íons para as duas bacias estudadas. A partir dos valores dos fluxos do íon H^+ livre, verifica-se que, em Cunha a precipitação apresenta pH de 5,6 que é neutralizado pela transferência de cátions para a solução, quando esta atravessa o dossel. Na água do solo, devido também à troca de cátions e perda de CO_2 o pH aumenta chegando ao rio com valores neutros. No PEFI, observa-se que a precipitação está acidificada com valores médios de pH = 4,31. A acidificação decorre da presença, principalmente, de SO_4^{2-} e NO_3^- de origem antropogênica.

Os elementos ativos nos ciclos biogeoquímicos são principalmente o K, Mg, Ca e N. Destes, o K é o que tem o componente da transprecipitação mais enriquecido. Assim, observa-se que o K é intensamente lixiviado da vegetação. Os fluxos de K^+ em CUNHA são o dobro daqueles no PEFI. O K^+ é facilmente lixiviável da vegetação e essa diferença pode ser atribuída a uma deficiência desse nutriente na vegetação do PEFI a qual, pode estar relacionada tanto à falta de K no solo, o que limita sua absorção pela vegetação, como eventualmente a uma massa vegetal, com menor disponibilidade desse nutriente. Nas duas bacias os solos têm baixa fertilidade com baixa quantidade de bases e, portanto, teores de K baixos. Em Cunha observa-se uma ligeira perda de K para as águas de drenagem, enquanto no PEFI está ocorrendo retenção. No caso do Mg^{2+}, os fluxos são equivalentes nas duas áreas indicando que, se existe Mg de origem antrópica no PEFI, então a vegetação pode estar deficiente também nesse nutriente. O Ca^{2+} está presente principalmente nas partes estruturais da vegetação, estando mais vulnerável à lixiviação durante os períodos de senescência, não identificados pelos resultados aqui apresentados, uma vez que são integrados ao longo do tempo. No PEFI certamente uma fração do Ca^{2+} tem origem antropogênica: construções e resíduos de ressuspensão pelo tráfego de veículos. Examinando-se as transferências de NH_4^+ e NO_3^-, observa-se que ambos são absorvidos pela vegetação, nas duas bacias. A absorção do NH_4^+ é menor no PEFI enquanto que em Cunha o NO_3^- é absorvido em menor quantidade. No PEFI o NH_4^+ é transformado ao longo do percurso em direção à saída da bacia sendo quase todo consumido. Em CUNHA, uma pequena parte desse cátion é transferida para as águas de drenagem. Considerando as relações entrada pela chuva saída pelo rio para o NO_3^-, em CUNHA, observa-se uma saída relativamente alta, enquanto que no PEFI as saídas são relativamente baixas (Nihlgärd *et al.*, 1994). Essas diferenças de absorção e deposição desses íons podem indicar a existência uma massa maior de espécies vegetais fixadoras de N no PEFI do que em CUNHA.

Para os elementos menos ativos como o Na, Cl e o S, para os quais a lixiviação e consumo são desprezíveis, a contribuição para a transprecipitação é originada da deposição direta sobre a vegetação. Eles têm como fonte natural os aerossóis marinhos e os núcleos de condensação de nuvens. Desta forma, são depositados sobre a vegetação e posteriormente lavados pela água de chuva que atravessa o dossel. No PEFI, a fonte principal desses íons é antropogênica. Em Cunha observa-se um equilíbrio razoável entre as entradas pela chuva e a saída no rio. No PEFI, as entradas são muito elevadas notando-se a presença de transferências significativas na solução do solo, entretanto, esses íons ainda estão sendo retidos pelo sistema.

CONCLUSÕES

Em Cunha os ciclos naturais estão preservados não havendo evidências de contribuição antrópica. No PEFI os fluxos são altos em relação à CUNHA devido à forte deposição atmosférica derivada principalmente das emissões veiculares. Os principais poluentes no PEFI são o sulfato e o nitrato. As diferenças nos fluxos evidenciam que a vegetação do PEFI está com seu estado nutricional alterado. A água livre do solo apresenta baixos fluxos em relação aos valores medidos como conseqüência da ciclagem interna estreita. Sob esse aspecto, o nitrato apresenta um padrão distinto que precisa ser melhor investigado pois seu ciclo é complexo e ainda não está bem estudado em regiões tropicais. As águas do riacho do PEFI apresentam sinais de acidificação indicando que os solos dessa bacia podem estar perto da capacidade máxima de adsorção do sulfato.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo financiamento do projeto sob No. 99/05204-4.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCOVA, F.C.; CICCO, V. & SHIMOMICHI, P.Y. 1993. Qualidade da água e dinâmica dos nutrientes em bacia hidrográfica recoberta por floresta de Mata Atlântica. *Rev. Inst. Flor.* São Paulo, 5(1):1-21.

BICUDO, D.C.; FORTI, M.C.; BICUDO, C.E.M. (eds.). 2002. Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) – Unidade de Conservação Ameaçada pela Urbanização de São Paulo. Secretaria estadual do Meio Ambiente, 35p.

FORTI, M.C. 2003. *Ciclos Biogeoquímicos e Transferências de Espécies Químicas nas interfaces de ecossistemas Terrestres de Mata Atlântica: Estudo de duas Áreas Contrastantes*. Relatório Científico Final. Processo FAPESP 99/05204-4. INPE-9547-PRP, 116p.

MOLDAN, B. & CERNY, G.H. 1994. Small catchment research. In: MOLDAN, B. & CERNY, J. (ed.). *Biogeochemistry of small catchment. A tool for research.* Chichester, SCOPE 51, John Wiley &Sons, p.1-30

NIHLGÀRD, B.J.; SWANK, W.T. & MITCHELL, M.J. 1994. Biological processes and catchment studies. In: MOLDAN, B. & CERNY, J. (ed.). *Biogeochemistry of small catchment. A tool for research.* Chichester, SCOPE 51, John Wiley &Sons, p.133-161.

Tabela 1. Fluxo anual dos íons em solução nas águas de chuva (CH), transprecipitação (TR: fluxo bruto), solo (SS1, SS2, SS3) e riacho, em kg.ha^{-1}.ano^{-1}, para a bacia A do PEFI.

IONS	H^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
CH	6,51E-1	4,30	5,70	1,31	7,25	15,2	11,6	52,3	26,7
TR	6,24E-2	8,69	57,9	5,54	16,7	14,5	29,4	40,5	57,2
SS1	2,03E-2	7,28E-1	2,64	2,68	1,07	1,28	3,30	12,6	6,73
SS2	1,01E-2	1,68E-1	5,37E-1	6,28E-1	2,51E-1	2,63E-1	6,29E-1	2,09	3,54
SS3	8,92E-3	3,09E-1	9,22	1,46	3,13E-1	3,01E-1	1,29	1,59E-1	3,22
RIO	2,10E-2	2,26	9,24E-1	6,97E-1	7,42E-1	1,92E-1	3,73	2,83	2,50

obs-SS1:20cm; SS2:70 cm; SS3: 150cm, na meia encosta

Tabela 2. Fluxo anual dos íons em solução nas águas, de chuva (CH), transprecipitação (TR: fluxo bruto), solo (SS1, SS2, SS3) e riacho, em kg.ha^{-1}.ano^{-1}, para a bacia B em Cunha.

IONS	H^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
CH	4,32E-2	3,03	3,38	0,56	0,60	8,20	9,85	4,84	5,48
TR	5,22E-3	11,5	108	4,42	8,14	3,74	59,2	4,08	29,0
SS1	1.62E-2	4,81E-1	5,18E-1	3,41E-1	2,41E-1	1,05E-1	1,61	5,09	6,55E-2
SS2	9,15E-3	5,05E-1	6,66E-1	7,06E-1	5,29E-1	2,59E-1	1,93	4,09	4,60E-1
SS3	8,19E-3	4,58E-1	3,78E-1	4,23E-1	3,22E-1	1,35E-1	1,13	4,45	1,07E-1
RIO	2,16E-1	15,1	5,77	3,25	3,75	1,85	10,9	6,53	3,96

obs-SS1:90cm; SS2:150 cm; SS3: 250cm, na meia encosta

QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL DA BAÍA DO GUAJARÁ, BELÉM-PARÁ

Berredo, J.F.[1]; Ribeiro, H.M.C[2]; Sales, M.E.C.[1]; Silva, A.B.[3]; Nascimento, K.A.F.[4]; Martins, M.G.M.[4]; Deus, S.S.[4]; Barbosa, J.S.[4] & Oliveira, M.L.S.[2]

[1]CCTE/Museu Goeldi. berredo@museu-goeldi-br; [2]CCNT/UEPA; [3]Bolsista IC/Museu Goeldi; [4]Bolsista IC/UEPA.

ABSTRACT

This work consists of evaluating the quality of superficial waters of Guajará Bay verifying alterations of the following parameters: physical (color, turbidez, transparency, temperature); physical-chemical (pH, electric conductivity); chemical (sulphate, chloride, dissolvid oxygen, alkalinity, oils and greases, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, In, K) and biological (coliformes totals and fecals). The results of pH, color, turbidez, oils and greases, coliformes fecals and the metals chromium and lead had been presented above of the limits allowed for resolution CONAMA n° 20/86 on waters of class 2.

INTRODUÇÃO

A problemática da baía do Guajará existe em decorrência da urbanização crescente e desordenada, em suas margens, que funciona como o principal pólo econômico, social e industrial da cidade de Belém. Nesta região, concentram-se indústrias, importantes núcleos habitacionais, o Distrito Industrial de Icoaraci, a região insular de Outeiro e Mosqueiro e o município de Ananindeua. Ambientes sensíveis, de baixa energia, e transporte de poluentes, representados por várzeas e rios, que são utilizados pela população local como fonte de subsistência alimentar e econômica, destacando-se, ainda, o aproveitamento deste recurso hídrico para sistema de captação de água potável que abastece a cidade de Belém.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras foram coletadas em fevereiro de 2003 no período chuvoso durante a maré vazante. Foram estabelecidos dez pontos de amostragem distribuídos entre a baía do Guajará, rio Guamá

e a ilha de Mosqueiro (Figura 1). Os métodos utilizados basearam-se nas normas da CETESB (1978) e Standard Methods (1976). Os resultados obtidos foram enquadrados na Resolução CONAMA n° 020/86 sobre as águas de classe 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pH apresentaram-se moderadamente ácidos, com exceção do ponto 09 (Mosqueiro) que teve seu menor pH igual a 4,23 (Tabela 1), fenômeno relacionado com a maior presença de ácidos orgânicos neste local, o qual está fora do recomendado para as águas de classe 2. A cor variou de 50 a 130 UC (Tabela 1). O ponto P05 (localizado em frente ao deposito da Petrobrás na Baía do Guajará) e o ponto 06 (1° furo do Maguarí, baía do Guajará) apresentaram as colorações mais elevadas (Tabela 1), em desconformidade com a Resolução CONAMA n° 020/86 sobre as águas de classe 2, cujo limite máximo permitido é de 75 UC. A turbidez apresentou-se em todos os pontos analisados acima do valor máximo permitido de 100 UNT (Tabela 1). As temperaturas das águas analisadas variaram entre 28 e 30,1°C, com exceção do ponto 02 (rio Guamá) que apresentou um valor de 23,5°C, todos representativos de ambientes equatoriais (em torno de 30°C). A condutividade elétrica variou entre 31,2 e 80,9 µS/cm nos pontos 02 (rio Guamá) e 09 (Mosqueiro), respectivamente. Cordeiro (1987) cita que os valores de condutividade elétrica nas proximidades de Mosqueiro são maiores quando comparados aos encontrados no rio Guamá durante a época de estiagem, de certa forma tal fato foi evidenciado nos resultados deste estudo (Tabela 1). A Transparência variou entre 12 e 25 cm no período chuvoso, sua maior zona eufótica ocorreu nos pontos 03 (em frente à cidade de Belém), 06 e 07 (baía do Guajará) e 08 (Mosqueiro), tais resultados mostram-se coerentes, levando-se em conta que quanto maiores os valores de cor e turbidez, menor será a transparência da água. As concentrações de sulfato variaram entre 9.54 a 25.90 mg/l, os valores mais elevados foram detectados em Mosqueiro, (pontos P09 e P10). Ribeiro (1992) registrou valores de 0,89 e 1,61 mg/l de sulfato nos rios Guamá e Aura, respectivamente. Os valores de íons cloretos, resultante da dissolução de minerais ou de sais e da intrusão de águas salinas no continente, ficaram compreendidos na faixa de 8,84 a 13,60 mg/l, valores bem abaixo do máximo permitido pela Resolução CONAMA para águas Classe 2 (250 mg/l de cloreto). Dentre os pontos aqui estudados, o que se apresentou menos oxigenado foi o ponto P01 localizado em frente á estação de captação de água da COSANPA, com uma concentração de 5,26 mg/l de O_2. Neste trabalho os índices de OD na água mostraram-se sempre de acordo com o permitido (5 mg/l). A alcalinidade total analisada está compreendida entre 0 e 21,59 mg/l, nos pontos P09 e P10 no Mosqueiro, respectivamente (Tabela 1) Dias (1996) registrou valores na Ilha de Mosqueiro variando entre 12 e 34 mg/l para este parâmetro durante o período chuvoso. Entre os metais analisados o cádmio e o cobalto não foram detectados, o Na, K, Cu, Ni e Zn apresentaram concentrações dentro dos limites permitidos e os metais chumbo e cromo ficaram acima dos valores máximos permitidos que para o Pb é de 0,03 mg/l e para o cromo de 0,05 mg/l (Tabela 2). Os valores coliformes totais ficaram compreendidos entre 1100 e >1100 NMP/100ml, dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 20/86, para águas de classe 2 (máximo permitido de 5000 mg/l). Os valores de coliformes fecais, nos pontos 01(em frente a captação de água da COSANPA no rio Guamá), 02 (rio Guamá), 04 e 06 (Baía do Guajará) e 09 no Mosqueiro, mostraram-se acima do máximo permitido de 1000 NMP/100ml. Em três dos pontos estudados: P04 (próximo ao Canal do Una, Baía do Guajará), P05 (em frente ao depósito da Petrobrás, Baía do Guajará) e P10 (Mosqueiro), foram detectados teores de óleos e graxas (Tabela 3), que indicam a presença de perturbações causadas por embarcações, vazamento de óleos e outros. De acordo com a Resolução o teor de óleos e graxas deve ser ausente.

CONCLUSÃO

Os valores observados para cor, turbidez, pH, coliformes fecais, óleos e graxas e os metais chumbo e cromo, apresentaram-se em desconformidade com a Resolução CONAMA n° 020/86 sobre as águas de classe 2 e os demais parâmetros analisados, mostraram-se de acordo com os valores máximos e mínimos permitidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB. 1978. *Normalização Técnica NT – 07 Análise Físico – Química de águas*. São Paulo, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo.

CORDEIRO, C.A. 1987. Estudo da salinização no estuário do rio Pará no trecho Belém-Mosqueiro. Belém, UFPA/Centro de Geociências, 109p. Dissertação de mestrado.

DIAS, L.M.M. 1996. Balneabilidade das praias estuarinas da ilha de Mosqueiro-PA: uma visão geoquímica ambiental.. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, 131p.

RIBEIRO, H.M.C. 1992. Avaliação atual da qualidade das águas dos lagos Bolonha e Água Preta, situado na área fisiográfica do Utinga (Belém-PA). Belém, UFPA/Centro de Geociências, 205p. Dissertação de mestrado.

APHA-AWWA-WPCE 1976. *Standard methods for the examination of water and wastewater 1976*. Washington, DC., 1193p.

Tabela 1. Valores dos parâmetros físicos, físico-químicos e químicos.

Pontos	pH	Cond. (uS/cm)	Temp. (°C)	Parâmetro Cor (mg Pt/l)	Turbidez (UNT)	Transp. (cm)	Sulfato (mg/l)	OD (mg/l)	Cloreto (mg/l)	Alc. Total (mg/l)
P01	5,90	31,40	28,40	50,00	169,00	12,00	9,54	5,26	8,84	12,16
P02	6,04	31,20	23,50	50,00	184,00	15,00	12,44	5,68	10,88	12,16
P03	6,10	31,80	30,10	50,00	120,00	25,00	11,24	5,68	9,52	10,73
P04	6,02	32,90	29,00	50,00	113,00	15,00	13,19	6,00	9,52	10,01
P05	6,30	35,70	28,10	130,00	113,00	20,00	12,89	6,00	9,86	8,44
P06	6,27	38,50	29,50	100,00	127,00	25,00	13,43	5,58	11,22	9,30
P07	6,42	59,10	28,70	75,00	134,00	25,00	13,51	6,21	13,60	15,16
P08	6,36	61,00	28,40	75,00	136,00	25,00	13,81	7,05	12,92	16,30
P09	4,23	80,90	28,20	50,00	111,00	15,00	25,90	7,05	10,88	0,00
P10	6,70	58,70	28,00	50,00	137,00	15,00	13,69	7,37	10,88	21,59

Tabela 2. Valores dos metais.

Pontos	Parâmetro Potássio (mg/l)	Sódio (mg/l)	Cádmio (mg/l)	Cobalto (mg/l)	Cromo (mg/l)	Cobre (mg/l)	Níquel (mg/l)	Chumbo (mg/l)	Zinco (mg/l)
P01	1,45	5,49	Nd	Nd	0,06	0,04	0,00	0,09	0,03
P02	1,66	5,87	Nd	Nd	0,07	0,03	0,01	0,08	0,03
P03	1,45	5,12	Nd	Nd	0,07	0,05	0,02	0,07	0,05
P04	1,45	5,62	Nd	Nd	0,07	0,04	0,01	0,03	0,04
P05	1,45	4,87	Nd	Nd	0,07	0,07	0,04	0,09	0,06
P06	1,45	6,37	Nd	Nd	0,07	0,05	0,01	0,06	0,04
P07	1,87	9,38	Nd	Nd	0,07	0,03	0,02	0,07	0,03
P08	1,87	9,64	Nd	Nd	0,07	0,04	0,02	0,02	0,03
P09	1,66	7,50	Nd	Nd	0,07	0,03	0,02	0,11	0,03
P10	1,87	8,13	Nd	Nd	0,07	0,02	0,01	0,12	0,03

Tabela 3. Valores dos parâmetros biológicos e óleos e graxas.

Pontos	Parâmetro Colif. Total (NMP/100ml)	Colif. Fecais (NMP/100ml)	Óleos e graxas (mg/l)
P01	>1100	>1100	
P02	>1100	>1100	
P03	1100,00	460,00	
P04	>1100	1100,00	7,90
P05	1100,00	150,00	4,40
P06	>1100	>1100	
P07	>1100	150,00	
P08	>1100	150,00	
P09	1100,00	>1100	
P10	>1100	0,00	3,80

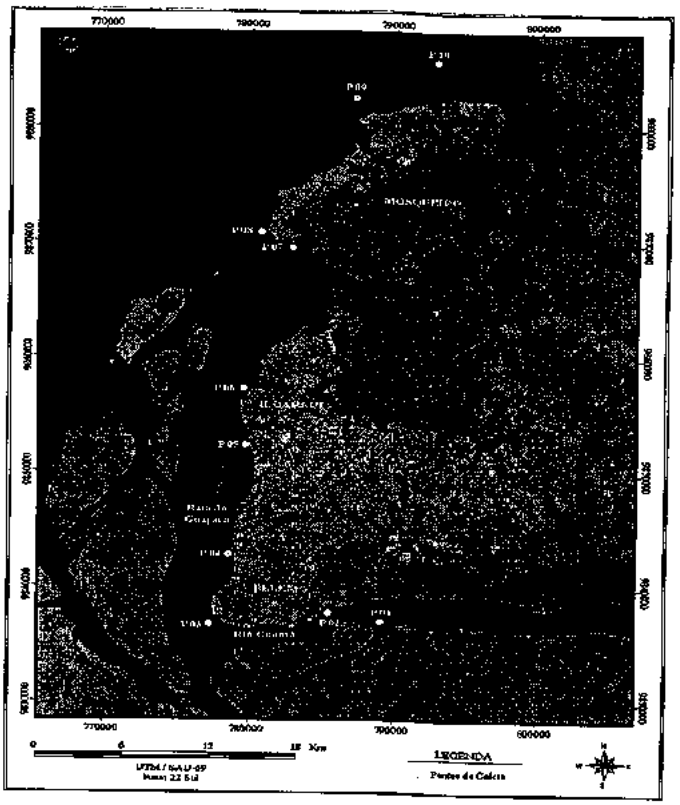


Figura 1. Mapa de localização da área e dos pontos de coleta.

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA SUPERFICIAL DO ESTUÁRIO DO RIO MARAPANIM, REGIÃO NORDESTE DO PARÁ

Aguiar, A.N.L.[1]; Berredo, J.F.[2]; Sales, M.E.[3]; Silva, A.B.[4] & Moutinho, S.C.[5]

[1]Bolsista de Iniciação Científica do CNPq/MPEG; [2]Doutorando em Geociências (UFPA); Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, (GG/UFPA). berredo@museu-goeldi.br; [3]Tecnologista do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG); [4]Bolsista de Iniciação Científica (CNPq/MPEG); [5]Bolsista de Iniciação Científica (CNPq/MPEG)

ABSTRACT

The research describes the behavior and the spatial distribution of physical-chemical (temperature, pH, salinity and electric conductivity) and chemical parameters (dissolved oxygen, alkalinity, chloride, sulfate, silicato, phosphate, besides Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+1}, K^{+1}) in the superficial waters of the estuary of Marapanim river. These parameters are sensitive to the climate and tides changes. The pH, dissolved oxygen, silicate and phosphate present evidences of the influence of diagenetics processes (sulfate-reduction and mineralization of the organic matter), in the mangrove sediments.

INTRODUÇÃO

O estuário do rio Marapanim é um dos maiores e mais importantes sistemas costeiros da região nordeste do estado do Pará. Inserido em uma bacia de drenagem de aproximadamente 2224 km², o rio homônimo possui cerca de 140 km de extensão, com nascentes no município de Castanhal, desembocando na costa paraense em foz afunilada de 8 km de largura (Figura 1).

O rio transporta grande carga de sedimentos finos, os quais são depositados em suas margens, nos meandros, ou sobre formas arenosas (barras de areia), permitindo a colonização de expressivas e ricas áreas de manguezais, que se encontram em excelente grau de preservação.

Os manguezais distribuem-se em 138,6 km² de área (Faure, 1999), ocupando a foz e áreas lamosas ao longo do rio, com

uma zona de transição bem definida. As principais espécies encontradas são: *Rhyzophora mangle, Avicennia germinans* e *Laguncularia racemosa* (a *Spartina brasiliensis* é encontrada em zonas de acreção). A zona de transição é caracterizada pela presença de *Achrosticum aurium* e *Eutherpes oleraceae*. O pescado é a principal fonte de alimento para os habitantes locais, secundado pela retirada de caranguejo, mexilhão, pesca de camarão e outros provenientes diretamente dos manguezais ou, de suas margens lamosas, além da retirada de madeira para a construção de currais.

Um aspecto importante a ser investigado nos estuários, é o papel das transições água doce-água salgada, responsáveis pelo comportamento químico e demais características físico-químicas que as águas estuarinas assumem ao entrarem em contato com as águas doces do rio, influenciando, a princípio, na distribuição e dinâmica dos ecossistemas de manguezais.

Para a avaliação preliminar da distribuição espacial e temporal da composição química e físico-química da água do rio Marapanim, foram analisados alguns parâmetros físico-químicos e químicos, sensíveis às modificações causadas pelas entradas e saídas das águas no estuário, em diferentes períodos climáticos.

RESULTADOS

A pesquisa está sendo realizada no estuário do rio Marapanim (nordeste do Estado do Pará), limitado pelas coordenadas 00°32'30"S / 00°52'30"S e 47°28'45"W /47°45'00"W (Figura 1). A região constitui uma costa de rias, influenciada por macro-marés semidiurnas, com amplitudes variando entre 4 a 5 metros, com águas rasas (em torno de 10 m) e bem misturadas. O clima predominante é o tropical úmido, com precipitações elevadas entre janeiro a junho e um período de estiagem característico, entre os meses de julho a dezembro. A temperatura média anual situa-se em torno de 27° C e a umidade relativa do ar atinge valores médios anuais entre 80-85 %, associada ao regime de chuvas (Martorano *et al.*, 1993).

Os resultados apresentados referem-se às amostragens realizadas no período de estiagem (novembro-dezembro de 2002), e no período chuvoso (março de 2003), durante as marés de enchente e vazante, em seis pontos distribuídos ao longo do estuário (Figura 2). As características das águas superficiais (rasas e misturadas), permitem que cada ponto de amostragem seja representativo da coluna d'água. As amostras foram coletadas em profundidade de 1m, preservadas e estocadas em garrafas de polietileno, sob refrigeração. Nas amostras foram medidas a temperatura (T °C), o pH, a salinidade (‰) e a condutividade elétrica (µS/cm), sendo analisado o teor de oxigênio dissolvido (mg/l), alcalinidade total (meq/l), cloreto (meq/l), sulfato (mM/l), silicato (µM/l), fosfato (µM/l), e Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+1}, K^{+1} (meq/l). Para as medidas de temperatura, pH, salinidade e condutividade elétrica, utilizou-se um termômetro de mercúrio, medidor de pH (Bioblock), condutivímetro (Hanna) e salinômetro (Atago), respectivamente. O oxigênio dissolvido (Winkler), alcalinidade (Grasshoff, 1976), cloreto (volumetria com $AgNO_3$), silicato e fosfato (Grasshoff, op. cit.), sulfato (turbidimetria, Ohlweiler, 1974) e os cátions, por espectometria de absorção atômica. As análises foram executadas no Laboratório de Análises químicas do Museu Paraense Emílio Goeldi (CCTE) e, no Laboratório de Análises Químicas e Absorção Atômica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Os resultados das análises encontram-se na Tabela.

A salinidade da água eleva-se paulatinamente entre os períodos chuvosos e de estiagem, tornando-se 5 vezes mais concentrada no período de estiagem (máximo de 30 ‰). A salinidade é fortemente influenciada pela elevação da temperatura e pelo aumento da intensidade dos ventos no período de estiagem e, também, pelo aumento da vazão do rio durante as chuvas, diluindo os valores. Este comportamento salienta o papel das variações sazonais no equilíbrio salino das águas costeiras e, também, na desalinização dos sedimentos de mangue (Berrêdo & Costa, 2002). O cloreto acompanha o comportamento da salinidade.

A salinidade diminui na zona de transição situada rio acima, onde a influência das águas doces é preponderante, tornando as águas salobras. Esta é uma importante característica verificada na distribuição da salinidade ao longo do estuário porque, aparentemente, condiciona a distribuição da vegetação de manguezais ao longo do estuário, que a partir desta região, cede lugar à vegetação típica de águas menos salgadas (várzeas).

A temperatura oscila entre 26° a 29°C, influenciada pela evaporação nos períodos de estiagem, efeito amenizado, contudo, quando os alísios de sudeste sopram mais fortemente ou, nas mudanças de maré. O pH indica condições alcalinas no período de estiagem (7,31 a 7,99), principalmente na foz do rio; no período chuvoso, as águas são acidificadas rio acima (4,40 a 6,59), sendo mais ácidas na enchente, devido ao contato com os produtos de decomposição da serrapilheira (ácidos orgânicos), liberados nas marés de vazante. Os teores de oxigênio dissolvido (2,89 a 9,5 mg/l), indicam a circulação e a renovação das águas no estuário, auxiliados pelos ventos abundantes, e a amplitude das marés. A diminuição dos teores em direção à foz, na maré vazante, concorda com o comportamento do pH, indicando o consumo de oxigênio nos processos de oxidação da matéria orgânica.

Os teores da alcalinidade (0,21 a 2,28 meq/l) e do sulfato (4 a 25 mM/l), são mais elevados na foz do estuário, diminuindo continuamente em direção ao interior. A sílica possui teores elevados no período chuvoso (38 a 111 µM/l), indicando a intensa lixiviação da área-fonte, sendo esperada também a contribuição da sílica biogênica, produzida pela decomposição de grande quantidade de diatomáceas presentes nos sedimentos lamosos. Os teores da sílica tendem a declinar em direção à foz do estuário.

O fosfato é mais elevado no período de estiagem, com média aproximadamente 5 vezes maior que os valores encontrados no período chuvoso (0,11 a 1 mM/l). Na estiagem, estes teores elevam-se em direção à foz; já no período chuvoso, o comportamento é invertido. Além disso, observou-se um aumento dos teores do fosfato em regiões de águas ácidas, provavelmente controlado pelos processos de oxi-redução do ferro (Ovalle et al. 1987). Pesquisa preliminar em sedimentos localizados na foz do estuário, indicam a produção de altos teores de alcalinidade, amônia e fosfatos associados às águas intersticiais, derivados de processos diagenéticos os quais envolvem a oxidação da matéria orgânica, mediante a sulfato-redução (Berrêdo, comunicação verbal).

As concentrações de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+1}, K^{+1} são mais elevadas no período seco, concentrando-se principalmente na foz do estuário, decrescendo em direção ao interior. Em ambos os períodos, estes cátions mantêm a proporção média: $Na^{+1} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^{+1}$ (% meq/l), com quantidades equivalentes de cada elemento na maré de enchente e na vazante de cada período à exceção do Ca^{2+} no período chuvoso (3 vezes menor). Neste período, a diluição do Ca^{2+}, Na^{+1}, K^{+1} é acentuada e o sódio atinge > 80 % meq/l.

CONCLUSÕES

Os fatores hidrodinâmicos e climáticos, proporcionam intensa e rápida renovação das águas do estuário do rio Marapanim. As características físico-químicas e químicas das águas costeiras modificam-se ao adentrarem o estuário, bastante sensíveis à diluição por grandes volumes de água doce que descem o rio, ao alto índice pluviométrico, à oscilação marcante do clima e das marés, fatores responsáveis pelo equilíbrio salino nas águas superficiais e pelo aporte e diluição de sais nos sedimentos de mangue. As características das águas certamente são modificadas ou condicionadas à intensa atividade diagenética sulfato-redutora de decomposição da matéria orgânica nos sedimentos, evidenciado em nossa pesquisa pelo comportamento do pH, do oxigênio dissolvido e pela liberação da sílica e do fosfato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERRÊDO, J.F. & COSTA, M.L. 2002. Modificações sazonais nas propriedades físico-químicas de manguezais do estuário do rio Marapanim, nordeste do Pará. *Workshop ECOLAB*, 6. Anais. Belém, CD-Rom.

FAURE, J.F.F. 1999. *Manguezais do litoral paraense: recursos naturais, uso social e indicadores de sustentabilidade*. Relatório Parcial CCTE/MPEG. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, 31p.

MARTORANO, L.G. *et al.* 1993. *Estudos climáticos do Estado do Pará: classificação climática de (Köppen) e deficiência hídrica*. Belém, SUDAM/EMBRAPA/SNLCS, 53p.

OVALLE, A.R.C.; CARMOUZE, J.P.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; BARROS, K.M.; SILVA, C.A.R. & SILVA, L.F.F. 1987. Hidroquímica de um canal de maré em ecossistema de manguezal, Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 1. 2, 225-232.

GRASSHOFF, K. 1976. *Methods of sea water analyses*. 2.ed. Weinheim, Verlag Chemie, 317p.

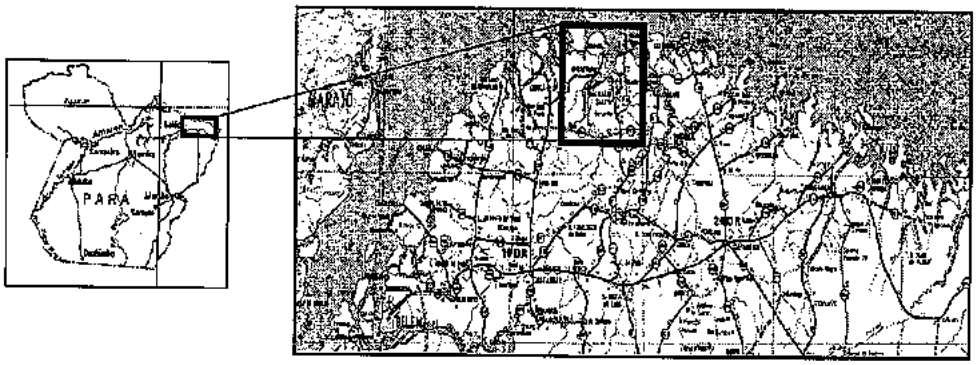


Figura 1. Mapa de localização da área.

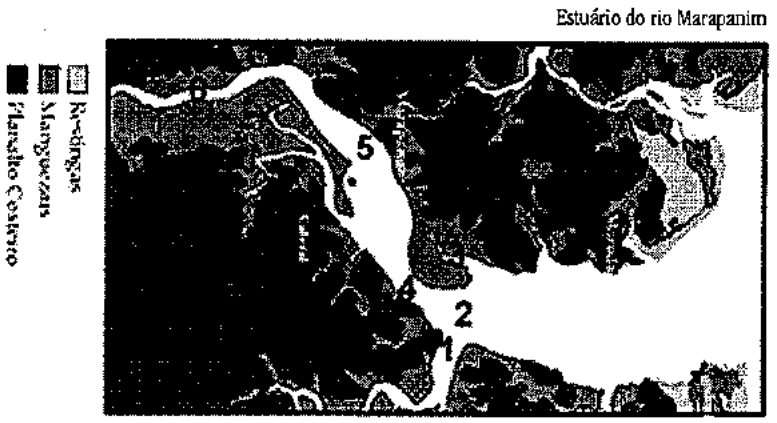


Figura 2. Localização dos pontos de amostragem

HIDROQUÍMICA DO LAGO DA UHE TUCURUÍ (PA)

Santos, M.J.M.[1] & Ramos, J.F.F.[2]

[1]Centro de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG/UFPA). marcioms@ufpa.br; marciojms@yahoo.com.br
[2]Departamento de Geoquímica e Petrologia do Centro de Geociências (UFPA). jramos@ufpa.br

ABSTRACT

The present work deals with the hydrochemistry of the following water systems: The Tocantins River (up- and downstream the dam) and the reservoir itself. They have been characterized during the year 2001 through horizontal distribution of the diverse physical, physico-chemical and chemical parameters analyzed.

The results have shown that the system, as a whole, exhibit quite different hydrochemical characteristics (the central and outer part of the reservoir and up and downstream parts of the Tocantins river.

Another important factor that influences most part of the analyzed parameters is the season where different results were obtained for the rainy and dry seasons. It is also important to notice the role of the Tocantins river as supplier of micronutrients, mainly iron and P-total that will further get into the reservoir.

INTRODUÇÃO

A Usina Hidrelétrica de Tucuruí foi a primeira de grande porte construída na Amazônia brasileira. Está situada no rio Tocantins, no estado do Pará com coordenadas geográficas de 3°45' de latitude sul e 49°41' de longitude oeste, o seu reservatório constitui-se em um dos maiores do Brasil em volume de água e extensão superficial. Estima-se que a área inundada do lago seja na ordem de 2.430km² e um volume de cerca de 50,8 milhões de metros cúbicos (CMB, 1999).

A presença de reservatórios na região Amazônica gera muita polêmica, pois há questionamento quanto ao planejamento dessas obras, principalmente pelo fato de os reservatórios terem encoberto vastas áreas florestais, desperdiçando muita madeira e ocasionando possíveis perdas de patrimônio genético, além dos prejuízos à qualidade da água. Daí a necessidade de se realizarem estudos das repercussões ecológicas nestes ambientes, além das medidas de proteção do novo ecossistema aquático implantado.

RELATO DO TRABALHO

O estudo foi feito com base em parâmetros físicos (temperatura, transparência, sólidos totais em suspensão), físico-químicos (pH e condutividade), químicos (oxigênio dissolvido, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, ferro total, fósforo total, amônia e nitrato) determinados segundo normas do CETESB (1978).

Os dados utilizados foram cedidos pela Eletronorte (Centro de Pesquisas Ambientais - CPA), além dos obtidos em campanha própria realizada em novembro de 2001.

Foram definidas estações de amostragens no reservatório, tanto no corpo central (MJV, MP, MR – porções marginais e M1- antigo leito do rio Tocantins) como no compartimento Caraipé (C1 e C2), e no rio Tocantins, tanto à montante (M5) como à jusante da barragem (JT), integrando assim o ambiente de estudo (Figura 1).

Nos parâmetros físicos temperatura, transparência e sólidos totais em suspensão foi possível observar uma clara influência da sazonalidade, onde a temperatura e a transparência registram valores mais elevados no período de estiagem, enquanto os sólidos totais em suspensão são maiores na época chuvosa. As estações localizadas próximo às margens do reservatório registraram maiores cargas de STS, por conseguinte menor transparência, quando comparadas com as localizadas na parte mais central do interior do reservatório (M1), onde escoa diretamente a água do rio Tocantins.

Os parâmetros físico-químicos pH e condutividade elétrica não apresentaram uma influência considerável da sazonalidade em 2001. O pH se apresentou sempre próximo à neutralidade ou levemente básico. A condutividade apresentou valores semelhantes aos encontrados em geral na região amazônica, situando-se entre 38,9 e 67,7 µS/cm no período chuvoso e entre 46,1 e 72,7 µS/cm na estiagem (Tabela I).

Os cátions analisados neste trabalho, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, não mostraram um comportamento atrelado à sazonalidade. Os níveis de Na^{+} e K^{+} se apresentaram em menores concentrações do que Ca^{2+} e Mg^{2+}, o que pode estar associado a uma menor requisição destes por parte dos vegetais no ambiente estudado. De maneira geral, pode-se dizer que o Ca^{2+} é o cátion de maior predominância no ambiente de estudo, estando entre 3,84 e 4,9 $mg.L^{-1}$ no período de chuvas e 2,88 e 6,4 $mg.L^{-1}$ na estiagem (Tabela 2).

Durante o ano de 2001 foram registrados no epilímnio níveis de OD sempre benéficos ao corpo d' água, tanto no rio Tocantins (montante e jusante) como no interior do reservatório (corpo central e compartimento Caraipé), ficando entre 4,70 $mg.L^{-1}$ (C1) e 8,22 $mg.L^{-1}$ (JT) durante o período chuvoso, e entre 3,15 $mg.L^{-1}$ (JT) e 8,30 $mg.L^{-1}$ (M5) na estiagem (Tabela 3).

Entre os ambientes estudados, os maiores teores de OD foram registrados no rio Tocantins e, em seguida, no corpo central do reservatório; o compartimento Caraipé foi o local menos oxigenado. Em 1991, Evangelista (1993) registrou um comportamento parecido o que pode estar relacionado às condições hidrodinâmicas neste local, pois é um ambiente de águas mais estacionárias, o que implica o fenômeno de reaeração.

Os valores de ferro total foram levemente superiores no período de chuva, quando ocorre maior dissolução das margens. Os maiores teores de ferro ocorrem no rio Tocantins em comparação com o reservatório (Corpo Central e Compartimento Caraipé).

Nas águas superficiais do interior do reservatório as concentrações de fósforo total variaram entre 5,7 e 27,9 mg.L^{-1}, durante o período chuvoso, enquanto que na estiagem essa variação ficou entre 2,1 e 7,3 mg.L^{-1} (Tabela 3). Este elemento teve grande influência do período sazonal, sendo as concentrações no período de chuva bem superiores às da estiagem e os valores encontrados no reservatório foram menores que os do rio Tocantins (Tabela 3).

Os maiores valores de amônia foram registrados no interior do reservatório onde registraram picos de até 71,1 mg.L^{-1} (MP) no período chuvoso e 72,2 mg.L^{-1} (MBB) na estiagem.

Não foi possível fazer uma análise dos valores de nitrato quanto ao período sazonal. Os valores encontrados no ambiente de estudo estão bem distantes de indicar estado crítico, pois os maiores valores encontrados foram de 21,20 mg.L^{-1} no reservatório (C1 e MBB) e 21,75 mg.L^{-1} na estação JT (Tabela 3). Segundo Meybeck (1982), para rios amazônicos não poluídos as concentrações de nitrato variam entre 16 e 240 mg.L^{-1}.

CONCLUSÕES

No geral, pode-se dizer que o reservatório revelou condições hidroquímicas diferentes quando consideramos o interior do reservatório (corpo central e compartimento Caraipé), devido, principalmente, a processos hidrodinâmicos como tempo de retenção hidráulica.

O rio Tocantins se apresenta como um notável fornecedor de micronutrientes, em especial o ferro e fósforo, pois na maioria das vezes possui uma concentração maior do que as encontradas no interior do reservatório.

No ambiente de estudo parece haver uma constante entrada de amônia em velocidade maior do que a velocidade de estabilização (processos de oxidação que formam os nitratos).

Do ponto de vista ambiental, o reservatório apresentou valores de oxigênio dissolvido em conformidade com a Resolução CONAMA nº020/86, com concentrações suficientes à preservação da biota local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB, 1978. *Análises físico-químicas de águas; normalização técnica, saneamento ambiental NT-07*. São Paulo, 320 p.

CMB. 1999. *Relatório final da fase de escopo da UHE Tucuruí (Brasil)*. Disponível em: http://www.dams.org. Acesso em: 17/03/2002.

ESTEVES, F.A. 1998. *Fundamentos de limnologia*. 2. ed. Rio de Janeiro, Interciência, 602p.

EVANGELISTA, R.A.O. 1993. Estudo Limnoquímico do Reservatório da Usina Hidrelétrica Tucuruí. Belém, Universidade Federal do Pará/Centro de Geociências, 199p. Dissertação de mestrado.

MEYBECK, M. 1982. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *Amer. Journ. Sci.*, 282: 401-450.

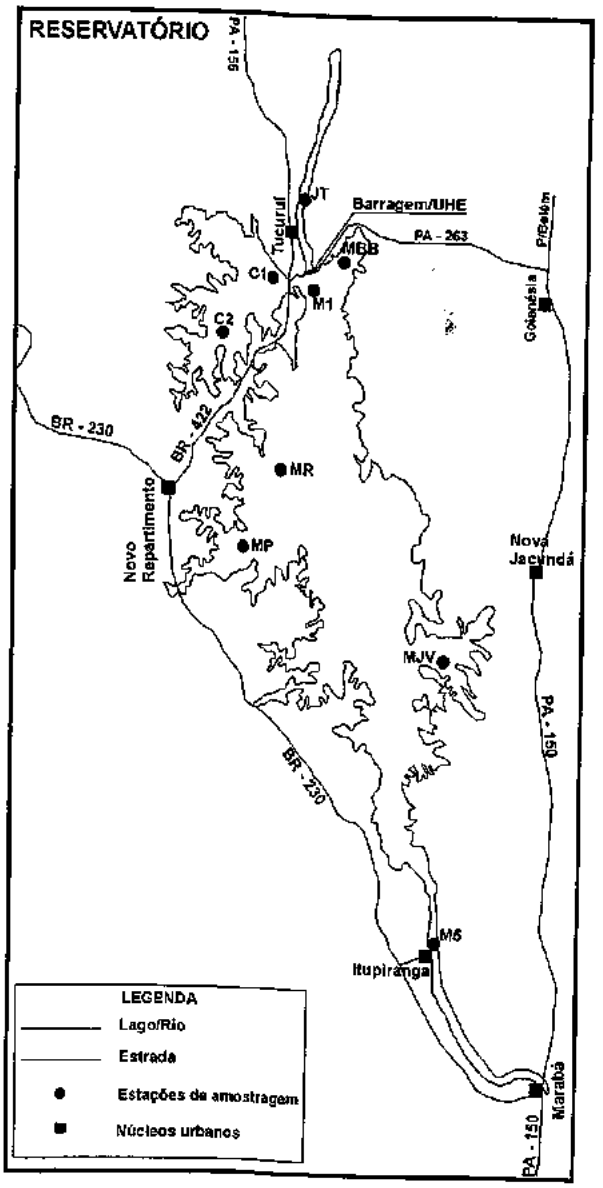


Figura 1. Estações de amostragem estudadas.

Tabela 1. Valores dos parâmetros físicos e físico-químicos em superfície, analisados em 2001.

Estação	Período chuvoso					Período de estiagem				
	Temp. (°C)	Transp. (m)	STS ($mg.L^{-1}$)	pH	Cond. (µS/cm)	Temp. (°C)	Transp. (m)	STS ($mg.L^{-1}$)	pH	Cond. (µS/cm)
M5	28,70	0,60	31,14	7,02	38,90	29,30	0,80	6,20	7,94	72,70
MP	32,50	1,20	3,80	7,43	67,70	30,60	3,00	3,00	8,48	47,90
MJV	29,70	0,90	6,62	7,08	43,20	30,40	2,20	3,60	6,90	46,80
C1	28,80	3,20	1,20	7,09	49,50	29,20	3,10	1,80	6,88	49,50
C2	29,00	2,50	3,00	7,15	51,50	30,70	4,00	1,60	7,11	46,10
MR	28,00	2,50	5,60	7,16	55,30	29,90	3,00	0,60	7,07	52,80
MBB	28,00	2,20	1,60	7,17	51,70	29,60	4,40	0,20	7,11	57,60
M1	28,50	1,60	2,88	7,33	40,50	29,50	5,00	1,00	7,64	53,10
JT	28,60	1,50	2,60	7,47	45,70	29,90	3,40	1,20	6,88	57,70

Tabela 2. Valores de cátions em superfície, analisados em 2001.

Estação	Período chuvoso				Período de estiagem			
	Ca ($mg.L^{-1}$)	Mg ($mg.L^{-1}$)	Na ($mg.L^{-1}$)	K ($mg.L^{-1}$)	Ca ($mg.L^{-1}$)	Mg ($mg.L^{-1}$)	Na ($mg.L^{-1}$)	K ($mg.L^{-1}$)
M5	4,90	1,65	2,00	1,50	6,40	3,60	1,80	1,30
MP	4,48	1,94	2,40	1,90	3,62	1,75	3,60	1,60
MJV	4,32	1,75	1,70	1,10	3,20	1,46	2,00	1,70
C1	4,32	2,23	2,30	1,80	3,84	3,60	2,30	1,90
C2	4,00	2,62	2,30	1,80	2,88	1,94	2,90	1,50
MR	4,00	1,94	3,00	1,80	3,20	1,94	2,70	2,10
MBB	4,64	1,85	1,70	1,40	5,12	1,75	3,00	1,20
M1	4,48	3,11	1,90	1,50	4,16	2,82	2,60	1,30
JT	3,84	2,62	1,80	1,60	5,60	1,94	1,70	1,30

Tabela 3. Valores dos parâmetros químicos em superfície, analisados em 2001(nd – não determinado).

Estação	Período chuvoso					Período de estiagem				
	OD ($mg.L^{-1}$)	Fe total ($mg.L^{-1}$)	Ptotal ($mg.L^{-1}$)	Amônia ($mg.L^{-1}$)	Nitrato ($mg.L^{-1}$)	OD ($mg.L^{-1}$)	Fe total ($mg.L^{-1}$)	Ptotal ($mg.L^{-1}$)	Amônia ($mg.L^{-1}$)	Nitrato ($mg.L^{-1}$)
M5	5,90	1,40	103,10	27,30	5,60	8,30	0,30	6,60	19,60	nd
MP	5,60	0,90	27,90	71,10	0,20	6,90	0,20	7,30	27,30	nd
MJV	5,90	0,90	24,50	18,50	1,80	7,20	0,60	nd	15,20	nd
C1	4,80	0,20	21,40	16,30	21,20	3,80	0,30	2,10	54,70	nd
C2	4,70	0,60	15,50	45,90	11,30	5,00	0,10	3,20	22,90	nd
MR	5,10	0,40	26,20	40,40	10,20	6,30	0,10	5,60	20,70	nd
MBB	4,70	0,30	17,60	22,90	21,20	4,20	0,20	7,30	72,20	13,80
M1	5,80	0,70	5,70	33,90	13,60	6,00	0,10	3,90	34,90	12,80
JT	8,22	0,91	22,73	25,08	21,75	3,15	0,60	4,54	29,47	29,92

HIDROGEOQUÍMICA DE ELEMENTOS-TRAÇO EM LAGOS DE VÁRZEA NO BAIXO RIO MADEIRA - AMAZÔNIA

Gomes, J.P.[1]; Linhares, D.P.[1]; Bastos, W.R.[1] & Silveira, E.G.[1]

[1]Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Universidade Federal de Rondônia (UNIR). Porto Velho-RO. joaopaulo@unir.br

ABSTRACT

The work has objective lift previous of the heavy metals concentrations (Cd, Cu, Cr, Zn, Pb, Fe, Co, Mn) in four lakes in the lower Madeira river, by atomic absorption spectrophotometer in samples: dissolve water and suspension solids. The realization of this lefting in the enlargement expectation of regional eletric potencial with the posible came of natural gas of Urucu-AM and FURNAS Hydroeletric Project in Madeira river, that will result in industrial and socioeconomic development. The metals finds in dissolve water and suspention solids, demonstrated low concentrations of Zn and Pb adsorver ace suspention particles, and hight concentration of Fe and Mn, that maybe is relation a geologic formations of rich region in this metals.

INTRODUÇÃO

O rio Madeira, principal afluente do rio Amazonas, tem cerca de 1360 km de extensão em território brasileiro e vazão média de 23.000 m^3 por segundo. É formado pelos rios Mamoré e Beni, originários dos planaltos andinos, e apresenta dois trechos distintos em seu curso, denominados Alto e Baixo Madeira. O Baixo Madeira, trecho estudado, é totalmente navegável na sua extensão de 1090 km, a partir da Cachoeira de Santo Antonio até sua foz, no rio Amazonas. Sendo então essa bacia hídrica elemento básico para o desenvolvimento sócio-econômico da região, seja transportando pessoas e mercadorias, seja fornecendo matéria-prima para o consumo doméstico, agrícola e industrial (SEDAM, 2002).

Devido sua propriedade de solvente universal, encontra-se na água diversas substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas dentre esses, os elementos-traço que são provenientes de duas fontes: natural e antrópica (Esteves, 1998). Esses elementos metálicos atingem naturalmente o meio hídrico através do escoamento superficial da água das chuvas após lavagem e lixiviamento do solo da região. Sendo que no estado de Rondônia predominam os latossolos – correspondentes à classe dos ferralsolos (SEDAM, 2002). As principais fontes antrópicas de contaminação dos lagos com elementos-traço são as atividades: industrial (através do lançamento de efluentes); de mineração; efluentes domésticos; águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e defensivos agrícolas contendo metais, como o Hg, Pb, Cu. Na Amazônia, destaca-se o grande lançamento de mercúrio (Hg^0) a partir da década de 70, usado no processo de mineração do ouro através da amalgamação (Pfeiffer & Lacerda *et al.*, 1988), além do lançamento de elementos-traço presentes em soldas e chapas metálicas, tintas utilizadas na fabricação de balsas e outras embarcações, utilizadas nesta atividade.

Nos cursos d'água, os elementos-traço podem se apresentar dissolvidos no meio ou adsorvidos a partículas em suspensão (sendo posteriormente sedimentados), e dependendo das condições físico-químicas da água. Esses metais podem ficar biodisponíveis, podendo bioacumular e biomagnificar ao longo da cadeia alimentar (Malm, 1986).

No baixo rio Madeira predominam os lagos de água preta, que nos períodos de cheia recebem grande quantidade de água, o que resulta no aumento da área e profundidade, ocorrendo neste período à intercomunicação de vários lagos e rios, formando um ecossistema único. Já no período de seca, com a queda do nível das águas, os diferentes sistemas permanecem isolados ou comunicam-se por canais. Estes lagos caracterizam-se por possuírem pouca quantidade de material suspenso, mas apresentam coloração escura devido a forte dissolução de matéria orgânica em decomposição, proveniente da vegetação que se desenvolve nas áreas inundáveis durante o período de cheia e que por escoamento superficial chega a estes meios hídricos.

A avaliação dos cursos d'água regionais tem atraído a atenção de pesquisadores e dos órgãos ambientais por se ter uma expectativa de ampliação do potencial energético regional, com a possível chegada do gás natural de Urucu-AM e da implementação do Projeto Hidroelétrico de Furnas no rio Madeira, que possivelmente acarretará num desenvolvimento socioeconômico com a projeção de crescimento industrial, fazendo-se necessário um levantamento prévio das concentrações dos elementos-traço, a exemplo do Cd, Cr, Co, Cu, Zn, Pb, Fe e Mn, presentes na água e no particulado em suspensão.

A área de estudo compreende o trecho de Novo Aripuanã-AM a Itacoatiara-AM onde foram coletadas amostras de água nos seguintes lagos de várzea: Lago Preto, Lago Caiçara, Lago Tucunaré e Lago Ará. Este sistema hídrico garante água para consumo das populações ribeirinhas, bem como é responsável pelo estoque pesqueiro da região proporcionado pela biodiversidade da ictiofauna Amazônica.

METODOLOGIA ANALÍTICA

A coleta das amostras foi realizada no mês de maio de 2002, fim da estação chuvosa, usando-se garrafões de polietileno, por possuir menor adsorção a íons metálicos (CETESB, 1987), previamente descontaminados com HNO_3 a 5% e enxaguado com água ultrapura. Foram coletadas nos cursos d'água, volumes amostrais de 5000mL, não sendo adicionado reagentes químicos.

Para a obtenção das partículas em suspensão e água dissolvida (água filtrada), utilizou-se um sistema de filtragem a vácuo com membrana Millipore de 0,45 µm, filtrando-se um volume inicial de 1000mL, sendo adicionado HNO_3 para fixação da amostra. Concentraram-se os metais (íons) presentes na água dissolvida através de evaporação em chapa quente em meio ácido. O volume concentrado foi então submetido a uma extração com HNO_3 65% e HCl 37% (MALM, 1986). O particulado em suspensão retido na membrana Millipore de 0,45 mm foi pesado para determinar-se à quantidade de material em suspensão. Posteriormente submeteu-se a uma extração com HNO_3 65% e HCl 37% (MALM, 1986). Depois de solubilizadas, as concentrações de metais foram quantificadas por espectrofotometria de absorção atômica por chama controlado por *software* do fabricante (GBC-AVANTA, Modelo-3000).

As amostras foram analisadas em duplicatas e acompanhadas de um branco controle, com o qual podemos subtrair as contaminações inerentes ao ambiente de trabalho, além do uso de amostras de referência certificada para garantir a acurácia dos resultados obtidos.

CONCLUSÕES

Nos ecossistemas lacustres a concentração de elementos-traço se deve em grande parte as características geológicas de sua bacia de drenagem, sendo este fenômeno encontrado na região do

baixo rio Madeira, devido sua formação por rios que drenam regiões andinas e pré-andinas. Além da contribuição exercida pela erosão das encostas marginais, causadas pela grande energia do rio Madeira durante seu percurso, drenando então íons e pequenas partículas. Tornado-o um alto transportador de material particulado em suspensão, que vai aos poucos se depositando nos lagos marginais de várzea. Na figura 01 observa-se o total de partículas em suspensão nos lagos de várzea relacionado com o pH, revelando que essa condição físico-química tem pequena variação nesses meios hídricos - levemente ácidos – contribuindo assim para que estes lagos apresentem características deposicionais, ou seja, pequena carga de material suspenso como é característico dos lagos de água preta da região.

Devido às características gerais das condições físico-químicas desses lagos de várzea, em especial, com pH próximo à neutralidade e a pequena contribuição de rejeitos industriais, os elementos metálicos encontram-se na maioria da carga total adsorvidos ao material particulado em suspensão (Tabelas 1 e 2).

Sendo pequeno o potencial poluidor do parque industrial da região de drenagem, os elementos considerados traçadores de atividade industrial como Cr, Cd e Pb apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção da técnica (<0,0003 mg.L^{-1}). Porém, os lagos Ára e Tucunaré apresentaram uma pequena concentração de Pb, que possivelmente esta relacionada a rejeitos de produtos com este elemento na composição como aditivos em gasolina, adubos químicos, munições, soldas, chapas metálicas e tintas usadas na fabricação dragas, balsas e outras embarcações. A presença dos elementos químicos Fe, Mn e Zn está relacionada com a formação geológica da bacia de drenagem do rio Madeira que contribui para formação destes lagos, e há contribuição de partículas que são lixiviadas dos solos durante o escoamento da água das chuvas, drenando assim partículas ricas, principalmente em Fe, Mn e Zn (tabela 01).

As concentrações do elemento Zn também podem estar relacionadas a fontes naturais que promovem a sua existência nos meios hídricos. Segundo estudos de Salomons & Fôrstner *apud* ESTEVES (1998) o Zn é um dos elementos mais disponibilizados em queimadas, que ocorre em grande escala na região. O Zn também está presente na matéria orgânica vegetal introduzida nestes lagos durante o período de cheia, já que o Zn é um micronutriente essencial dos vegetais. Sua dissolução nos lagos Preto e Caiçara, como não se detectou concentrações no particulado suspenso, possivelmente está relacionada a atividades metabólicas de organismos planctônicos e macrófitas aquáticas presentes nesse meio, que liberam pequenas concentrações desse elemento.

Encontrou-se correlação positiva entre os elementos Fe e Mn presentes na carga total, que possivelmente esta relacionada com as condições físico-químicas da água. A influência que estes elementos exercem na clicagem de outros nutrientes, como na dinâmica do fosfato no meio hídrico, pois em lagos onde predominam condições de oxidação, com oxigênio dissolvido e pH próximo ao neutro, grande parte dos íons de ferro e manganês presentes, encontram-se oxidados sob formas precipitadas ou complexadas. Em conseqüência deste fenômeno a concentração de Fe e Mn encontrada foi baixa na coluna d'água (Figura 2).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PFEIFER, W.C. & LACERDA, L.D. 1988. Mercury imputs to the Amazon region, Brazil. Environ. *Technol. Lett.* London, 9:325-350.

CETESB. 1987. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. São Paulo: CETESB, 150p.

ESTEVES, F.A. 1998. *Fundamentos de Limnologia*. 2.ed. Rio de Janeiro, Interciência, 602p.

SEDAM. 2002. *Atlas Geoambiental de Rondônia*. v.2. Porto Velho, 146p.

MALM, O. 1986. *Estudo da Poluição Ambiental por metais pesados no sistema rio Paraíba do Sul – rio Guandu (RPS-RG). Através da Metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos*. Rio de Janeiro, UFRJ/ Ciências Biológicas, 122p. Dissertação de mestrado.

Tabela 1. Concentração de elementos-traço em mg.kg^{-1} no particulado em suspensão dos lagos amostrados.

LOCALIDADES	Fe	Zn	Mn	Pb	Cu	Cr	Cd	Co
LAGO ÁRA	5143,49	26,07	44,61	0,49	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT
LAGO PRETO	393,07	<LDT	17,19	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT
LAGO CAIÇARA	785,70	<LDT	22,15	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT
LAGO TUCUNARÉ	3424,98	0,17	47,22	1,21	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT

LDT – limite de detecção da técnica (<0,0003 mg.L^{-1})

Tabela 2. Concentração de elementos-traço em mg.L^{-1} na água dissolvida dos lagos amostrados.

LOCALIDADES	Fe	Zn	Mn	Pb	Cu	Cr	Cd	Co
LAGO ÁRA	14,11	1,39	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT
LAGO PRETO	9,24	0,71	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT
LAGO CAIÇARA	13,38	3,43	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT
LAGO TUCUNARÉ	12,74	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT	<LDT

LDT – limite de detecção da técnica (<0,0003 mg.L^{-1})

LÇ-Lago Caiçara LP-Lago Preto
LT-Lago Tucunaré LA-Lago Ára

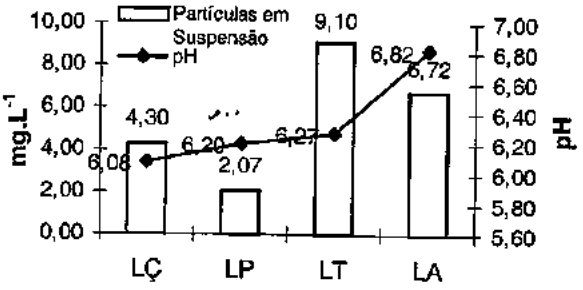


Figura 1. Total de particulado em suspensão em mg.L^{-1} relacionado com o pH nos lagos amostrados.

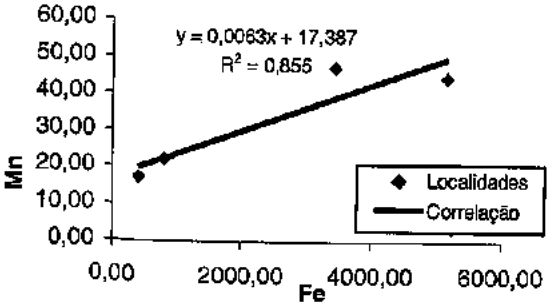


Figura 2. Correlação entre Fe e Mn (carga total) nos lagos Ára, Caiçara, Preto e Tucunaré.

COMPORTAMENTO DO NITRATO (NO_3^-) E AMÔNIO (NH_4^+) NAS ÁGUAS DOS POÇOS RASOS NOS BAIRROS DE REDUTO, NAZARÉ E UMARIZAL – BELÉM/PA

Cabral, N.M.T[1] & Manuel Filho, J.[2]

[1]Centro de Geociências (UFPA), [2]DEMINAS (UFPE)

ABSTRACT

Nitrogen, as nitrate, is one of the most usual contaminant in groundwater. At grades up 10 mg/l NO_3-N can cause the methaemoglobidemia and cancer. Another nitrogen species, also related with groundwater pollution, is the ammonium. Besides the use of fertilizers, local sanitation systems such as septic or rudimentary pits, constitute important nitrate/ammonium sources. This paper tries to evaluate the occurrence of nitrate and other nitrogen compounds in shallow aquifer in the metropololitan area of the city of Belém/PA. The results show that some studied wells display ammonium and nitrate concentrations above or close to the limits of effective potable water. The probable causes of the pollution of these waters are the local deposition of domestic effluents and/or leakage from pipes of old sewer network.

INTRODUÇÃO

O nitrato (NO_3^-), é um dos contaminantes de ocorrência mais freqüente nas águas subterrâneas. Trata-se de uma substância persistente, móvel, que não degrada facilmente em meio aeróbico, e que em teores acima de 10 mg/L NO_3^- - N (45 mg/L NO_3^-) pode causar doenças como a metahemoglobinemia (*baby blue syndrome*) e o câncer gástrico (USEPA,1995). A outra espécie nitrogenada, também de importância relevante na poluição das águas subterrâneas, é o amônio (NH_4^+), comum em efluentes de fossas sépticas, já que o mesmo pode ser transformado rapidamente em nitrato (processo de nitrificação) e penetrar livremente no subsolo. Dentre as principais fontes antrópicas desses contaminantes destacam-se as práticas agrícolas, com uso de fertilizantes orgânicos/inorgânicos e os sistemas de saneamento *in situ*, através de fossas sépticas ou rudimentares.

Nesse trabalho serão mostrados os teores de nitrato e amônio nas águas dos poços rasos em três bairros centrais de Belém (Reduto, Nazaré e Umarizal). Esses bairros são caracterizados por apresentarem grande quantidade de condomínios residenciais e fazerem uso tanto da água subterrânea oriunda do aqüífero Barreiras, que nesses locais se apresenta como raso, livre e/ou semiconfinado, bem como utilizarem fossas sépticas ou rudimentares para depositar seus efluentes domésticos.

Com o objetivo de verificar a influência da sazonalidade regional na magnitude da contaminação destas águas por nitrato e amônio, foram cadastrados cerca de 35 poços residenciais e suas águas monitoradas durante dois anos e meio. As coletas e análises de água obedeceram aos procedimentos Standard Methods for the Examination of Water and Waster Water (1989). As campanhas de amostragem acompanharam o período sazonal da região e foram distribuídas nos anos de 2000, 2001 e 2002 e os resultados foram agrupados pelos meses de coletas, independentes do ano, permitindo, assim, um melhor entendimento do período climático que este mês representava. Deste modo, as coletas de água foram assim realizadas: no final e início do período chuvoso, durante o período de estiagem e durante o período chuvoso. O mês de junho representa o final do período chuvoso, o mês de setembro o período de estiagem, dezembro indica o início das chuvas e, finalmente, os meses de

fevereiro e março são típicos do período chuvoso. Salienta-se que durante o período chuvoso, as coletas de água foram realizadas em dois meses seguidos (fevereiro e março), com a finalidade de detectar e comparar variações dos teores químicos, já que nos citados meses, ocorrem as maiores precipitações pluviométricas e a profundidade do nível d'água do aqüífero livre/ou semilivre torna-se mais rasa e, portanto, mais próxima das fontes dessas contaminações – fossas sépticas e/ou vazamentos das redes de esgotos.

RESULTADOS

As tabelas 1 e 2 mostram o número de amostras analisadas para nitrato e amônio, a média e os valores extremos nas águas do aqüífero Barreiras nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal, durante os períodos de amostragens. Observa-se que para o nitrato, componente mais oxidado da série nitrogenada, o final e inicio do período chuvoso, além do período de estiagem apresentam comportamento semelhante, com teor mínimo em torno de 3mg/L e o máximo atingindo até 55mg/L. Entretanto, durante o período chuvoso, os dois meses amostrados são similares com o teor máximo do nitrato chegando a 45 mg/L, ou seja, um pouco mais baixo do que nos outros períodos. De uma maneira geral, constata-se que as médias de nitrato nos diferentes períodos de amostragem não apresentaram grandes mudanças, e que os três primeiros períodos, representados respectivamente pelos meses de junho, setembro e dezembro mostram uma tendência de aumento nas concentrações dos seus valores máximos, conforme a tabela 1. Em relação ao amônio, componente menos oxidado do que o anterior, a tabela 2 mostra discreta variação das concentrações ao longo dos meses de amostragem. Esse comportamento se observa principalmente no mês de fevereiro, dentro do período chuvoso, em que se evidenciam os teores mais elevados de amônio nas águas estudadas, com valores acima de 10 mg/L. Por outro lado, o mês de março, mesmo pertencendo ao período chuvoso, não expressa a situação anterior. Nos demais períodos os comportamentos são relativamente similares, notando-se, entretanto, que os menores teores estão concentrados no período de estiagem (setembro), com média de 1,44 mg/L e máximo de 7,30 mg/L.

Os teores de nitrato e amônio ao longo dos períodos de amostragem foram acompanhados com medidas de valores pH. Conforme a tabela 3 verifica-se que, a exemplo dos teores médios dois parâmetros anteriores, os valores médios de pH também não mostram diferenças significativas, com valores médios variando de 5,1 a 5,7 e o máximo atingindo 7,2 no final do período chuvoso. Cabe destacar que no estudo desenvolvido por Sioli (1960) nos aqüíferos Quaternário/Barreiras nas proximidades de Belém, foram obtidos valores de pH na faixa de 5,7 a 6,4, para poços aparentemente contaminados por fossas e esgotos domésticos, semelhantes, portanto, há alguns valores aqui obtidos.

Comparando os resultados de nitrato e amônio para os mesmos períodos de amostragem, observa-se que durante o período chuvoso há, em relação aos valores máximos, um decréscimo de nitrato e um relativo aumento para o amônio, enquanto que, no período de estiagem, nota-se uma nítida queda nos valores máximo e médio de amônio. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que, durante o período chuvoso, o nível freático eleva-se até próximo a superfície do solo, ficando mais próximo das fontes potenciais geradoras de amônio e nitrato, que são os efluentes das fossas sépticas e, assim, elevando a quantidade de amônio nessas águas. Por outro lado, quando se analisa os valores médios de nitrato, amônio e pH, observa-se que permaneceram praticamente inalterados, ao longo dos períodos amostrados. Essa situação não era a esperada, se considerarmos que as águas estudadas são captadas em aqüíferos rasos e teriam, desta forma, uma influência marcante da sazonalidade nas variações dos teores. Como por exemplo, os teores de nitrato estariam mais diluídos no final do período chuvoso, o que não acontece.

Um outro ponto que merece ressalva nessas águas está associado à presença de altas concentrações de amônio abaixo do nível de água, o que não é comum, se levarmos em consideração que o amônio sofre adsorção quase completa nos primeiros metros do solo (Canter & Knox, 1988 *apud* Ferreira, 1999). Uma provável explicação está relacionada à oxidação incompleta do efluente de fossa séptica/negra na zona não saturada. Esta situação pode ser ocasionada pelo curto tempo de residência do efluente na zona não saturada, devido a várias razões, como alta permeabilidade, grande quantidade da carga de efluente doméstico e nível freático raso.(Ptacek, 1998).

Assim, pode-se pensar que a carga urbana dos efluentes domésticos, tem uma maior importância no comportamento dessas águas do que a sazonalidade.

Com relação a potabilidade dessas águas nota-se que a média e valor máximo tanto de nitrato como de amônio estão acima ou próximo do limite permitido da portaria 1469 do Ministério da Saúde, que são 10 mg/L NO_3^- - N (45 mg/L NO_3^-) e 1,9 mg/L NH_4^+ (1,5 mg/L NH_3^+) respectivamente, independentemente do período de amostragem.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, as águas estudadas não mostram variações significativas dos teores de nitrato, amônio e pH ao longo dos períodos de amostragem. Esses dados podem evidenciar que os fatores antrópicos têm maior influência no comportamento nos teores de nitrato e amônio, dessas águas, do que os sazonais. Por outro lado, as altas concentrações de amônio e o comportamento do pH apontam que as águas subterrâneas da área de estudo estão sendo afetadas por fontes de contaminações ricas em matéria orgânica, decorrentes, provavelmente, da deposição local de efluentes domésticos,

utilizados em alguns condomínios residenciais ou ainda, dos vazamentos da rede esgoto. Salienta-se que a presença de teores elevados de amônio já é um indicativo de que pode ocorrer uma oxidação para nitrato, aumentando assim os teores dessa substância que poderá vir ultrapassar o limite de potabilidade (10 mg/L NO_3^- - N ou 45 NO_3^- mg/L). Um outro aspecto, que deve ser considerado, é que a área já se encontra na sua grande parte pavimentada, reduzindo, assim, a taxa de recarga das águas subterrâneas e, conseqüentemente, afetando o fluxo subterrâneo e influenciando, também, no processo de diluição dos contaminantes. Essa possibilidade encontra respaldo no estudo realizado por Melo (1995), na zona urbana de Natal/RN, no qual o autor verificou uma correlação direta e positiva entre a densidade populacional e o nível de nitrato nas águas subterrâneas, já que a alta taxa de ocupação dessas áreas reduz a infiltração das águas pluviais, dificultando a lixiviação dos solos, reduzindo a diluição dos contaminantes e resultando em teores de nitrato mais elevados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN Public Health Association (APHA); American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. 1985. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. 16.ed. American Public Health Association, Washington, DC.

BRASIL - Ministério da Saúde. 2000. *Normas e Padrão de Potabilidade de água destinada ao consumo humano*. Portaria nº1.469, de 29/12/2000.

FERREIRA, L.M.R. 1999. *A Prática de Disposição de Efluentes Domiciliares in situ e os Impactos nas Águas Subterrâneas. Estudo de caso: município de Campinas, São Paulo*. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 136p. Dissertação de mestrado.

MELO, J.G. 1995. Impactos do desenvolvimento urbano nas águas subterrâneas de Natal/RN. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 195p. Tese de doutorado.

SIOLI, H. 1960. Pesquisas limnológicas na região da Estrada de ferro de Bragança, estado do Pará, Brasil. *Bol. Téc. Insti. Agron. Norte.*, 37:1-91.

USEPA - U.S.Environmental Protection Agency. 1995. *Drinking water regulationand health advisories*. Offices of water, Washington, D.C.

PTACEK, C.J. 1998. Geochemistry of a septic – system plume in a coastal barrier bar, Point Pelee, Ontario, Canada. *J. Contamin. Hydrology*, 33,293 –312.

Tabela 1. Número de amostras (N), teor médio e extremos de nitrato (mg/l) nas águas dos poços tubulares cadastrados, provenientes do aqüífero Barreiras nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal, nos períodos de amostragem.

Mês	N	Média	Mínimo	Máximo
Junho	56	31,7	4,8	55,0
Setembro	59	28,0	3,5	54,6
Dezembro	52	29,8	2,6	55,4
Fevereiro	23	28,0	6,2	43,0
Março	23	30,5	6,2	45,0

N = número de análise

Tabela 2. Número de amostras (N), teor médio e extremos de amônio (mg/l) nas águas dos poços tubulares cadastrados, provenientes do aqüífero Barreiras nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal, nos períodos de amostragem.

Mês	N	Média	Mínimo	Máximo
Junho	58	1,9	0,01	8,8
Setembro	56	1,4	0,01	7,3
Dezembro	48	1,7	0,01	8,0
Fevereiro	22	1,5	0,02	10,6
Março	20	1,7	0,02	8,0

N = número de análise

Tabela 3. Número de amostras (N), valor médio e extremos de pH nas águas dos poços tubulares cadastrados, provenientes do aqüífero Barreiras nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal, nos períodos de amostragem.

Mês	N	Média	Mínimo	Máximo
Junho	62	5,7	3,5	7,2
Setembro	59	5,1	4,0	6,7
Dezembro	52	5,5	4,0	6,7
Fevereiro	23	5,0	3,8	6,4
Março	23	5,5	3,8	6,3

N = número de análise

FONTES DE CONTRIBUIÇÃO PARA A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CHUVA NA LAGOA DO CAÇÓ – NORTE DO MARANHÃO

Pérez, M.A.P.[1,3]; de Mello, W.Z.[1]; Sifeddine, A.[1,2] & Albuquerque, A.L.S.[1]

[1]UFF, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica; [2]Institut de Recherche pour le Développement (IRD)
[3]marcelaaperez@hotmail.com

ABSTRACT

The aim of this work was to identify the contribution of sea-salt and other (natural and anthropogenic) sources to the atmospheric deposition of Na, K, Mg, Ca, N, S, and Cl in a remote tropical area in Northeastern Brazil that is under the influence of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ). Sample collection (bulk deposition) was performed from December 1999 to June 2001 at the Caçó Lake, in northern Maranhão State. The highest concentrations were found for Na^+ and Cl^-, both related to transport of sea-salt aerosols. Potassium was originated predominantly from biogenic sources. Calcium and Mg^{2+} were associated with marine and biogenic contributions. Sulfate was originated mainly from sea-salt aerosols and partially from the oxidation of reduced sulfur gases, such as DMS (dimethylsulfide), emitted from the ocean surface, and H_2S, formed through reduction of SO_4^{2-} in the marine and coastal sediments.

INTRODUÇÃO

A chuva é o elemento climático que apresenta maior variação quantitativa no nordeste do Brasil, é portanto da maior importância climática, uma vez que a vegetação vai refletir a sua distribuição no espaço nordestino.

A área de estudo (2°57'50"S; 43°15'20"W) localiza-se na bacia da Lagoa do Caçó, no município de Primeira Cruz, próxima aos municípios de Belágua e Barreirinhas, norte do Maranhão. A lagoa está situada a aproximadamente 40 km ao sul dos Lençóis Maranhenses, a 80 km do mar (direção S-N) e a 80 m acima do nível do mar. A precipitação anual na área estudada é em torno de 1600 mm. O período chuvoso normalmente se estende de dezembro a junho, e o seco de julho a novembro, controlados pelo deslocamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). O deslocamento da ZCIT para o norte do equador, atingindo seu extremo durante o início da primavera austral (setembro-outubro), caracteriza o período seco, e o avanço da ZCIT para o sul do equador, atingindo seu extremo durante o início do outono austral (março-abril), caracteriza o período chuvoso. O norte do Maranhão encontra-se na zona de influência dos ventos alísios (*trade winds*), que na região, sopram de E-NE, em decorrência da ação do Anticiclone do Atlântico Sul (fonte da massa equatorial atlântica) e do anticiclone do Atlântico Norte (fonte da massa equatorial norte) (Nimer, 1972).

MÉTODO

A técnica de coleta utilizada (*bulk sampler*) permitiu a estimativa da deposição total (*bulk deposition*), sem diferenciação entre a úmida e seca.

Amostras de chuva (e deposição seca acumulada) foram coletadas por meio de um funil de polipropileno, com 30 cm de diâmetro, conectado, por intermédio de uma mangueira plástica, a um garrafão de 20 L. A coleta das amostras ocorreu no período de final de novembro de 1999 a junho de 2001. As amostras foram recolhidas, uma vez por semana e preservadas com clorofórmio, numa proporção em torno de 1:2000. No laboratório, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,22 µm de diâmetro de poro. Em alíquotas não filtradas foram mensurados pH e condutividade. O íon NH_4^+ foi analisado por método espectrofotométrico específico (azul de indofenol) num espectrofotômetro Hitachi U-1100. Os ânions NO_3^-, Cl^- e SO_4^{2-} foram analisados por cromatografia de íons, num Shimadzu LC-10. Os cátions Na^+ e K^+ foram analisados por emissão de chama e Ca^{2+} e Mg^{2+} por absorção atômica, o primeiro num espectrofotômetro Baird Atomic 4200 e o segundo num Baird Atomic A3400.

RESULTADOS

A tabela 1 apresenta os resultados das concentrações iônicas nas amostras de chuva coletadas. As concentrações elevadas de Cl^- (38,5 µeq L^{-1}) e Na^+ (26,9 µeq L^{-1}) indicaram significativa influência de fonte marinha na região. A média da razão Cl^-/Na^+ no aporte atmosférico da lagoa foi 1,50 enquanto que a razão Cl^-/Na^+ encontrada na água do mar é estimada em 1,165. A figura 1 mostra que na maioria dos eventos de chuva a razão Cl^-/Na^+ ultrapassou o valor da razão encontrado na água do mar. Com este resultado o Na^+ foi utilizado como fator limitante das concentrações dos aerossóis provenientes do sal marinho. Alguns eventos com razão menor que 1,165 indicaram perda de Cl^- pelo sal marinho. O sal NaCl pode reagir com HNO_3 e H_2SO_4, oriundos dos gases NO_x e SO_2, provocando a perda de Cl- por volatilização como HCl (PITTS & PITTS, 1999).

Utilizando-se ainda o Na^+ como íon conservativo da água do mar, foi possível a determinação da contribuição marinha na composição química das chuvas na região. Foram identificadas frações de Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+} e K^+. Estes cálculos baseiam-se em assumir que o Na^+ é derivado somente de aerossóis de sais marinhos (Keene *et al.*, 1986). A diferença entre o total analisado

de cada íon e a parcela atribuída ao borrifo marinho (*sea spray*) fornece o quanto, de cada íon, é proveniente de outras fontes (naturais e/ou antrópicas). A fórmula é:

$$X_{exc} = X_{anal} - [(X / Na^+)_{mar} * Na^+_{anal}]$$

onde $(X / Na^+)_{mar}$ é a razão entre os íons Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+} ou K^+, e o íon Na^+ na água do mar. As variáveis X_{anal} e Na^+_{anal} correspondem às concentrações não provenientes do borrifo marinho de uma das espécies iônicas, denominadas de exc (excessos), aerossóis não provenientes dos sais marinhos. Os valores de $(X / Na^+)_{mar}$, em eq/eq estão listados na tabela 2.

Com base nos resultados obtidos (Tabela 3), verificou-se que o borrifo marinho possui grande influência no aporte atmosférico para os casos os íons Na^+ e Cl^-. No caso do Mg^{2+}, sua contribuição foi de quase 42%, ao passo que para SO_4^{2-}, Ca^{2+}, e K^+ foi inferior a 30%. Apesar da razão Cl^-/Na^+ ter sido maior que a razão encontrada na água do mar, somente 19% do Cl^- presente no aporte atmosférico da Lagoa do Caço foi oriundo de exc-Cl^-.

Segundo Costa & De Mello (1997), em estudo realizado sobre a composição química da chuva em remanescentes da Mata Atlântica, o K^+ foi o que apresentou maior enriquecimento de concentração após a passagem da chuva pelo dossel, com fatores de enriquecimento que variam de 700% ate 5X10⁵%, ao passo que os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} apresentaram fatores de enriquecimento na faixa de 400 – 5000% e 200 – 2000%. Este estudo sugere que a transferência pela ação dos ventos de partículas depositadas sobre a copa da cobertura florestal pode contribuir de forma significativa para o enriquecimento de K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+} no conjunto de partículas aerotransportadas.

Na região do Caçó a distância percorrida pelos ventos, do litoral até a lagoa, é de aproximadamente 90 km. O trajeto é composto de uma extensa área de restinga e mangue e próximo à lagoa a área é composta por um mozaico de restinga e cerrado, vegetação de meio porte que pode exercer forte influência no aporte atmosférico, principalmente na contribuição de exc-K^+ 2,7 µeq L^{-1} (82% do total de K^+). As concentrações de exc-Mg^{2+} (8,3 µeq L^{-1}) e exc-Ca^{2+} (3,8 µeq L^{-1}), 58% e 76% do total de cada variável respectivamente, também podem ter sofrido contribuição de fonte biogênica.

Na região em estudo, uma fonte de produção de exc-SO_4^{2-} pode ter sido a oxidação de DMS (sulfeto de dimetila), subproduto de compostos envolvidos na regulagem da pressão osmótica celular em algas marinhas (Davison *et al.*, 1980), que ocorrem na superfície do mar. Outra fonte de exc-SO_4^{2-} pode ter sido proveniente de área de alagadiços, ambientes emissores de H_2S, provavelmente da redução de SO_4^{2-} de águas salobras. Considerando que a concentração de 8,3 µeq L^{-1}, em MPV de exc-SO_4^{2-} (não proveniente do sal marinho), encontrada neste estudo, está abaixo do limite de 10 µeq L^{-1}, utilizado por Galloway *et al.* (1982) para regiões remotas, estimou-se que a influência de fonte antrópica de exc-SO_4^{2-} na região deve ser mínima.

CONCLUSÕES

O aporte atmosférico, na bacia da lagoa do Caçó, dos íons Na^+ e Cl^- teve significativa influência de fonte marinha. O exc-Cl^- possivelmente teve origem durante o transporte pela atmosfera do Cl^- do sal marinho sofrendo processos de volatilização. 42% do Mg^{2+} associado ao aporte atmosférico na bacia do Caçó provêm do sal marinho e o restante de outras fontes. No caso do Ca^{2+} e K^+, a maioria provêm de aerossóis procedentes de outras fontes. As fontes desses cátions podem ser, em parte, relacionados a processos biogênicos, principalmente no caso do K^+. A principal fonte de exc-SO_4^{2-} pode ser a oxidação de gases reduzidos de enxofre, como o $(CH_3)_2S$ (provenientes de fitoplânctons) e H_2S (procedente da redução de SO_4^{2-} nos sedimentos marinhos e costeiros)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, C.M.P. & DE MELLO, W.Z. 1997. Deposição atmosférica e intercambio com a copa da floresta no Maciço do Itatiaia, RJ, na estação das chuvas. *Geoch. Brasili.*, 11(3): 341-354.

DAVISON, B.; O'DOWD, C.; HEWITT, C.N.; SMITH, M.H.; HARRISON, R.M.; PEEL, D.A.; WOLF, E.; MULVANEY, R.; SCHWIKOWSKI, M. & BALTENSPERGER, U. 1996). Dimethyl sulfide and its oxidation in the atmosphere of the Atlantic and southern oceans. *Atmospheric Environment*, 30(10/11): 1895-1906.

GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KEENE, W.C. & MILLER, J.M. 1982. The composition of precipitation in remote areas of the world. J. Geoph. Rese., 87(11):8771-8786.

KEENE, W.C.; PSZENNY, A.A.P.; GALLOWAY, J.N. & HAWLEY, M.E. 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. Journal *Geoph. Rese.*, 91, 6647-6658.

NIMER, E. 1972. Climatologia da Região Nordeste do Brasil. *Rev. Brasil. Geoquímica*, 34(2), 3-51.

PITTS, B.J.F. & PITTS, J.N. 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Califórnia, Academic Press, 969p.

Tabela 1. Concentrações MPV (µeq L^{-1}), média e mediana das espécies iônicas analisadas.

	pH	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
MPV	5,12	7,5	1,1	26,9	3,3	5,0	14,4	1,3	11,5	38,5
Media	5,09	8,1	1,6	66,5	5,6	12,0	39,5	1,8	23,0	96,0
Mediana	5,21	6,2	0,8	23,7	3,2	3,8	13,2	0,5	10,9	33,2

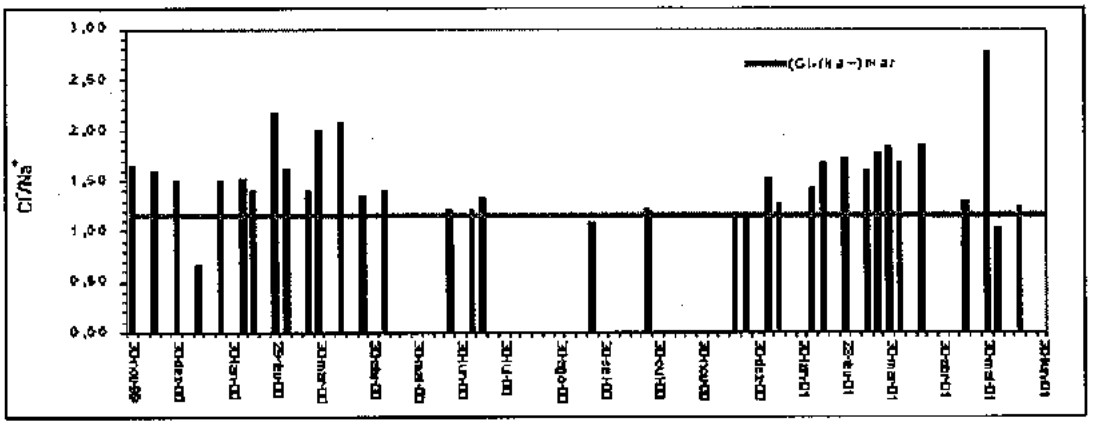
Tabela 2. Razão iônica na água do mar em unidade equivalente.

X / Na^+	Razão iônica
Cl^-/Na^+	1,165
$SO4^{2-}/Na^+$	0,121
Mg^{2+}/Na^+	0,227
Ca^{2+}/Na^+	0,044
K^+/Na^+	0,022

Tabela 3. Concentrações MPV procedente de fonte água do mar e de outras fontes (exc) em amostras de chuva da Lagoa do Caçó.

Íon	MPV	Sal Marinho (μeq L^{-1})	Exc (μeq L^{-1})	Exc(%)
Na^+	26,9	26,9	0,0	0
K^+	3,3	0,6	2,7	82
Ca^{2+}	5,0	1,2	3,8	76
Mg^{2+}	14,4	6,1	8,3	58
SO_4^{2-}	11,5	3,3	8,2	72
Cl^-	38,5	31,3	7,2	19

Figura 1. Razão Cl^-/Na^+ nas amostras de chuva (deposição total) da Lagoa do Caçó comparadas com a razão Cl^-/Na^+ (1,165) na água do mar.



VARIAÇÕES NA QUALIDADE DAS ÁGUAS DOS POÇOS TUBULARES NO MUNICÍPIO DE ARACATU (BA)

Cruz, M.J.M.[1] & Maia,P.H.P[2]

[1]Departamento de Geoquímica (UFBA). jeronimo@ufba.br;
[2]Curso de Pós-graduação em Geoquímica e Meio Ambiente da (UFBA/SRHBA)

ABSTRACT

Aracatu is located in the region of the half-barren of the Bahia state whose municipal area integrates the Rio de Contas hydrographic basin. The local groundwater is present into crystalline high metamorphic degree broken rocks aquifer. The total residues, chlorides, electric conductivity and alkalinity analyses of the groundwater wells shows a considerable deterioration of the organolépticas physical properties which can explain the low esteem of the local population for this type of water captation.

INTRODUÇÃO

O semi-árido do estado da Bahia é formado por 258 municípios e ocupa cerca de 70% da área do estado, onde reside quase que metade da população da Bahia (SEI 2002). Apesar desta abrangência, a produção do semi-árido não chega a um terço do produto gerado no estado. Na região existe uma forte concentração econômica, apenas 4% dos municípios geram cerca de 25% da receita orçamentária. Um dos principais

problemas deste vasto domínio é ser situado na área de alto risco de ocorrência de secas severas, justificando-se, assim, a necessidade de ampliar a disponibilidade hídrica e racionalizar o uso da água. Este trabalho enfoca alguns dados da captação e qualidade da água do município de Aracatu, que está localizado nos domínios do semi-árido do Sudoeste do Estado da Bahia (Figura 1), cuja área municipal integra a bacia hidrográfica do rio de Contas.

RELATO DO TRABALHO

A área do município de Aracatu está inserida nos terrenos geológicos do denominado Cráton de São Francisco (Almeida 1977), na unidade estrutural de idade arqueana do bloco do Gavião (Barbosa 1996). Litologicamente estão presentes associações paragnaisses anfibolíticos e ortognaisses tonalíticos. Estas litologias abrigam pequenas faixas de rochas supracrustais agrupadas em seqüências metassedimentares e metavulcanossedimentares. Os núcleo antigos são compostos por associações de ttg (trondhjemitos, tonalitos e granodioritos), onde se distingue o Maciço TTG de Aracatu (Figura 2).

Estruturalmente estes sítios geológicos foram atingidos por forte tectônica quebradiça, onde estão presentes falhamentos principais de direção em torno de N300° e seus compostos sinistrais de direção N0°. Estes rasgamentos são as principais zonas de acumulação de água da região. O segundo aquífero, bastante mais reduzido, se trata das bases das coberturas arenosas, tercio-quaternárias, que recobrem e formam um lençol sazonal nas interfaces impermeáveis com o substrato cristalino.

Nos arredores da cidade de Aracatu foram perfurados pelo Governo de Estado da Bahia cerca de 48 poços tubulares, com o objetivo de captação de água subterrânea e abastecimento da população municipal. As águas de 10% dos poços tubulares foram amostradas e submetidas à analises físico-químicas em períodos diferentes.

Tomamos os dados existentes durante os anos de 1996 à 2001. Estes dados correspondem aos poços das localidades de Passagem do Lajedo (PL), Várzea do Pedro (VP), Paris do Matias (PM) e Lagoa de Santana (LS), nas circunvizinhanças de Aracatu. Os resultados analíticos dos resíduos totais, cloretos, condutividade elétrica e alcalinidade dos diversos poços são apresentados nas figuras 3, 4, 5 e 6, digramas dos valores versus ano da coleta.

Observa-se em relação aos valores de resíduo total dos poços PL e VP são constantes, variando em torno de 1900 e 800 mg/l, respectivamente. As águas dos poços LS e PM aumentaram seus valores, sendo que o poço PM apresentou um variação de 1150 a 1400 mg/l e o poço LS mostrou um brutal aumento do conteúdo de resíduos, iniciando em torno de 1400 em 1996 até atingir 2300 mg/l em 2001 (Figura 3).

Em relação ao conteúdo de cloretos as variações são tênues, os valores para os poços VP, PM e PL bailam em torno de 150, 200 e 280 mg/l, respectivamente. O poço PL apresentou valores mais elevados e aumento gradativo do enriquecimento em cloretos, variando de 500 a 700 mg/l no período (Figura 4).

A condutividade elétrica em todos os poços é crescente, variando de 800 a 1200, 1600 a 1700, 1900 a 2500 e 2300 a 2600 mS/cm para os poços VP, PM, LS e Pl, respectivamente. É mister assinalar o forte aumento dos valores da condutividade elétrica para o poço PL, este se mostra, desta forma, anômalo ao universo comparado (Figura 5).

A alcalinidade também e um fator que apresenta valores crescentes para o conjunto. Os valores variam de 100 a 200, 200 a 300,280 a 300 e 380 a 400 mg/l para os poços VP, PM, PL e LS, respectivamente (Figura 6).

A comparação destes dados revela modificações ocorridas na qualidade de química das águas no período avaliado. Comparando os resultados existentes com os padrões de potabilidade da água da FATMA (Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina), que contém uma coletânea de Padrões de Potabilidade da Água da legislação brasileira e de outros países da Organização Mundial da Saúde, observa-se que os parâmetros coletados dos poços de Aracatu nos anos de 1996 a 2001 já apresentavam valores acima dos padrões sugeridos, e que, para alguns poços, esta qualidade tem se deteriorado, de uma maneira geral, em comparação com os padrões da legislação brasileira.

Os resultados dos resíduos totais dos poços VP e PM são também aceitáveis, para os parâmetros comparativos, entretanto os poços PL e LS apresentam valores bastantes superiores, comprometendo a qualidade da água.

A condutividade elétrica apresenta valores bem superiores ao sugerido pela comunidade européia, no entanto situados em intervalos admitidos para os padrões da Alemanha.

A quantidade de cloreto e a alcalinidade são aceitáveis para os poços PM e VP, no entanto, o poço LS apresenta valores bastante superiores.

CONCLUSÕES

O que se verifica neste estudo preliminar dos poços da região municipal de Aracatu é uma deterioração da qualidade das águas recolhidas nos poços tubulares. Esta redução da qualidade da água é traduzida diretamente nos parâmetros analisados e notada pela população municipal, sobretudo quando atingidas pelas modificações dos parâmetros físicos organolépticos como cor, odor e sabor.

Por fim, esta redução de qualidade da água, ao longo do período de uso, se constitui num estímulo a população não acreditar no esforço estadual para minorar os efeitos da estiagem por meio do uso de poços tubulares para captação da água subterrânea, depredando o patrimônio construído obstruindo os poços, muitas vezes tornando-os inoperantes.

ESCOLA DE MINAS - DEGEO/DEMIN
BIBLIOTECA

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M. 1977. O Cráton São Francisco. *Rev.Bras.Geoc.*, p. 349-364.

BARBOSA, J.S.F.D., J.M.L. 1996. Texto Explicativo para o Mapa Geológico ao Milionésimo. In: *SICM/SGM*. Salvador, Governo de Estado da Bahia, 400 p.

FATMA. 2000. *Folheto da Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina. Padrões de Potabilidade da Água*. Santa Catarina.

SEI .2002. *Folheto explicativo do Semi-Árido*. Governo do Estado da Bahia, Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, 4p.

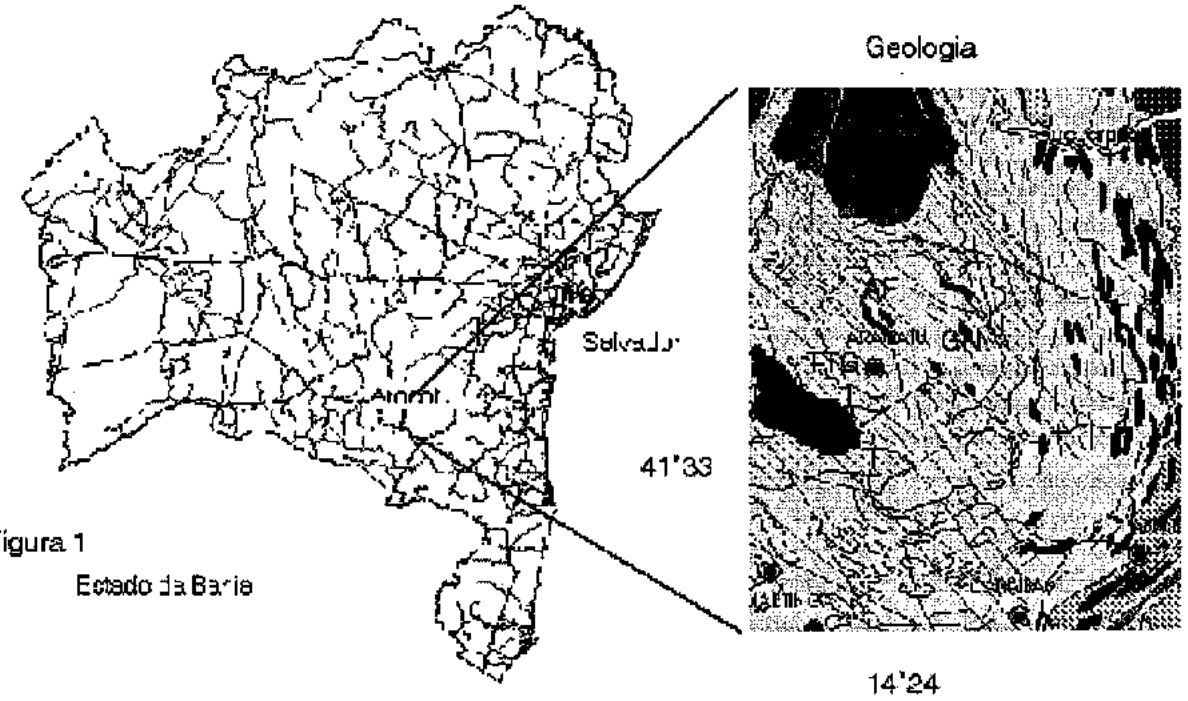


Figura 1

Estado da Bahia

Figura2. TTG - Tonalitos, trondhjemitos, granitos, GN - Orto e paragnaisses, AF - Anfibolitos

Figura 3

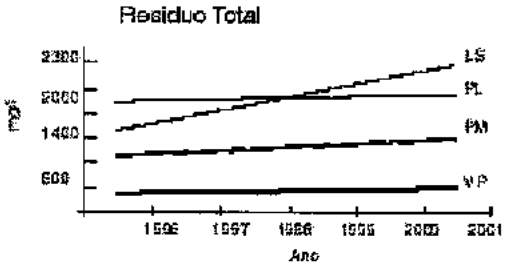


Figura 4

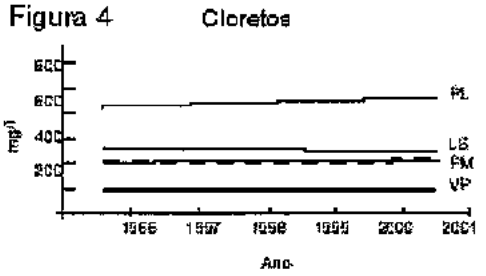


Figura 5

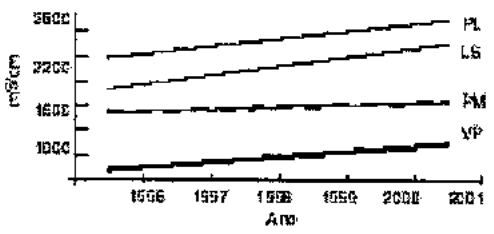
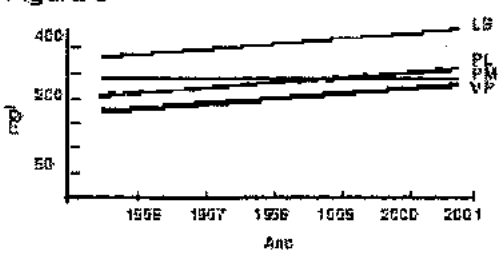


Figura 6



Figuras 3 a 6. PL - Passagem do Lagedo, VP - Várzea do Pedro, PM - Paris do Matias e LS Lagoa de Santana.

ATIVIDADES DO ^{226}RA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EXTRAÍDAS DO PLÚTON MERIDIONAL, GRANITÓIDES DE MORUNGABA, (SP)

Lucas, F.O.[1] & Ribeiro, B.F.[1]

[1]Departamento de Geofísica; Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (USP). brenha@iag.usp.br

ABSTRACT

The exposed basement at the eastern – southeastern border of the Paraná Basin around 23° S is composed by variable grade metamorphic rocks from the Ribeira fold belt, intruded by many late- to post – orogenic granitic bodies The whole basement is densely fractured and, in many places, represents an important source of ground water, both for domestic and industrial use. The radioactivity of these waters, however, has not yet been studied in detail. The specific activity of ^{226}Ra was measured in shallow ground waters drawn from the Meridional Pluton, which is one of the intrusions that compose the big granitic outcrop near the city of Morungaba, east of São Paulo State. The first estimates indicate a ^{226}Ra specific activity of the order of 50 mBq/L.

INTRODUÇÃO

O embasamento exposto na borda leste da bacia do Paraná, no estado de São Paulo, é composto por rochas metamórficas de grau variável, pertencentes á faixa de dobramentos Ribeira, atravessadas por um grande número de intrusões graníticas tardi – e pós –orogênicas. Todo o embasamento é densamente fraturado e representa uma fonte importante de água subterrânea, que tem sido intensamente explorada em diversas localidades.

Entre essas diversas intrusões, a suíte intrusiva de Itú e os granitóides de Morungaba têm sido objeto de estudos de radioatividade ambiental, onde as concentrações dos principais elementos radioativos naturais e a dose absorvida pelo ar, na altura de um metro, foram determinadas nas rochas que compõem as intrusões (Pascholati, 1990; Pascholati *et al.*, 1990, 1997; Vlach, 1998). A radioatividade das águas subterrâneas extraídas dessas rochas ainda não foi estudada em detalhe. Neste trabalho são relatadas medidas da atividade de ^{226}Ra em águas extraídas de dois poços localizados no Plúton Meridional, pertencente aos granitóides de Morungaba.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Os granitóides da região de Morungaba formam um extenso afloramento de rochas neoproterozóicas tardi – e pós – orogênicas com uma área aproximada de 330 km^2 (Figura 1). As rochas tardi – orogênicas compõem a parte norte do afloramento e se dividem em dois grupos. Um grupo mais antigo de rochas peraluminosas formadas em condições de fO_2 reduzidas e um grupo mais jovem de rochas cálcio – alcalinas, ricas em potássio e formadas em condições mais oxidantes. As rochas mais antigas são caracterizadas por teores de urânio entre 1 ppm e 5 ppm e de tório entre 18 ppm e 29 ppm, enquanto que os mais jovens possuem entre 1 ppm e 9 ppm de urânio e entre 6 ppm e 40 ppm de tório.

Os granitóides que afloram ao sul, que incluem o Plúton Meridional são pós – orogênicos, do tipo A aluminoso, também formados em condições mais oxidantes. Possuem concentrações de urânio entre muito baixas a 6 ppm e de tório entre 4 ppm e 14 ppm (Vlach 1993, 1998).

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DE ^{226}RA EM SOLUÇÃO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Coleta e processamento químico das águas

As amostras de água foram coletadas em dois poços pertencentes ao "Clube de Campo Valinhos - CCV" (aproximadamente 22° 57' S e 46° 55' W), 14 km leste da cidade de Valinhos. Os poços estão registrados nos arquivos do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo sob os números 0018 e 0019, folha 278. O poço 0018 tem 72 m de profundidade e atravessa 9 m de solos residuais e coluvionares, 9 m de granitos alterados e 54 m de um granito rosa acinzentado não alterado. O poço 0019 também tem 72 m de profundidade e atravessa 2m de aterro, 3 m de depósitos aluvionares e coluvionares, 15 m de granitos alterados e 52 m de um granito rosa não alterado. Ambos poços produzem continuamente água para consumo doméstico e têm, respectivamente, vazões de 5 m^3/h e 12 m^3/h.

As amostras de água são coletadas na boca dos poços após ter sido descartado um volume de água equivalente a, pelo menos, quinze minutos de fluxo de água. O pH e o potencial de oxidação da água é medido imediatamente após a sua coleta.

Três amostras de 50 litros são coletadas em cada poço e armazenadas em galões de poliestireno previamente condicionados com uma solução 0,1 M de HNO_3. As amostras não são aciduladas no campo e são imediatamente transportadas para análise em laboratório na Universidade de São Paulo, a 60 km de distância dos poços. De cada amostra de 50 litros, alíquotas de 24 litros são separadas para determinação da atividade de rádio. O volume restante é reservado para outras análises.

As alíquotas de 24 litros são filtradas, em seqüência, em um filtro de microfibra de vidro com espaçamento da trama variando de 0,8 μm a 8,0 μm e em um filtro de membrana com abertura de 0,45μm. Caso as alíquotas não sejam imediatamente

submetidas a tratamento químico, adiciona-se, para cada litro de amostra, 2,0 mL de HCl ou HNO_3 concentrado para tornar o pH da solução menor do que 2,0. Nessa condição, as amostras de água podem ser conservadas em recipiente de poliestireno por alguns meses (Smithson, 1990). No caso das amostras coletadas para este trabalho, as amostras aciduladas foram processadas, no máximo, duas semanas após a coleta.

O rádio em solução é precipitado com a adição de um carregador de bário com 40 mg de Ba^{+2} e de 10 mL de H_2SO_4 concentrado para cada litro de solução. O precipitado é então re-dissolvido em 500 mL de uma solução 0,25 M de EDTA em meio alcalino (Morais, 1991). A atividade de ^{226}Ra em solução é determinada pelo método da emanação do gás radônio.

A emanação do gás radônio é um método tradicional de medida da atividade de ^{226}Ra em solução que está descrito em detalhe na literatura. Lucas *et al.*, (1990), por exemplo, apresentam uma revisão concisa do método. Essencialmente, o método consiste em encerrar a solução contendo ^{226}Ra em um recipiente fechado e permitir que o isótopo ^{222}Rn do gás nobre radônio, que é o primeiro produto de decaimento do rádio, acumule na solução e na atmosfera do recipiente. Após o período de acumulação, o gás radônio é removido borbulhando-se um gás de arraste na solução, por exemplo, ar envelhecido, nitrogênio ou argônio. O radônio é então concentrado e transferido para um sistema de detecção de radiação para a determinação da sua atividade. A atividade do ^{226}Ra em solução é relacionada à atividade do ^{222}Rn através da lei do decaimento radioativo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As três alíquotas de 24 litros de água extraídas de cada um dos poços localizados no "Clube de Campo Valinhos" foram submetidas ao processamento químico para a separação e concentração de rádio e tiveram a sua atividade de ^{226}Ra determinada. A atividade média de ^{226}Ra obtida com as três alíquotas do poço 0018 foi de (0,868 ± 0,086) Bq, o que permite estimar uma atividade específica de (0,0362 ± 0.0036) Bq/L de rádio em solução para a água extraída desse poço. No caso do poço 0019, a atividade média das alíquotas de 24 litros de água foi de (1,20 ± 0,11) Bq, o que permite estimar uma atividade específica de (0,0500 ± 0,0046) Bq/L de rádio em solução na água extraída desse poço.

Os resultados mostram valores semelhantes de atividade específica de ^{226}Ra para os dois poços. Esses valores estão dentro da faixa de variação da atividade específica desse isótopo observada em águas subterrâneas e de superfície do Estado de São Paulo (Oliveira *et al.*, 2001).

Este trabalho foi desenvolvido com apoio financeiro da FAPESP, processo 2000/09581-6 e do CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LUCAS, H.F.; MARKUN, F. & BOULENGER, R. 1990. Methods for measuring radium: emanometry. In: *The environmental behavior of radium*. v.1. Technical Report Series, 310.

MORAIS, M.J. 1991. *Manual de procedimentos analíticos*. Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Departamento de Proteção Radiológica Ambiental, CNEN.

OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B.P.; SAMPA, M.H.O. & BAMBALAS, E. 2001. Natural Radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. *J. Environm. Radioactivity*, 53,99-109.

PASCHOLATTI, E. M. 1990. *Caracterização geofísica da suíte intrusiva de Itu*. São Paulo, USP/Instituto Astronômico e Geofísico. Tese de doutorado.

PASCHOLATTI, E.M.; AMARAL, G. & VLACH, S.R.F. 1990. Suíte intrusiva de Itu: aspectos geológicos e geofísicos. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 36. Anais, 4: 1936-1941.

PASCHOLATTI, E.M.; AMARAL, G.; HIODO, F.Y.; OKUNO, E.; YOSHIMURA, E.M. & YUKIHARA, E.G. 1997. Survey of environmental gamma radiation around Itu (S.P). *Meeting on Nuclear Applications*, 4 (1): 381-385.

SMITHSOM, G. 1990. Sampling and of analytical methods for radium. In: *The environmental behavior of radium*. v. 1. p. 257-272. (IAEA technical report series, 310.)

VLACH, S.R.F. 1993. *Geologia e petrologia dos granitóides de Morungaba, SP*. São Paulo, USP/Instituto de Geociências. Tese de doutorado.

VLACH, S.R.F. 1998. Teores de U, Th e K dos granitóides de Morungaba, SP, e implicações para a produção de calor radiogênico e para a radiação natural. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 40. Anais, 395.

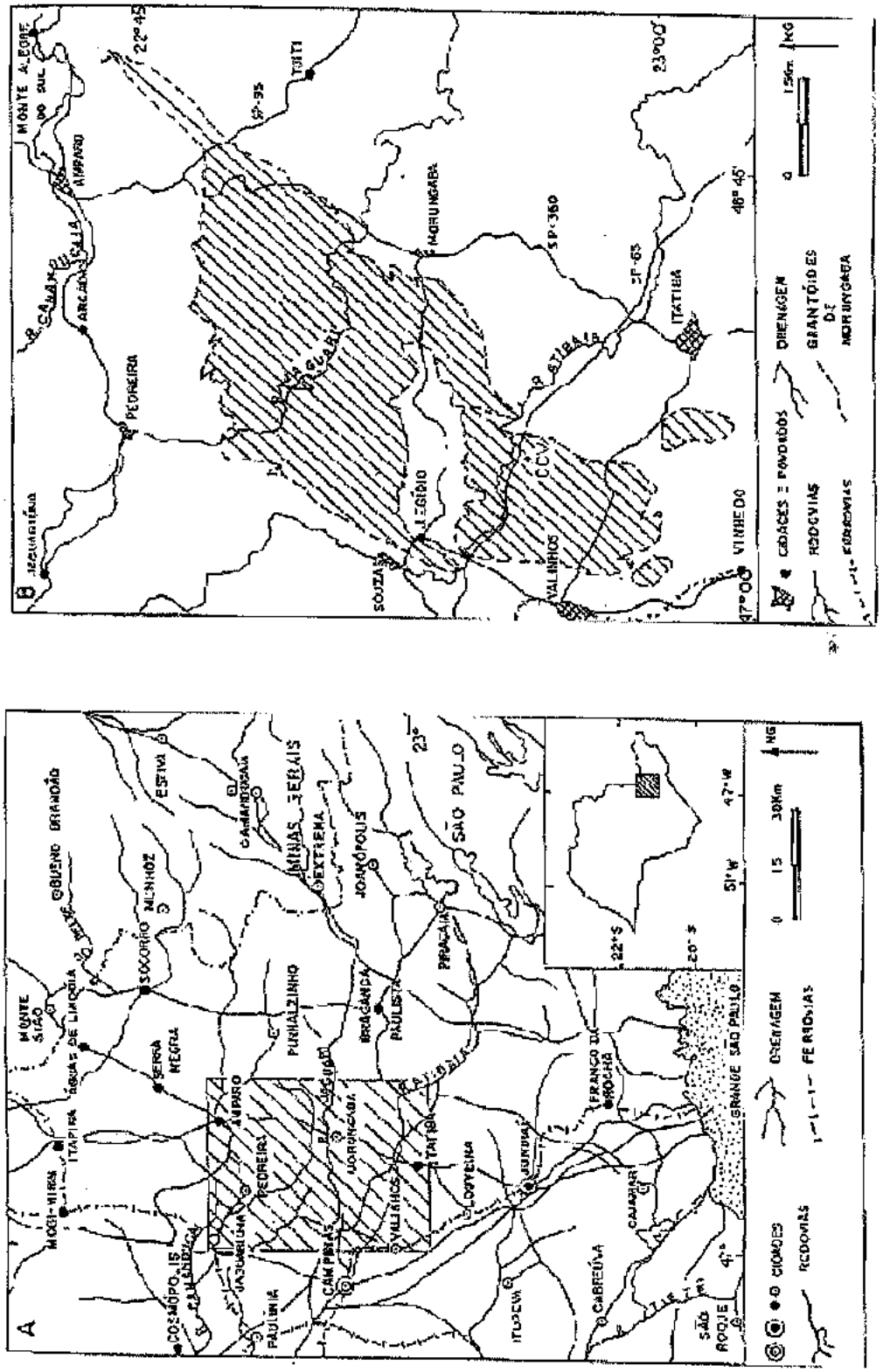


Figura 1. Mapas de localização. A: Situação da região de Morungaba (SP). B: Detalhe da área de afloramento dos granitóides de Morungaba em hachurado, segundo Vlach (993).

ESTUDO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO RIO DA GUARDA (ANGRA DOS REIS/RJ) ATRAVÉS DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Souza, R.C.[1] & Carvalho, C.N.[2]

[1]Laboratório de Análises Minerais (LAMIN), CPRM-Serviço Geológico do Brasil. regilene@rj.cprm.gov.br
[2]Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Instituto de Química. Niterói-RJ. gema@alternex.com.br

ABSTRACT

This research has studied the chemical composition of the Rio da Guarda freshwaters to characterize surface waters from the point of view of environmental quality by means of physicochemical parameters. This study is part of a project of local scale Sustainable Development which has been developed in the rural area of Angra dos Reis county. The river is also used by the community for leisure purposes. Upstream Vila da Serra D'Água, Rio da Guarda basin has 17 km² of rural area, covered mostly by Atlantic Rainforest, except for the roadside, the power transmission lines, small farms and a farm area. Water samples were collected from upstream and downstream Vila da Serra D'Água, 14 times from January to December 2001. From Vila da Serra D'Água upstream, which is a natural environment, six replicates were collected, whereas downstream, about 150m from the last house, the replicates were systematically collected.

Seventeen of thirty nine physicochemical parameters were detected. Three of them were analysed *in situ:* pH, temperature and conductivity; the others were analyzed by instrumental methods at the LAMIN – Laboratório de Análises Minerais de Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) – Geological Survey of Brazil. According to the results, the constituents associated with the mineral phase, specifically, alkalines, earth alkalines, Fe, Mn e Si were not significantly modified by wastewater input. However, the parameters related to biochemical processes, such as, Cl^-, NH_4^+, SO_4^{2-} and HCO_3^- have clearly shown the contamination of Rio da Guarda downstream. The variability of replicates of downstream NO_3^- gave no hints to characterize the environment as contaminated or not and seemed to indicate a typical behavior of a small size turbulent river.

INTRODUÇÃO

A Lei 9.433 de 08/01/1997, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos - PNRH entende que a água é um recurso natural de domínio público e insere o conceito de gestão participativa, tanto do poder público quanto dos usuários e das comunidades. O objetivo principal é a garantia da disponibilidade de água de qualidade para a atual e para as futuras gerações.

O estudo da composição química das águas do rio da Guarda, que visa a caracterizar as águas sob o enfoque da qualidade ambiental, faz parte de um projeto desenvolvido na zona rural do município de Angra dos Reis, o qual se baseia no conceito de desenvolvimento sustentável em escala local. Esta caracterização tem por objetivo avaliar os efeitos da ação humana sobre a hidrogeoquímica das águas fluviais da bacia. A bacia do rio da Guarda, a montante da Vila da Serra D'Água tem 17 km² de área rural, coberta em sua quase totalidade por Floresta Ombrófila Densa, à exceção das margens da rodovia asfaltada e das linhas de transmissão de energia, e das áreas disseminadas de pequenos sítios e uma fazenda. O aprazível Rio da Guarda tanto serve ao lazer das crianças e adultos (Figura 1), quanto ao despejo de esgoto *in natura* (Figura 2).

METODOLOGIA

As amostras de água foram coletadas em 14 ocasiões entre janeiro e dezembro de 2001, a montante da vila da Serra D'Água, onde seis amostras foram coletadas em réplicas, e a jusante da vila, em um ponto a cerca de 150 metros após a última casa, com amostras sistematicamente replicadas. Os intervalos de tempo de coleta, entre um ponto e outro, foram de cerca de 30 minutos, em trecho de vazão constante, distando entre si cerca de 400 metros. A escolha da localização para amostragem a jusante, feita em um reconhecimento de campo, precisou considerar dois aspectos importantes: o ponto deveria ser o mais distante possível da Vila, para assegurar a homogeneização dos efluentes, mas devia estar aquém da próxima confluência com o rio Figueiras, para evitar diluição.

Dos 39 parâmetros físico-químicos determinados, três foram analisados *in situ*: pH, temperatura e condutividade; as medidas de pH e condutividade utilizaram equipamentos da marca WTW. O potenciômetro modelo pH 320 foi calibrado com soluções tampão de pH 4,00 e pH 7,00 (APHA 1995). O condutivímetro modelo LF 320 foi calibrado com solução padrão de KCl 0,01 mol.L^{-1}. Os demais parâmetros, íons alcalinos, Al, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Pb, Co, Cu, Cr, Sc, Sn, Sr, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Ti, W, V e Zn, HCO_3^-, Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} e NH_4^+ foram determinados no Laboratório de Análises Minerais (LAMIN) da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) – Serviço Geológico do Brasil. Os íons Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-} e SO_4^{2-} foram determinados através de um Cromatógrafo de Íons (IC) da DIONEX DX-100. O controle destas determinações foi realizado através de soluções-padrão dos respectivos íons. A determinação do íon amônio foi feita pelo mesmo equipamento utilizado para a determinação dos ânions. Os metais, Al, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Pb, Co, Cu, Cr, Sc, Sn, Sr, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Ti, W, V e Zn foram determinados através da técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado ICP-OES, marca Termo Jarrell-Ash, modelo IRIS AP. O controle destas determinações foi realizado através de amostra de referência com certificado NIST (*National Institutite of Standards and Technology*) de elementos-traço em água natural. Os metais alcalinos foram determinados através da

técnica de emissão atômica utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 100. A alcalinidade foi determinada pelo método tradicional de titrimetria.

RESULTADOS

O valor do pH médio das águas do rio da Guarda foi 7,3 ± 0,5, o que indicou um caráter neutro para estas águas. A condutividade das águas a montante da Vila da Serra D'Água apresentou uma faixa de variação de 26,5 a 34,5 $\mu S.cm^{-1}$. O valor da condutividade média foi 30,0 ± 2,5 $\mu S.cm^{-1}$.

A amônia, que é produzida pelas bactérias a partir do nitrogênio encontrado nas proteínas e ácidos nucleicos, ao ser comparada com o nitrato apresentou menor concentração (Figuras 3 e 4). A presença do nitrato, que representa o estágio final da oxidação da matéria orgânica, é indicativo de contaminação por atividade humana. Durante todo o período de amostragem, as concentrações desta espécie apresentaram variabilidade acentuada entre as réplicas obtidas a jusante da vila da Serra D'Água (Figura 4). Esta característica pode ser atribuída a uma baixa homogeneização, que seria facilitada pelo fluxo turbulento existente ao longo do curso do rio da Guarda, mas seria prejudicada pela pequena distância entre a(s) fonte(s) de poluição e o local da coleta, cuja localização foi completamente determinada para evitar diluição, como relatado no item de metodologia.

A menor concentração de nitrato, a jusante da vila da Serra D'Água, ocorreu no mês de março, um dos períodos de maior intensidade de chuva no ano de 2001. Entretanto, a maior concentração de nitrato foi registrada na última coleta – 26 de dezembro; esta alta concentração pode ser atribuída ao elevado escoamento superficial e conseqüente lavagem das margens do rio, visto que houve um total acumulado de 157 mm de chuva entre os dias 24 e 26 de dezembro.

Apesar do NO_3^- ser um dos nutrientes transportados pelas águas do Rio da Guarda relacionado à poluição doméstica, não foi possível considerar este parâmetro estatisticamente diferente a montante e jusante da vila da Serra D'Água. Observa-se na figura 4, circunstâncias em que as concentrações de nitrato a montante da vila (três ocasiões em quatorze) foram superiores àquelas encontradas a jusante dos efluentes, mas esta condição mostrou ser aleatória pelo teste do sinal (p=2,2%).

As concentrações de NH_4^+, Cl^-, HCO_3^- e SO_4^{2-} foram consideradas como estatisticamente maiores a jusante da Vila da Serra D'Água, pelo teste t emparelhado (Tabela 1).

Os elementos que têm maior afinidade geoquímica com a fase mineral das águas, ou seja, os cátions alcalinos e alcalino-terrosos, Fe, Mn e sílica, não se mostraram influenciados pela adição de esgoto *in natura* no trecho entre os dois pontos de coleta, visto que não foram estatisticamente diferentes entre montante e jusante.

A concentração dos elementos Al, As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sc, Se, Sn, Ti, V e W nas águas do rio da Guarda, para quase todas as amostras, ficou abaixo do limite de detecção da metodologia.

CONCLUSÕES

Os íons mais comumente ligados à fase orgânica, e, por isso mesmo usados pela legislação ambiental, responderam diferentemente entre montante e jusante, indicando influência dos despejos nas águas do rio da Guarda. Foram eles: NH_4^+, Cl^-, SO_4^{2-} e HCO_3^-. Entretanto, estes parâmetros, mesmo a jusante da Vila da Serra D'Água, não excederam os limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA 20.

Nitrato, que se espera pertencer a este grupo, teve tão grande variabilidade ao longo do período de amostragem que não foi possível, com os testes estatísticos tradicionais, considerá-lo como diferente nos dois locais. Este resultado, associado à baixa reprodutibilidade das réplicas, principalmente a jusante da efluência, foi interpretado como um comportamento típico de rios turbulentos de pequeno porte, justificando a recomendação de uso de multisonda de aquisição contínua, nestes ambientes. Os padrões CONAMA para os parâmetros físico-químicos analisados para águas de classe 1 estão longe de serem excedidos pelas águas de jusante da vila da Serra D'Água à exceção do artigo 26, que considera as águas impróprias à balneabilidade quando há efluência visível. As boas condições organolépticas e a permanente saturação em oxigênio mostram que o lançamento de esgoto *in natura* nas águas do rio da Guarda não está ainda comprometendo os indicadores da qualidade físico-química de suas águas, por conta da autodepuração natural do rio, induzida pelo seu fluxo turbulento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. 1995. *Standards Methods for Examination of Water and Wastewater*. 19.ed. Washington, DC, American Public Health Association, 1000p.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1992. Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986. In: *Resoluções CONAMA 1984 a 1991*. Brasília,: SEMA, p. 78-95.

SOUZA, R.C. 2002. *Hidrogeoquímica e Qualidade das Águas do Rio da Guarda, Angra dos Reis / RJ Niterói*. Niterói, Universidade Federal Fluminense/Departamento de Geoquímica, 99p. Dissertação de mestrado.



Figura 1 – Jovens e crianças tomando banho no rio, a cerca de 100 m a montante do ponto de lançamento de esgoto.



Figura 2. Lançamento dos esgotos *in natura* na vila da Serra D'Água.

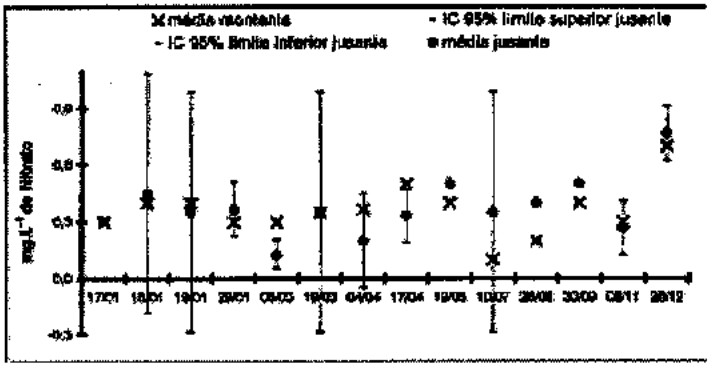


Figura 3. Variação temporal das concentrações de amônia no rio da Guarda a montante e à jusante da vila da Serra D'Água.

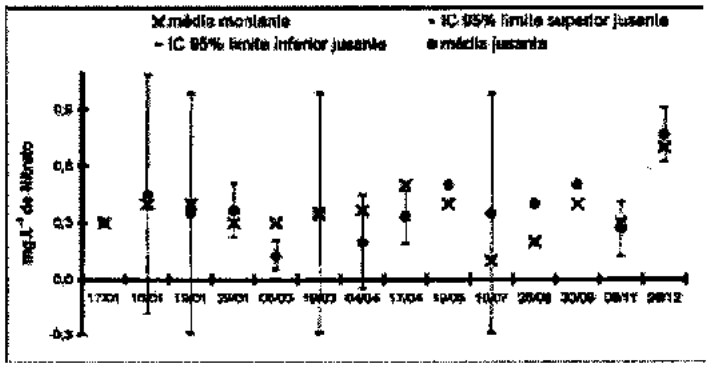


Figura 4. Variação temporal das concentrações de nitrato no Rio da Guarda a montante e a jusante da Vila da Serra D'Água.

Tabela 1. Valores médios, variância e resultados de Teste t emparelhado entre montante (M) e jusante (J) da vila da Serra D'Água no rio da Guarda.

Parâmetros	Média ($mg.L^{-1}$)	Variância	n	t calculado	P(T<=t) unicaudal	t crítico unicaudal	P(T<=t) bicaudal	t crítico bicaudal
Cl^- (M)	1,67	0,05	14	*-4,00**	0,00	1,77	0,00	2,16
Cl^- (J)	1,80	0,09						
NO_3^- (M)	0,36	0,02	14	-0,49	0,32	1,77	0,63	2,16
NO_3^- (J)	0,38	0,02						
NH_4^+ (M)	0,02	0,00	10	*-4,65**	0,00	1,83	0,00	2,26
NH_4^+ (J)	0,03	0,00						
SO_4^{2-} (M)	0,87	0,04	14	*-4,56**	0,00	1,77	0,00	2,16
SO_4^{2-} (J)	0,96	0,05						
HCO_3^- (M)	11,89	10,66	7	*-5,12**	0,00	1,94	0,00	2,45
HCO_3^- (J)	12,56	9,97						

ASPECTOS HIDROQUÍMICOS E CURVA DE DEPRESSÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM UM TRECHO DO RIO CAJUEIRO, MOSQUEIRO, BELÉM-PA

Santos, M.J.M.[1]; Costa, C.E.T.[2] & Menezes, L.B.C[3]

[1] Centro de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (UFPA). marcioms@ufpa.br; marciojms@yahoo.com.br
[2] Universidade do Estado do Pará (UEPA). ceudoxio@yahoo.com.br
[3] Departamento de Engenharia Química/Centro Tecnológico (UFPA). mmenezes@amazon.com.br

ABSTRACT

This study evaluates the water quality of a water body based on the self depuration. The principal parameter considered is the dissolved oxygen content along a segment of the tidal creek Cajueiro, Mosqueiro, PA. The physical parameters color and turbidity, the physical-chemical parameters pH and conductivity and the chemical parameters BDO (biochemical demand of oxygen) and CDO (chemical demand of oxygen) were also determined. The results in general were satisfactory for the studied stream water. The smaller content of dissolved oxygen were 5,3 mg/L, that is above 2 mg/L the minimal value ruled by the Resolution n° 020/86 of CONAMA concerned to the rivers of class 4 (navigation, harmonic landscape and other uses of minor exigencies), where this aquatic environment is could be enclosed.

INTRODUÇÃO

A ilha de Mosqueiro está situada na região Guajarina do norte do estado do Pará, entre as latitudes 1°4'11"N e 1°13'42"S e longitudes de 48°19'20"W GrW, e 48°29'14"W GrW. Esta ilha tornou-se um dos balneários mais freqüentados, por estar localizado próximo de Belém e pelo fácil acesso à ilha.

Em observações preliminares "in loco", verificou-se que os principais contribuintes para a degradação da qualidade da água do rio, seriam: o óleo, oriundo das embarcações que trafegam no local, o lançamento de resíduos sólidos próximo à ponte e o esgoto doméstico vindo das residências às proximidades.

A concentração de oxigênio dissolvido tem sido usada como principal parâmetro de avaliação do processo de autodepuração de recursos hídricos (Von Sperling, 1996). Conforme a literatura, após o lançamento dos despejos, ocorre uma redução no teor de oxigênio da água, chamada de déficit inicial de OD. Com o passar do tempo, este déficit aumenta, até alcançar um valor máximo. Neste momento, tem-se o déficit crítico, que ocorre no tempo crítico, essa dinâmica é demonstrada a partir da curva de depressão do oxigênio dissolvido (Mota, 1995).

RELATO DO TRABALHO

O rio Cajueiro tem, aproximadamente, 2500 metros de extensão e 40 metros de largura. É de grande importância para a economia da localidade, pois como possui uma profundidade propícia à navegação, há uma constante descarga de peixes e verduras no local.

Foram estabelecidos cinco pontos de coleta, equidistantes em 200 metros (Figura 1). Assim, os parâmetros utilizados no traçado da curva de depressão do oxigênio são a concentração de OD (mg/L) e a distância (m).

As amostras foram coletadas durante o mês de março, em maré baixa e maré alta, seguindo as técnicas de coleta de água, segundo Apha *et al.* (1975).

Considerando o comportamento do corpo d'água nos pontos de coleta, com relação ao fator diluição (variação das marés), e que as ações comprometedoras da qualidade da água do rio Cajueiro como descarga e tratamento de pescados, entrada de drenagem pluvial, fontes pontuais de esgoto doméstico etc., estão concentradas próximas à ponte onde se localiza o ponto P2, logo, considera-se este o ponto crítico.

Os valores pH encontrados estão próximos à condição de neutralidade (pH = 7), contribuindo favoravelmente à vida aquática. Houve uma variação entre 6,60 (P2) e 6,98 (P4) em maré baixa e 6,70 (P5) e 6,90 (P3) em maré alta. Neste caso, observa-se que o menor valor foi encontrado no ponto onde há maior perturbação, por fatores antrópicos (Tabela 2). Destaca-se, ainda, a influência tímida do fator diluição, já que os valores encontrados não variaram de forma significativa com relação às marés.

Para a variável cor, houve uma variação significativa atrelada à variação das marés, sendo que valores mais altos foram encontrados no ponto P1 (250 UC) e P2 (250 UC) em maré baixa (Tabela 1). Em maré alta, os valores foram de 100 UC em todos os pontos estudados, o que revela ação da diluição destas águas nesta maré (Tabela 2).

Os valores de turbidez variaram entre 20 UNT (P1) e 25 UNT (P2, P3, P4 e P5), enquanto que em maré alta variaram entre 21 (P2) e 23 UNT (P1 e P4).

É importante ressaltar a maior ação da maré sobre a cor verdadeira da água (matéria em solução), fato registrado quando observamos a baixa variação da turbidez (matéria em suspensão), com relação ao regime de marés.

A condutividade elétrica constitui-se em um dos parâmetros mais influenciáveis pelo regime de marés no rio Cajueiro, haja vista que em maré alta, o maior valor foi de 32,70 µS/cm (P3) e em maré baixa, neste mesmo ponto, houve um registro de 687 µS/cm (Tabelas 1, 2), fato que pode estar relacionado a um

forte carreamento de íons das margens deste rio, pelo processo de lixiviação quando ocorre a baixa-mar.

Com relação a DQO, os maiores valores encontrados foram na maré baixa (20 mg/L) em todos os pontos estudados, enquanto que em maré alta esse valor foi de 10 mg/L.

Nos resultados de DBO, verifica-se tanto em maré baixa como em maré alta um maior valor nos pontos P1 e P2, sendo este segundo o ponto mais crítico, por razões já citadas. O maior registro de DBO próximo à ponte, pode estar relacionado à maior entrada de matéria orgânica, em decorrência do lançamento de resíduos sólidos de origem pesqueira no local, ou ainda pela entrada freqüente de águas pluviais da rede de drenagem que chega ao local.

Em maré baixa, os valores de oxigênio dissolvido variaram entre 5,3 e 5,9 mg/L nos pontos P4 e P3, respectivamente. Em maré alta, essa variação foi de 6,2 e 6,6 nos pontos P1 e P3 em respectivo, tais valores mostram a influência positiva da entrada de águas no rio durante a maré alta (Tabelas 1, 2).

Deve-se ressaltar um fato ocorrido no ponto P4, localizado a 400 metros à jusante da ponte; em maré baixa, apresentou um valor menor do que o ponto considerado crítico P2, localizado abaixo da ponte, o que pode ser por conta de efeitos causados pelo carreamento de esgotos domésticos provenientes dos banheiros das residências em palafitas localizadas nas margens do Rio, pois no local ocorre instalação de fossas negras.

De posse dos resultados de OD obtidos ao longo do rio Cajueiro e tomando por base que o ponto crítico considerado foi o P2 (abaixo da ponte), foram traçadas curvas de depressão experimentais do oxigênio dissolvido para maré baixa e maré alta.

A análise das curvas obtidas mostra que em maré baixa apareceu um decréscimo no teor de OD no ponto de coleta P4 (400 m à jusante da ponte), maior do que ocorre no ponto de lançamento, sugerindo a presença de outros fatores que causam depleção de oxigênio, como uma concentração um pouco mais elevada de matéria orgânica vegetal ou animal com relação aos demais pontos de coleta, pois neste setor também observam-se perturbações semelhantes as do ponto P2 (crítico). Contudo, observou-se uma boa capacidade de autodepuração do corpo d'água, pois após a zona considerada crítica (P2), o teor de OD cresce (5,9 mg/L a 200m do ponto crítico), para só depois cair (5,3 mg/L - 400m) e voltar a subir (600m – 5,8 mg/L).

Em maré alta, observa-se um comportamento bem diferente, com a curva de depressão de oxigênio adquirindo grande semelhança com o descrito na literatura, com o menor valor sendo obtido no ponto crítico (6,2 mg/L), ocorrendo uma rápida recuperação da qualidade da água do rio (200m – 6,6 mg/L), e ficando em um patamar de 6,5 mg/L.

CONCLUSÕES

- De acordo com a Resolução CONAMA nº 020/86, a única restrição com os rios de classe 4 é referente ao nível de oxigênio dissolvido, que deve ser, no mínimo, de 2 mg/L. Assim pode-se dizer que o rio Cajueiro apresenta níveis elevados e favoráveis, pois o menor valor encontrado em situação mais desfavorável (maré baixa) foi de 5,30 mg/L.
- Constatou-se que o rio Cajueiro possui uma boa capacidade de autodepuração das cargas poluidoras, pois se observou um restabelecimento, tanto em maré baixa como maré alta do OD no ponto P3, que fica localizado a apenas 200 metros à jusante do ponto considerado crítico (P2), onde teoricamente ocorre a zona de decomposição ativa da matéria orgânica.
- Pode-se dizer que ocorre influência positiva da maré alta sobre o rio Cajueiro, atenuando de forma significativa parâmetros como condutividade e cor, e principalmente oxigênio dissolvido, devido ao fator diluição.
- Apesar das ações antrópicas, os valores encontrados neste trabalho mostram que o rio Cajueiro ainda se encontra em uma situação favorável, mantendo um equilíbrio em seu ecossistema, porém se faz necessário um controle da ocupação das proximidades do mesmo, pois uma ocupação desordenada poderá causar impactos negativos, devido ser uma área sem sistema de esgoto sanitário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA; AWWA; WPCF. 1995. *Standard Methods for the Examinations of Watrand wastewater*. Washington, D.C, Amer. Pub. Health Assoc., 1975, 1193p.

MOTA, S. *Preservação e conservação dos recursos hídricos*. Rio de Janeiro, ABES, 121p.

VON SPERLING, M. 1996. *Introdução à qualidade da água e ao tratamento de esgoto*. Belo Horizonte, DESA/UFMG.

Tabela 1. Valores dos parâmetros físicos, físico-químicos e químicos nas águas de superfície em maré baixa.

	Parâmetros						
Pontos	pH	Cor (UC)	Turbidez (UNT)	condutividade (µS/cm)	OD (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)
P1	6,8	250	20	648	5,8	20	7,5
P2	6,6	250	25	687	5,5	20	6,0
P3	6,7	200	25	687	5,9	20	2,5
P4	6,9	175	25	695	5,3	20	2,4
P5	6,7	175	25	697	5,8	20	4,8

Tabela 2 – Valores dos parâmetros físicos, físico-químicos e químicos nas águas de superfície em maré alta.

Pontos	Valores dos parâmetros em maré alta						
	pH	Cor (UC)	Turbidez (UNT)	condutividade (µS/cm)	OD (mg/L)	DQO (mg/L)	QBO (mg/L)
P1	6,9	100	23	32,5	6,2	10	3,53
P2	6,8	100	21	28,4	6,2	10	5,46
P3	6,9	100	22	32,7	6,6	10	2,04
P4	6,8	100	21	29,6	6,5	10	2,7
P5	6,7	100	22	30,2	6,5	10	2,4

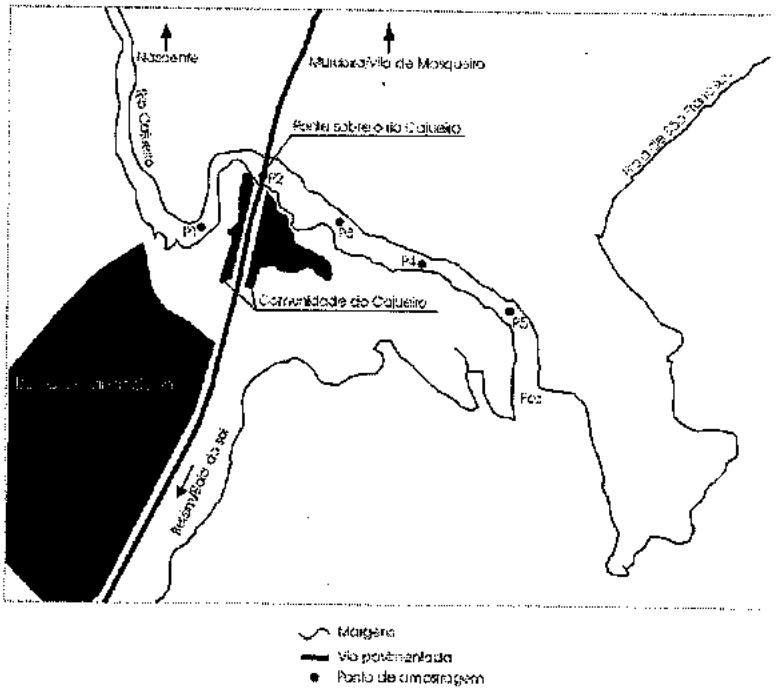


Figura 1. Pontos de amostragem no rio Cajueiro.

IMPORTÂNCIA DAS VÁRZEAS NA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NA BACIA AMAZÔNICA

Bourgoin, M.L.[1]; Portugal, R.A.[2]; Boaventura, G.R.[2]; Barroux, G.[3] & Seyler, P.[3]

[1] Institut de Recherche pour le Développement. lmaurice@unb.br;
[2] Universidade de Brasília, Departamento de Geoquímica e Recursos Minerais, rafaelaap@bol.com.br, grbunb@unb.br
[3] UMR LMTG, IRD, Universidade Paul Sabatier. barroux@lmtg.ups-tlse.fr, pseyler@lmtg.ups-tlse.fr

ABSTRACT

The distribution, mobility and availability of heavy metals in the surface waters of the Amazon Basin are very important to understand the speciation processes and their association with the physico-chemical conditions. Heavy metals in general and Hg in particular, are key elements in the study of the geochemistry of the Amazon Basin. They indicate the actual situation and the risks of a possible contamination under specific conditions. The objective of this work is to understand the role of the floodplain lakes of the Amazon R. in the distribution and in the variations of the geochemical characteristics of the Amazon suspended sediments. Major and trace elements can be used as tracers of the different water sources of the inundation lakes. The study area, the *Lago Grande de Curuai*, with a floodplain extension varying from 700 km² to 2300 km², is localised on the Amazon River right margin, in front of Óbidos City, 900 km upstream from the Atlantic Ocean mouth. The geochemical analyses of the bottom sediments permitted us to classify the lakes in different groups in function of their main water sources, in white and clear water. Compared with the crustal concentrations, an enrichment in Fe, Co and Zn was observed in the bottom sediments. The medium value obtained for total Hg in sediments of white water lakes, was 88 ppb (±13%). The total Hg results in sediments demonstrated the association of the enrichment (natural or not) of this element in the white water lakes, with the clay content, and in the clear water lakes, with the organic carbon content.

INTRODUÇÃO

A distribuição, a mobilidade e a disponibilidade dos metais pesados nas águas da bacia Amazônica dependem das associações químicas e físicas com os demais elementos químicos, cujas concentrações são influenciadas pelas condições naturais e ações antrópicas. O mercúrio (Hg) é o objeto de numerosos estudos na Amazônia, devido à alta toxicidade da sua forma orgânica, encontrado em concentrações elevadas nos peixes e nas populações ribeirinhas de algumas zonas da bacia (Malm *et al.*, 1995 ; Nriagu *et al.*, 1992; Pfeiffer *et al.*, 1993; Maurice Bourgoin *et al.*, 2000; Dolbec *et al.*, 2001).

Os lagos das várzeas distribuídas ao longo do rio Amazonas podem atuar como uma armadilha de sedimentos, armazenando assim os metais pesados, associados à fração fina das partículas transportadas pelo rio. O tempo de armazenamento pode variar de alguns meses (água e substâncias dissolvidas) a algumas centenas de anos (sedimento). A modificação das condições físico-químicas do meio aquático (anoxia, condições redutoras etc.) muda a distribuição das espécies químicas desses elementos (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2003). As análises de sedimentos dos lagos das várzeas são fundamentais para a compreensão do papel dessas zonas na assinatura geoquímica das águas do rio Amazonas. Podem constituir indicadores de alteração ou de risco de contaminação na bacia, permitindo identificar as origens das fontes, sejam naturais ou antropogênicas.

O objetivo desse estudo é compreender o papel das várzeas na variabilidade da qualidade geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia amazônica.

AREA DE ESTUDO

A área de estudo deste trabalho é a várzea do Lago Grande de Curuai, localizada na margem direta do rio Amazonas, próximo à cidade de Óbidos (PA). Essa várzea possui precipitações anuais médias de 2400 mm (média 1990-1999), com máxima de precipitações no período de janeiro a maio, com uma evaporação média de 1400 mm. A amplitude de variação do nível d'água é da ordem de 7 m, comparável à amplitude de variação do rio Amazonas em Óbidos, com o máximo da cota atingida em maio-junho e o mínimo em novembro. A variação de nível na várzea e no rio, são quase sincronizadas, com entradas de água de dezembro a abril e saídas de maio a novembro; as entradas são da ordem de 10.10^9 m³ e os aportes, devido à chuva direta e ao escoamento na bacia da várzea, são de $5,3.10^9$ m³ por ano. O tempo de residência médio de água nesta várzea está estimado entre 4 e 5 meses (Kosuth *et al.*, 2001).

METODOLOGIA

Para estudar esse processo, realizou-se uma campanha de amostragens de sedimentos de fundo (em 6 pontos) e de águas superficiais (em 15 pontos), no mês de outubro de 2002. A figura 1 mostra a área de estudo e a localização dos pontos de amostragem.

Nas amostras de sedimentos, foram determinados a Perda por Calcinação, a granulometria (por Difratometria de Raios-X e por Granulômetro a Laser), o Hg total (por Espectrofotômetro de Absorção Atômica por vapor frio) e os elementos maiores e traços (por Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado). Estes últimos elementos foram também determinados nas águas de superfície.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas (temperatura, condutividade, pH e material em suspensão) em água, apresentaram diferentes valores nos pontos estudados (A-11, A-14, A-20, A-25, A-33 e A-34). Foram medidos pH neutros e condutividades relativamente baixas entre 15 e 67 µS/cm.

As diferenças físico-químicas entre as águas dos lagos existentes na várzea mostraram que, com exceção do lago Curumucuri (A-33), que possui águas claras (transparentes e esverdeadas) e baixos valores de condutividade, todos os outros lagos são de águas brancas, e caracterizaram-se por elevada condutividade, pH neutro e quantidades superiores de material em suspensão. Pode-se observar também que, na maioria dos lagos da parte sul da várzea, a condutividade é menor ou igual à condutividade no rio Amazonas (47 µS/cm), exceto no lago Miuá, onde o processo de evaporação supera o processo de mistura de suas águas com as do rio Amazonas; a profundidade do lago na época da amostragem, não excedia 50 cm.

Nos sedimentos, os elementos Fe e Al aparecem em concentrações mais elevadas, quando comparados com os outros elementos (Figura 5). A maior concentração de Ca foi encontrada no lago Santa Ana e a menor no lago Curumucuri, de águas claras, possuindo a média de 6423 ppm (±1532) para todos os lagos estudados. O Mg apresentou a maior concentração no lago Miuá e a menor também no lago Curumucuri, com a média igual a 6657 ppm (±1225). Já o fósforo, em relação ao outros elementos, apresentou as menores concentrações em todos os lagos estudados, com uma média de 823 ppm (±275). Em comparação às concentrações desses elementos na crosta terrestre, pode-se perceber um enriquecimento em Fe, Co e Zn.

A concentração de Hg total nos sedimentos de fundo da várzea (camadas superficiais), possui um valor mediano de 88 ppb (± 13%) nos lagos de águas brancas. A concentração do Hg (total) é relativamente maior no ponto A-33 (Figura 2) do que nos pontos restantes da várzea. Este fato pode ser explicado por este ponto situar-se em um lago de águas claras (Curumucuri), com grande quantidade de matéria orgânica produzida no próprio lago (autóctone). Nos pontos A-33 e A-34a, a concentração de Hg total apresentou as concentrações mais elevadas associadas à grande quantidade de matéria orgânica.

A distribuição espacial das concentrações de elementos-traço nos sedimentos de fundo é também relativamente heterogênea (Figura 3). Os elementos Zn, Sr e Cr apresentaram maiores concentrações, com valores médios de 198 ppm (±25), 121 ppm (±22) e 103 (±15), respectivamente. O Zn possui concentração máxima no lago Miuá e mínimo no lago do Salé. Os elementos presentes em menores concentrações são Co, Cu e Tl, cujas médias de concentração nestes lagos são 46 ppm (±6), 44 ppm (±5) e 237 ppm (±42), respectivamente.

CONCLUSÃO.

Os primeiros resultados obtidos em seis lagos mostraram que a concentração de Hg nos sedimentos depende do enriquecimento (natural ou não) em matéria orgânica para os lagos de águas claras e em argilas, para os lagos de águas brancas. Por outro lado, alguns dos metais pesados adsorvidos pelos sedimentos podem atuar como traçadores das diferentes fontes de água, que alimentam os lagos das várzeas, como as águas de chuva, de escoamento das sub-bacias de terra-firme, do lençol freático, assim como do rio Amazonas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, ao IRD (Instituto Francês de Pesquisa para o Desenvolvimento), à ANA e à UnB pelo apoio recebido para o andamento do projeto HIBAm "Hidrogeodinâmica da Bacia Amazônica".

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DOLBEC, J.; MERGLER, D.; LARRIBE, F.; ROULET, M.; LEBEL, J. & LUCOTTE, M. 2001. Sequential analysis of hair mercury levels in relation to fish diet of an Amazonian population, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 271: 87-97.

MALM, O.; BRANCHES, F.J.P.; AKAGI, H.; CASTRO, M.B.; PFEIFFER, W.C.; MAURICE-BOURGOIN, L.; BOAVENTURA, G.R.; SEYLER, P.; KOSUTH, J.M.; QUIROGA, I.; CHINCHERROS, J. & COURAU, P. 2000. Mercury distribution in waters and fishes of the Upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Sci. Total Environ.*, 260: 73-86.

NRIAGU, J.O.; PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M. & MIERLE, G. 1992. Mercury pollution in Brazil. *Nature* (London), 356-389.

PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D.; SALOMONS, W. & MALM, O. 1993. Environmental fate of mercury from gold-mining in the Brazilian Amazon. *Environ. Rev.* 1, 26-37.

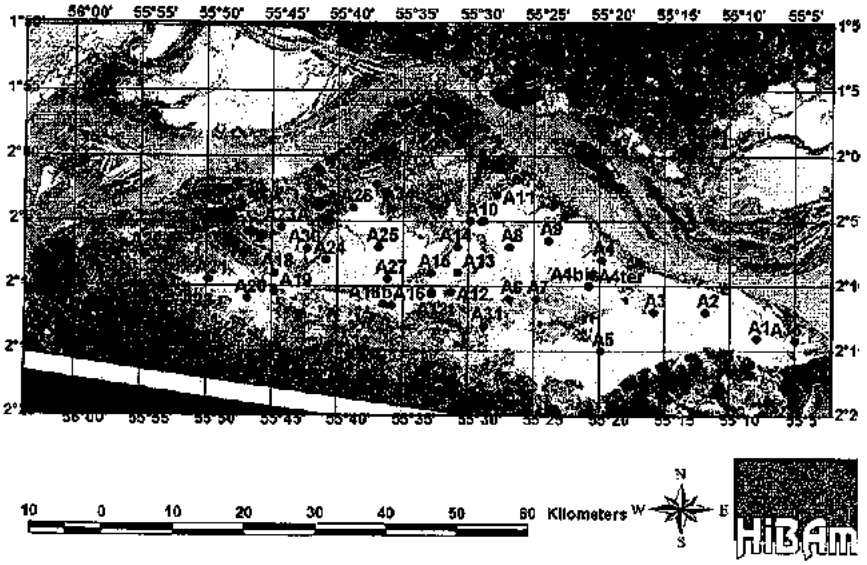


Figura 1. Localização da zona de estudo – várzea do lago Grande de Curuá (1.9°S, 55.5°W) ao sul de Óbidos, margem direita do rio Amazonas, e dos pontos de amostragem de água e sedimentos.

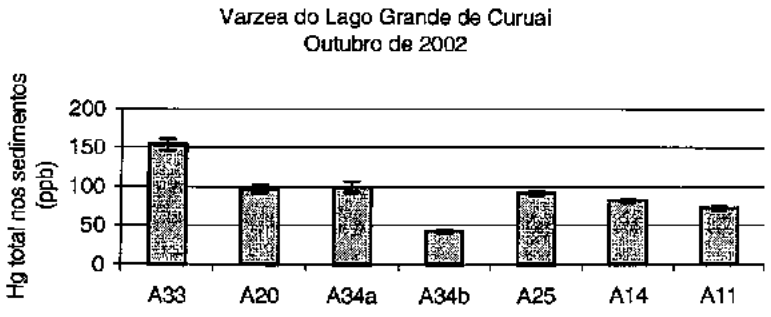


Figura 2. Concentração de Hg total nas amostras de sedimentos de lagos da várzea de Curuai (out. 2002).

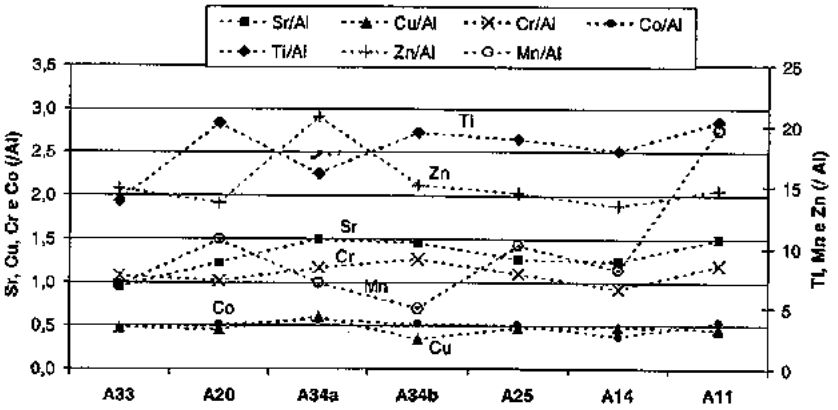


Figura 3. Distribuição espacial das concentrações em metais traço (normalizadas ao Al) nos sedimentos de lagos da várzea de Curuai (out. 2002).

EVOLUÇÃO DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO DAS LAGOAS DA FAZENDA NHUMIRIM - PANTANAL DA NHECOLÂNCIA-MS. PROPOSTA DE UM MODELO GEOQUÍMICO

Sígolo, J.B.[1]; Almeida, T.I.R.[2] & Fernandes, H.[2]

[1]Instituto de Geociências (USP). São Paulo-SP; [2]Departamento de Geografia (USP)

ABSTRACT

The main morphological units of the Low Nhecolândia wetland lakes are the *cordilheiras*, small elevations covered by arboreal vegetation, *vazantes*, a drainage feature distributed over main part of the area with subtly defined channels and *corixos*, perennial watercourses other than the *vazantes*. In the field the main elements in this environment as well as changes in biological activity and physical-chemical lake characteristics. Field data on pH and electric conductivity of the water table was obtained after manual drilling in seventy-seven lakes. The correlation of this lake's date alkalinity/salinity with respect to *cordilheiras*, show important information on the classification and evolution of the lakes. The results suggest classification of the investigated lakes in two great groups: alkaline and non-alkaline lakes. In the first classification field data revealed two groups of lakes: 1) hyper-alkaline and alkaline. Each has physical-chemical peculiarities evident in the data on the phreatic aquifer. From a geochemical point of view, spatial relationship of the *cordilheiras* and lakes is suggestive of acidification and filling of the alkaline lakes, simultaneous with the erosion of the *cordilheiras*.

INTRODUÇÃO

No contexto geológico, Klammer (1982) demonstra ser a origem dos sedimentos do Pantanal do Mato Grosso proveniente da ação erosiva sobre rochas paleozóicas da Bacia o Paraná da fácies eólica-nerítica-arenosa de sedimentos. Tricart (1984), descreve ser o material que compõe o substrato das lagoas e das chamadas "cordilheiras" originários de processos fluviais e eólicos. Clapperton (1993), demonstra ser difícil uma proposição de origem eólica/fluvial como advogam Tricart e Klammer *op.cit.*, em face da inexistência de dados estratigráficos seguros para uma construção cronológica e evolutiva do Pantanal em modelo centrado em bacia de deflação associada à formação de dunas em ciclos alternados. Mais recentemente, Ussami *et al.* (1999) introduziram novos conceitos quanto à estrutura flexural que deu origem ao Pantanal. Estes autores demonstram que a sedimentação existente nesta área é controlada e formada por soerguimento e extensão flexural na porção superior da crosta a qual foi mecanicamente reativada no Neoproterozóico, gerando depressão com mais de 200 Km de extensão.

Apesar da intensa produção científica sobre o pantanal, ainda persiste pequeno o conhecimento sobre a disposição geográfica de lagoas alcalinas/salinas e quais parâmetros físico-químicos regem sua existência e porque. Trabalhos recentemente publicados sobre os aspectos da salinidade destas lagoas (Barbiero *et al.*, 2002), deixam ainda clara a ausência de um modelo classificatório das variedades de lagos, e do esclarecimento de quais processos as induzem à alcalinidade/salinidade.

Os resultados aqui apresentados reportam-se a trabalhos de campo realizados na baixa Nhecolândia: porção SSW do Leque do rio Taquari, com presença de lagos, de salinidade e

alcalinidade muito variáveis, em uma topografia quase plana (Fernandes, 2000). Propõe-se, aqui, uma classificação e evolução das lagoas da Fazenda Nhumirim. Os fundamentos, são dados físico-químicos das águas subterrâneas e a fisiografia local (condições climáticas, geomorfológicas e de coberturas vegetais). Tal proposta entretanto, exige maiores investigações científicas visando comprovar o modelo aqui apresentado de modo mais seguro e definitivo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os trabalhos de campo mostraram a existência de um número importante de lagoas com elevada alcalinidade (Tabela 1), cujos resultados permitem propor a seguinte classificação com base nos valores de pH: Um grupo considerado de águas subsuperficiais ligeiramente ácidas, com pH 5 a 6 denominado de Não Alcalinas, cujos valores em campo de pH oscilam de 5,51 (lagoa número 40) a 6,96 (lagoa número 33), este contingente compreende um total de 65 lagoas. Um segundo grupo possuindo pH de suas águas de subsuperfície oscilando na faixa entre 7 a 8 denominado de grupo de Lagoas Alcalinas, sendo 7,06 (lagoa 56) e 7,58 (lagoa 45) os limites encontrados, compondo total de oito lagoas estudadas e, um último grupo com pH entre 8 e 9 sendo duas com pH 8,04 (lagoas 01 e 29) e uma com 9,87 (lagoa 28) denominadas de grupo de Lagoas Hiperalcalinas. No contingente de 76 lagoas (uma sem dados de pH) o domínio pertence às não alcalinas, as alcalinas são relativamente comuns (total de oito) e as hiperalcalinas exemplos raros (três casos).

Acredita-se que esta distribuição e distinção de pH devam-se ao efeito das cheias, após as quais, as lagoas mais rasas em relação à topografia regional, perdem sua água de superfície, enquanto as mais profundas, em geral alcalinas e salinas mantêm-se. Com a continuidade da estiagem, as lagoas alcalinas perdem água por evaporação aumentando a salinidade e criando ambiente propício para infestação de algas diversas; persistindo a estiagem, o nível das águas desce, expondo o fundo dos lagos coberto por matéria orgânica. As lagoas protegidas pelas "cordilheiras" íntegras, com cobertura vegetal arbórea, pouco são influenciadas pelas vazantes (controle hidrológico, com afluxo de água não alcalina). Com a estiagem prolongada ocorre a precipitação da matéria orgânica e sais dissolvidos. A concentração destes tende a aumentar nos períodos climáticos, onde a estação de seca é mais agressiva, levando estas lagoas a aumentarem sua alcalinidade e o seu conteúdo de solutos (sais bicarbonatados de sódio, magnésio etc).

As lagoas alcalinas têm seu fundo mais profundo e impermeável, protegendo-as da variação do lençol freático, como descrito em Barbiero *et al.* (2002). Com a invasão por águas ácidas, por oscilação sazonal do lençol freático e ação das vazantes, ocorreria acidificação e assoreamento parcial de uma dada lagoa alcalina, alterando seu equilíbrio ecológico ao acidificar as águas e diminuir o gradiente topográfico do fundo das lagoas ao topo das cordilheiras. Este desequilíbrio incluiria as cordilheiras e sua vegetação, a qual perderia seus indivíduos arbóreos, tornando toda a cordilheira sujeita à erosão pelas águas de chuva e de inundação, processos que terminariam por assorear mais as antigas lagoas. Ao fim do processo, restariam apenas áreas circulares de solo e umidade diferenciada em meio às vazantes, como observado largamente no campo.

CONCLUSÕES

1. A presença de *Copernicia alba* (Morang.), vulgarmente conhecido como Carandá (Conceição e Paula, 1988), em todo os entorno das lagoas definidas como alcalinas e hiperalcalina e a presença nas cordilheiras de lagoas de alta CE, é uma forte indicação geobotânica da convivência desta espécie com ambientes alcalinos e de salinidade acima da média para a região. Esta variedade é inexistente nas lagoas não alcalinas. Observe-se que para outra palmácea de mesmo porte e de ocorrência na região, a Bocaiúva (*Acrocomia sclerocarpa* Mart.), não foi identificada qualquer associação geobotânica,
2. Torna-se claro, pelos resultados obtidos com a análise dos trabalhos de campo, que as lagoas hiperalcalinas e alcalinas, encontram-se protegidas integral ou parcialmente da ação das vazantes pelas cordilheiras formadas ao seu redor,
3. Confirma-se que as lagoas hiperalcalinas, apresentam seu fundo mais rebaixado topograficamente (valores que não ultrapassam os dois metros nos três casos analisados) que as circunvizinhas (um pouco menos rebaixadas), as quais por sua vez encontram-se também com seus fundos rebaixados se comparadas com as lagoas possuidoras de contato direto com as vazantes e aqui denominadas de não alcalinas,
4. A análise do conjunto de dados de campo permite sugerir:

A. Presença de aumento sucessivo de alcalinidade e salinidade em lagoas contíguas em que apenas a primeira está ligada à vazante, com as demais sendo alimentadas em série, implicando em concentração gradual (em cada lagoa) de pH e CE;

B. Hipótese para parte da evolução deste conjunto de lagoas do Pantanal da Nhecolândia: lagoas de alta alcalinidade evoluiriam para de baixa alcalinidade e estas para lagoas ácidas, simultaneamente a um processo de assoreamento e de substituição da cobertura vegetal arbórea das cordilheiras, em processo de erosão, por coberturas vegetais menos expressivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBIÉRO, L.; QUEIROZ NETO, J.P.; CIORNEI, G.; SAKAMOTO, A.; FERNANDES, E.; CAPELLARI, B.; VALLES, V. 2002. Geochemistry of water and groundwater in the Nhecolândia, Pantanal of Mato Grosso, Brazil. Variability and associated processes. *Wetlands*, 22(3):528-540.

CLAPPERTON, C. 1993. *Quaternary Geol. and Geomorp. S. America*. Elsevier, 779p.

FERNANDES, E. 2000. Caracterização dos elementos do meio físico e da dinâmica da Nhecolândia – Pantanal Sulmatogrossense. São Paulo, USP/ Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas. Dissertação de Mestrado.

KLAMMER, G. 1982. Die Paläowüste des Pantanal von Mato Grosso und die pleistozäne Klimageschichte der brasilianischen Randtropen. *Z. Geomorphologie*, 26(4): 393-416.

TRICART, J. 1984. *Le Pantanal (Brésil) etude écogéographique. Travaux et Documentos de Géographie Tropicale*. Bordeaux, CEGET, 52.

USSAMI, N.; SHIRAIWA, S. & DOMINGUEZ, J.M.L. 1999. Basement reactivation in a sub-Andean foreland flexural bulge: The Pantanal wetland, SW Brazil. *Tectonics*, 18:25-39.

Tabela 1. Determinação dos parâmetros físico-químicos (CE e pH) das águas de subsuperfície das lagoas pantaneiras estudadas.

Lagoa n.	CE (µS/cm)	pH
1	7140	8,04
2	234	6,59
3	409	6,61
4	312	7,11
5	81	6,62
6	1190	6,69
7	257	7,10
8	1240	7,06
9	291	7,04
10	653	6,53
11	620	6,71
12	101	6,71
13	99	6,70
14	249	6,29
15	300	6,65
16	510	6,28
17	237	6,42
18	1614	6,71
19	707	6,38
20	487	6,64
21	370	6,84
22	505	7,45
23	226	5,9
24	1684	6,68
25	1186	6,63
26	888	6,55
27	756	6,17
28	25400	9,87
29	1300	8,04
30	678	6,79
31	295	6,41
32	372	6,51
33	1424	6,96
34	883	7,11
35	81	6,20
36	117	6,48
37	161	6,50

lagoa n.	CE (µS/cm)	pH
38	531	6,72
39	173	6,07
40	444	5,51
41	534	6,37
42	774	6,39
43	1885	6,54
44	No	No-
45	3180	7,58
46	420	6,73
47	3260	7,52
48	779	6,55
49	30	6,35
50	2160	7,26
51	191	6,59
52	98	6.48
53	288	6,37
54	469	6,80
55	512	6,61
56	1505	7,06
57	204	6,69
58	177	6,72
59	394	6,68
60	307	6,07
61	392	6,60
66	514	6,56
67	336	6,20
68	375	6,88
69	737	6,74
70	1588	7,15
71	382	6,37
72	450	6,74
73	1462	7,10
74	1104	6,44
75	166	6,39
76	1104	6,40
77	184	6,06

No= não obtida amostra

CARACTERIZAÇÃO DOS TEORES DE NITRATO E AMÔNIO NAS ÁGUAS DOS AQÜÍFEROS DO GRUPO BARREIRAS NO MUNICÍPIO DE BARCARENA E ADJACÊNCIAS – ESTADO DO PARÁ

Costa, L.C.G.[1] & Souza. E.L.[2]

[1]Graduação em Geologia (UFPA). hidroluiz@bol.com.br;
[2]Centro de Geociências, Depto. de Geologia (UFPA). eliene@interconect.com.br

ABSTRACT

This study was developed in the Barcarena City and neighborhood, in the northeast region of the Pará State. The main objective is to evaluate nitrate (NO_3^-) and ammonium (NH_4^+) contents in waters of supplying wells. 20 wells were studied, with depths ranging from 26 to 224 meters, pumping Group Barreiras aquifer. The samples were collected in the end of the dry season (december of 2001) and at the rainy season of the region (February and April of 2002). The ammonium presented a maximum values of 0.68 mg/L. In some wells occur amount of NO_3^- higher than 30 mg/L, indicating the necessity of management, face to the possibility of rise of values of this substance through the time. From December to April the NH_4^+ values had diminished, while that the nitrate had inverse behavior, suggesting reactions of oxidation of the NH_4^+, giving origin to the NO_3^- (nitrification).

INTRODUÇÃO

Este estudo foi desenvolvido no município de Barcarena e adjacências, na região nordeste do estado do Pará, tendo como objetivo principal avaliar os teores de nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) em águas de poços de abastecimento.

Foram estudados 20 poços (Figura 1), apresentando profundidades variando entre 26 e 224 metros, captando água de aqüíferos constituídos por sedimentos do Grupo Barreiras. As amostras foram coletadas em dezembro de 2001, correspondendo ao final do período seco da região, e nos meses de fevereiro e abril de 2002, representando a época chuvosa. As águas foram analisadas no laboratório de Hidrogeologia do CG-UFPA, tendo sido medidos *in situ* o pH e a condutividade elétrica. Foram avaliadas algumas características construtivas dos poços estudados, a fim de avaliar as possibilidades destes serem afetados por águas superficiais contaminadas.

GEOLOGIA DA REGIÃO DE BARCARENA

A geologia da área estudada é representada por sedimentos flúvio-lacustrinos do grupo Barreiras, recobertos por sedimentos aluvionares do Quaternário (Saraiva, 2002). O grupo Barreiras é composto por sedimentos siliciclásticos, representados por argilas, siltes, arenitos, leitos conglomeráticos, com baixo grau de compactação e coloração variegada. Podem apresentar nódulos e concreções ferruginosas.

O afloramento mais expressivo da área ocorre na falésia de Vila do Conde, onde se percebe uma superposição de sedimentos e níveis ferruginosos indicando uma sucessão de fases distintas de acumulação de detritos e alterações químicas.

APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

Além das espécies químicas de maior interesse (NO_3^- e NH_4^+) foram também determinados o pH, a condutividade elétrica e os teores de cloreto, geralmente utilizados como indicadores de alterações na qualidade natural das águas.

pH

Os valores de pH variaram de 3,19 (fevereiro/2002), no poço 9, a 6,75 (dezembro/2001), no poço 11 (Figura 1). Em dezembro/2001, todos os poços apresentaram valores de pH mais elevados quando comparados com os outros dois meses (fevereiro e abril/2002). Os valores obtidos revelam que as águas subterrâneas da área estudada são predominantemente ácidas, com valores de pH fora da faixa considerada adequada para o consumo humano que, segundo a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde, é de 6,5 a 9,5.

Condutividade Elétrica

As águas estudadas apresentaram condutividade elétrica variando de 375 µS/cm (poço 11), em dezembro/2001 a 25,1 µS/cm (poço 2), em dezembro/2001. Valores elevados de condutividade elétrica no poço 11 podem estar relacionados com a proximidade de fossas. Observações de campo mostraram que nas áreas menos habitadas os valores são menores, como no caso do poço 6, situado numa Área de Proteção Ambiental e que apresenta condutividade elétrica média de 37,04 µS/cm.

Cloreto

O cloreto (Cl^-) apresentou teor máximo de 26,24 mg/L (dezembro/2001), no poço 9. O menor valor observado foi de 0,24 mg/L (poço 4), em fevereiro. Em todos os poços estudados os valores de cloreto se mostraram abaixo do limite de potabilidade vigente no país, que é de 250 mg/L.

Amônio

O amônio apresentou teor máximo de 0,68 mg/L (poço 5), em dezembro/2001. Por outro lado, em alguns poços estudados a concentração de NH_4^+ se mostrou abaixo do limite de detecção do método utilizado. Valores de NH_4^+ superiores a 0,06 mg/L nas águas subterrâneas já indicam contaminação (Custódio

& Llamas, 1976), embora a Portaria 1469/2000 estabeleça para água potável um teor máximo de NH_3 de 1,5 mg/L. Na maioria dos poços estudados as concentrações de amônio se mostraram mais elevadas na amostragem de dezembro.

Os teores de NH_4^+ revelaram uma tendência de diminuição de dezembro para abril, ao contrário dos teores de nitrato que mostraram um ligeiro aumento. Este fato ocorre, provavelmente, devido a reações de oxidação do NH_4^+, dando origem ao NO_3^-, processo este chamado de nitrificação.

Nitrato

A concentração mais elevada de nitrato (35,2 mg/L) foi obtida no poço 9, em abril/2002. Por outro lado, em alguns dos poços estudados o nitrato se mostrou abaixo do limite de detecção do método utilizado, a exemplo dos poços 5, 6 e 11. Em dezembro e fevereiro, os valores de nitrato também foram pouco significativos, não ultrapassando 31,68 mg/L. Entretanto, valores dessa ordem já merecem atenção pelo caráter cumulativo dessa substância e sua alta mobilidade no aqüífero freático.

Cabe ressaltar que em Vila do Conde os poços mostraram valores predominantemente maiores que 20 mg/L, atingindo um máximo de 35,2 mg/L. Esses valores já apontam para a necessidade de um monitoramento sistemático dos teores de nitrato nesses poços, uma vez que esse contaminante tem caráter conservativo, tendendo a mostrar uma elevação nos seus teores com o passar do tempo. Entretanto, nos poços estudados, distibuídos no município de Barcarena e adjacências, as concentrações de nitrato não ultrapassaram o padrão de potabilidade vigente no país, que é de 45 mg/L, na forma de NO_3^-.

Poços

A maioria dos poços estudados apresenta boas condições sanitárias. São todos do tipo tubular, com profundidade variando de 26 a 224 metros e captando água dos aqüíferos Barreiras. São revestidos com tubo PVC, protegidos por laje sanitária de concreto e com a boca do tubo acima do nível do solo. Entretanto, apenas em alguns deles são feitas limpeza e desinfecção periódicas. Todos os poços estão protegidos por cercados, para impedir o acesso de animais. Devido à inexistência de relatórios técnicos, não foi possível avaliar se os poços atendem aos demais critérios construtivos recomendados pela ABNT-NBR-13.895 (ABNT, 1997).

Em grande parte da área estudada não existe sistema de esgoto. Assim sendo, a solução adotada pelos moradores é a construção de fossas sépticas e/ou negras. Os poços estudados possuem uma distância considerável com relação às fossas, com exceção dos poços 7 e 11, situados a menos de 15 metros desses sistemas de saneamento *in situ*.

CONCLUSÕES

A maioria dos poços estudados apresenta boas condições sanitárias, sem atividades potencialmente poluidoras nas suas áreas de entorno. As exceções são os poços 7 e 11 que estão situados relativamente próximos de fossas.

O cloreto apresenta teores variando entre 0,24 a 26,24 mg/L, valores estes inferiores ao limite de potabilidade vigente no país, que é de 250 mg/L.

As águas subterrâneas estudadas são ácidas, com pH médio de 4,42. A condutividade elétrica variou de 16,7 a 275 µS/cm, estando os valores mais elevados provavelmente relacionados com a influência de efluentes domésticos.

Quanto aos teores de amônio, o valor máximo encontrado foi de 0,68 mg/L, (poço 5), em fevereiro/2002, embora em alguns dos poços estudados os valores tenham se mostrado abaixo do limite de detecção do método utilizado.

Os poços avaliados não apresentam concentrações de nitrato acima do padrão de potabilidade vigente no país, que é de 45 mg/L, na forma de NO_3^-. Entretanto, em alguns poços ocorrem teores superiores a 30 mg/L, indicando a necessidade de monitoramento, face à possibilidade de elevação das concentrações dessa substância com o passar do tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas. 1997. *ABNT. Construção de poços de monitoramento e amostragem*, 21p.

CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M.R. 1976. *Hidrologia Subterrânea*. v.2. Ed. Omega., 220p.

MINISTÉRIO da Saúde. 2000. Portaria 1469: *Padrões de potabilidade para águas subterrâneas*. Disponível em: http://www.funasa.gov.br

SARAIVA, A.L. 2002. *Estudo experimental do comportamento do flúor na zona não saturada nas proximidades dos depósitos de rejeito da fábrica de alumínio ALBRAS, Barcarena-PA*. Belém, UFPA/Centro de Geociências, 58p. Trabalho de Conclusão de Curso.

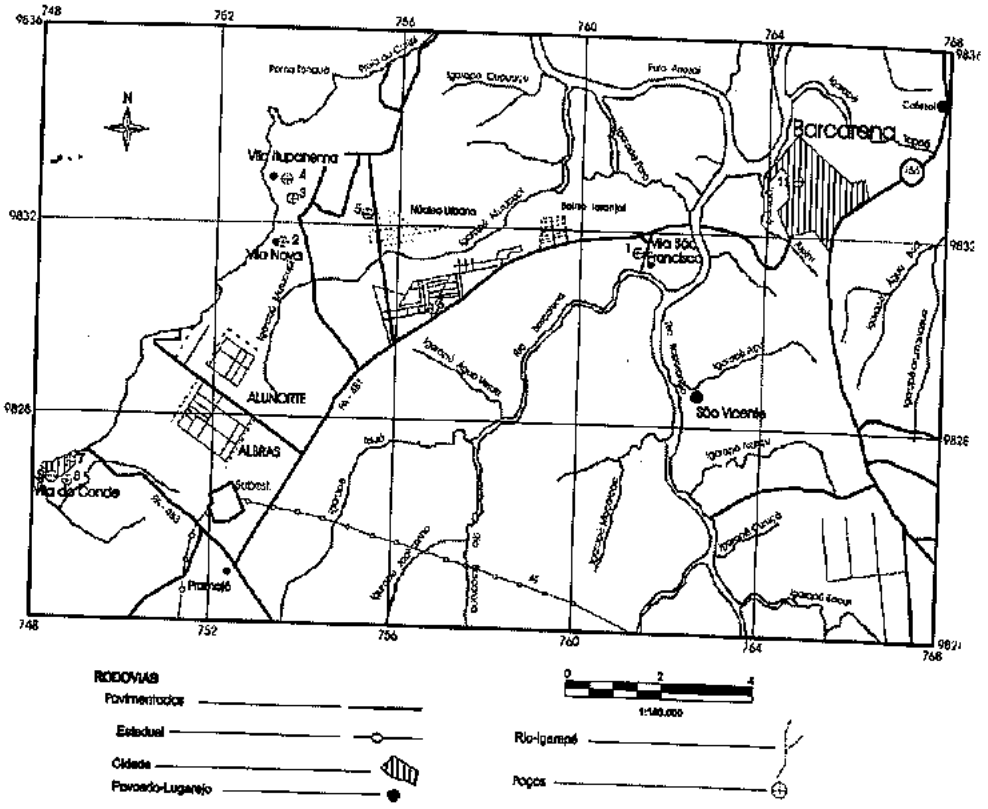


Figura 1. Mapa de localização dos poços estudados.

ESTUDO DE VARIÁVEIS QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS NO RESERVATÓRIO DA USINA HIDRELÉTRICA DE TUCURUÍ, PARÁ

Alves, C.S.L.[1] & Ramos, J.F.F.[1]

[1] Departamento de Geoquímica e Petrologia (UFPA). luzalves@ufpa.br; jramos@ufpa.br

ABSTRACT

Dam of rivers can generate environmental alterations that need to be studied, so that their negative effects can be avoided or reduced, thereby contributing to the balance of aquatic communities and human populations depending on the river and new formed lake. This study deals with the verification of the seasonal variation of physical and physical-chemical parameters of the waters of the hydroelectric plant UH Tucuruí reservoir among 1985 and 2001, based on data supplied by ELETRONORTE. Three sampling points were selected in the reservoir close the dam, and the parameters electric conductivity, total suspended solids, dissolved oxygen and nitrate.

INTRODUÇÃO

O reservatório da Usina Hidrelétrica de Tucuruí, localizado no rio Tocantins, no sudeste do Pará, possui uma área de aproximadamente 2.830km² (Eletronorte & Engevix-Themag,1987). O presente estudo integra-se a um projeto de pesquisa que consiste no acompanhamento da evolução das características físicas e químicas do reservatório da UH Tucuruí, desde sua construção até os dias atuais. Foram selecionados três pontos de análise, levando-se em consideração sua posição no reservatório: o MI, situado próximo à barragem, representa o ambiente lêntico do reservatório principal; o ponto C1 representa o ambiente lêntico do compartimento Caraipé e o JT, à jusante da barragem, representa o ambiente lótico do sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises foram feitas para três profundidades, considerando-se o período de chuvas e o período seco: superfície (0m – estações M1 e C1), meio (11-15m no ponto C1 e 30m no ponto M1) e fundo (22-23m no ponto C1 e 56-76m no ponto M1), enquanto na estação JT as análises foram feitas apenas nas águas superficiais (0-0,5m). Os valores são mostrados na tabela 1.

Condutividade Elétrica

Os principais íons que influenciam este parâmetro no reservatório são: cálcio, magnésio, cloreto e ferro total. Observa-se que os valores de condutividade elétrica aumentam com a profundidade, devido à maior concentração de substâncias ionizadas no fundo do reservatório. Durante o período seco, a condutividade é maior devido à maior concentração de íons, pois há um menor aporte de água para o reservatório.

Sólidos Totais em Suspensão (STS)

Dentro do reservatório, as concentrações de STS sofrem influência da carga de STS orgânicos e inorgânicos provenientes do rio Tocantins. Outros processos que afetam sua quantidade são a sedimentação associada com estratificação térmico-química, erosão das margens do reservatório e produção primária (Evangelista, 1993).

Observou-se um aumento nos valores de STS com a profundidade, isso pode estar relacionado às partículas provenientes das profundidades menores que, por sedimentação, acumulam-se na água do fundo.

As maiores concentrações ocorrem no período chuvoso, podendo ser justificadas pela maior lixiviação dos solos durante este período e pela desestratificação do reservatório.

Oxigênio Dissolvido (OD)

As quantidades de OD nas águas do reservatório são dependentes dos processos de estratificação/desestratificação térmico-química que ocorrem durante seu ciclo limnológico. As maiores concentrações de OD na jusante do reservatório, principalmente na margem direita, podem ser devido à oxigenação dessas águas ao passar pelo vertedouro.

As quantidades de oxigênio dissolvido diminuem com a profundidade e aumentam durante o período chuvoso, porém, em 1997, na estação C1, observou-se um alto conteúdo de OD no período seco. Uma possível explicação seria a proliferação de algas, produtoras de oxigênio, nas águas de superfície.

A presença de águas anóxicas no fundo do reservatório, pode estar relacionada à falta de circulação vertical da coluna d'água e presença de matéria orgânica em decomposição, resultante, principalmente, da vegetação afogada.

Nitrato

De um modo geral, as maiores quantidades de nitrato estão concentradas no período chuvoso em todos os pontos estudados, devido à maior concentração de matéria orgânica no reservatório.

No ponto M1, observa-se que na profundidade intermediária há um conteúdo maior de nitrato no período de estiagem, provavelmente devido à contribuição das águas do fundo, que possuem uma grande concentração de matéria orgânica, havendo transformação de amônia para nitrato. Na Estação JT, as maiores concentrações encontram-se no período seco, não havendo grandes variações entre calha e margens.

O conteúdo de nitrato depende do ambiente considerado. Em ambiente oxidante ocorre nitrificação, aumentando a quantidade de nitrato, enquanto em ambiente redutor ocorre uma diminuição nas concentrações de nitrato. As condições redutoras podem ser observadas no fundo do reservatório onde, em alguns anos, os índices de nitrato chegam a zero, enquanto as concentrações de amônia atingem valores altos.

O fato de ter uma quantidade menor de nitrato na superfície pode ser devido ao consumo deste nutriente pelos fitoplânctons, enquanto a alta taxa de nitrato no fundo do reservatório, observada quando há pouca amônia, sugere que a maior parte da amônia sofreu processo de nitrificação consumindo muito oxigênio, explicando também a anoxia do fundo do reservatório.

CONCLUSÕES

Com base nas análises, verificou-se que houve um aumento em profundidade dos parâmetros Condutividade Elétrica e Sólidos Totais em Suspensão e diminuição de Oxigênio Dissolvido, ocorrendo, na maioria das vezes, condições anóxicas na água do fundo do reservatório. As quantidades de OD, STS e Nitrato aumentaram durante o período chuvoso, enquanto a Condutividade Elétrica diminuiu.

A alta condutividade no fundo, deve-se à presença de ferro total e sais dissolvidos, principalmente cálcio, magnésio e cloreto.

O conteúdo de nitrato é dependente do tipo de ambiente em que se encontra, estando relacionado com a quantidade de amônia presente. Os valores entre esses dois nutrientes são inversamente proporcionais, havendo, em alguns anos, equilíbrio entre eles.

Embora parte da carga dos STS seja retida no reservatório, não chega a comprometer totalmente a fertilidade dos solos à jusante, visto que durante o período chuvoso há um aumento na sua quantidade.

Problemas ambientais podem ser observados na época de estiagem, quando ocorre diminuição de oxigênio, prejudicando o desenvolvimento de vida aquática e restringindo o uso dessa água para a população ribeirinha; e diminuição da quantidade de sólidos totais dissolvidos que são importantes fontes de nutrientes para as várzeas localizadas à jusante da barragem, onde há desenvolvimento de culturas agrícolas.

Pelos parâmetros analisados, pode-se dizer que as águas superficiais do reservatório são de boa qualidade, garantindo a preservação e proliferação das espécies aquáticas, servindo, inclusive, para consumo humano, enquanto que as águas do fundo, sobretudo pelas suas condições anóxicas, são de uso restrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUMGARTEN, M.G.Z. & POZZA, S.A. 2001. Qualidade de águas: descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande do Sul, FURG, 166p.

COMISSÃO Mundial de Barragens. 2000. *Usina Hidrelétrica de Tucuruí (Brasil)*. Relatório Final.

ELETRONORTE & ENGEVIX-THEMAG. 1988. *UHE Tucuruí. Plano de utilização do reservatório. Programa de qualidade da água*. Relatório interpretativo das variáveis limnológicas (maio/85 a abril/88). Brasília, 44p.

ESTEVES, F.A. 1998. *Fundamentos de Limnologia*. 2. ed. Rio de Janeiro, Interciência/FINEP.

EVANGELISTA, R.A.O. 1993. *Estudo limnoquímico do reservatório da Usina Hidrelétrica Tucuruí*. Belém, Universidade Federal do Pará/Centro de Geociências. Tese de Mestrado.

MATTA, M.A.S. & HASUI, Y. 1984. Modelamento estratigráfico da região de Tucuruí-Pará. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 33. v.2. Rio de Janeiro: SBG, p.821-831.

Http://www.governodopara.gov.br

Tabela 1. Dados referentes aos parâmetros estudados. Os dados compreendem os anos de 1985 a 2001, durante os períodos chuvoso e seco.

Dados M1-Período Chuvoso (Superfície)					M1 - Meio				M1 - Fundo			
DataColeta	OD.	Condut.	Nitrato	STS	OD	Cond	Nitrato	STS	OD	Condut.	Nitrato	STS
mar/85												
04/03/86	4,12	44,80	3,29	3,85	4,50	45,80	0,33	4,00	2,91	48,60	2,71	5,60
04/03/87	5,58	43,60	4,75	3,30	4,67	44,20	0,55	3,00	0,12	55,80	0,08	4,62
01/03/88	5,14	38,70			4,98	38,20			4,83	38,40		0,00
07/03/89	5,89	45,00	2,40		4,54	44,60	0,46		3,36	45,30	4,95	0,00
07/03/90	6,61	33,40	2,41	3,83	5,71	35,80	0,35	3,67	5,71	35,40	3,29	3,33
05/03/91	5,71	41,30	2,19	7,00	5,55	41,30	0,24	7,00	0,65	45,90	3,67	5,00
10/03/92	6,69	46,00	0,99	4,85	4,90	45,80			3,10	43,70	2,96	9,85
02/03/93	6,77	37,20	2,47	2,20	5,63	36,80	0,28	4,60	5,71	36,10	3,10	7,10
08/03/94	5,54	37,70	2,52	3,50	5,38	38,20	0,27	3,88	5,47	38,10	2,77	3,50
10/04/95	6,53	32,50	1,14	2,30	5,14	36,00	0,17	5,50	5,30	36,00	2,30	7,40
05/03/96	5,96	37,50	2,01	0,78	5,71	37,31	0,24	2,10	1,12	40,60	3,33	12,50
11/03/97	5,80	35,80	2,16	0,28	5,09	37,50	0,28	0,30	1,57	42,30	5,78	2,95
17/03/98	5,82		1,71	2,81	5,66		1,63	3,00	4,73		2,07	6,40
08/03/99		39,50	2,05	2,00		39,50	1,58	1,80		42,20	3,41	2,20
20/03/00	5,19	42,20	1,48	2,80	4,81	39,80	1,51	2,60	4,65	38,90	2,15	3,00
06/03/01	5,29	47,60	2,64		4,86	43,90	2,61		4,66	44,10	3,67	

Dados JTME – Chuvoso (Superf.)				Dados JTC -Chuvoso (Superf.)		
OD	Condut.	Nitrato	STS	OD	Condut.	Nitrato
				8,93	48,00	0,78
9,23	48,90	4,26	4,10	9,07	44,80	4,37
8,24	39,50			10,68	38,90	
9,33	44,30			11,40	44,10	
10,20	37,80	2,85	7,17	10,36	36,20	2,51
9,79	40,70	2,95	6,00	10,27	40,80	2,68
9,14	43,60	2,34	6,33	10,77	42,20	2,55
9,30	37,30	3,35	4,70	10,98	37,00	3,60
8,73	37,40	2,36	3,50	10,36	37,30	2,31
8,65	36,60	1,23	4,80	10,44	35,40	1,10
7,91	37,50	2,74	3,00	9,46	37,60	2,74
7,99	34,90	1,58	0,34	10,03	34,60	1,99
7,75		2,18	4,40	9,61		1,83
6,74	41,50	2,02	2,60	9,07	41,80	1,33
7,29	43,70	2,10	3,60	9,30	43,50	1,93
6,43	61,30	1,42		8,18	66,80	3,88

Período Seco (Superfície)					Meio				Fundo			
DataColeta	OD	Condut.	Nitrato	STS	OD	Cond	Nitrato	STS	OD	Condut.	Nitrato	STS
03/09/85	4,07	55,80	2,70	0,88	0,08	66,60	0,08	0,88	0,00	95,90	1,85	1,50
02/09/86	5,98	53,30		0,40	0,25	54,50		0,60	0,00	88,30		1,00
01/09/87	4,93	49,00	1,29	0,60	0,58	51,90		1,50	0,00	77,90	0,00	0,90
06/09/88	5,40	51,90			0,43	56,70			0,00	67,00		0,00
05/09/89	6,20	47,80	0,00		0,16	50,40	0,00		0,00	60,00	0,00	0,00
04/09/90	6,21	49,20	1,92	0,50	4,66	50,30	0,33	0,50	0,00	70,80	0,00	12,50
03/09/91	5,71	45,90	1,53	0,10	1,14	50,50	0,47	0,60	0,00	62,40	1,95	3,80
01/09/92	5,22	45,90	4,41	0,60	4,97	46,20	0,47	1,00		62,20	1,70	0,90
02/09/93	5,46	44,60	3,25	0,20	5,05	44,30	3,87	0,20	0,00	57,50	2,89	0,10
06/09/94	6,28	47,50	1,31	1,30	1,14	50,20	0,53	0,80	0,00	56,50	0,28	1,00
12/09/95	6,04	45,20	0,18	0,90	0,65	47,70	0,15	0,30	0,00	60,70	0,00	9,40
10/09/96	6,04	41,50	0,69	3,70	5,62	42,01	0,14	0,50	0,00	58,00	0,00	21,20
09/09/97	5,87	38,70	1,35	0,10	2,52	39,40	0,23	0,60	0,59	62,30	0,00	15,33
09/09/98	5,44	40,80	1,32	0,75	5,54	40,70	1,92	0,80	5,36	43,60	2,48	1,40
10/09/99	4,48	50,70	1,99	1,00	4,40	50,60	1,11	0,80	0,00	73,50	7,44	1,20
13/09/00	5,07	51,20	1,34		4,04	56,00	2,07		0,59	70,50	0,85	
04/09/01	3,79	56,10	2,19		3,58	59,10	3,76		0,59	73,00		

Dados JTME – Seca (Superf.)				Dados JTC - Seco (Superfície)		
OD	Condut.	Nitrato	STS	OD	Condut.	Nitrato
				6,75	69,90	1,80
				6,96	53,40	
2,88	48,20	1,70	2,70	5,84	50,20	1,15
1,80	54,80			3,94	54,50	
1,47	49,90	0,40		3,18	50,00	0,47
4,97	49,60	3,49	6,50	4,97	49,50	2,63
3,59	47,90	1,96	0,71	4,41	48,30	1,42
5,06	46,20	5,24	1,00	4,00	47,20	4,55
5,46	41,40	4,13	1,00	4,97	41,50	3,70
4,40	45,70	2,84	1,10	3,92	45,40	2,73
3,75	48,60	0,61	1,20	3,43	49,70	0,35
4,98	42,40	1,36	3,50	3,67	43,00	1,00
4,38	41,20	1,56	1,20	4,08	41,60	1,36
5,80	40,70	5,51	1,00	5,62	40,70	4,58
4,88	51,20	0,56	1,40	3,76	52,70	2,30
3,91	52,20	2,56		3,51	54,90	1,76
4,52	54,60	3,31		3,89	55,10	2,74

Dados C1-Período Chuvoso (Superf.)					Meio				Fundo			
Data Coleta	OD	Condut.	Nitrato	STS	OD	Cond.	Nitrato	STS	OD	Condut.	Nitrato	STS
03/03/86	5,07	55,00	0,33	2,10	3,25	49,00						
09/03/87	3,73	49,00			2,20	47,90	1,58	2,00	0,00	91,20	3,49	2,00
07/03/88	5,22	47,90	1,16	0,20	2,35	55,90	8,47		0,00	83,80	0,48	
06/03/89	6,24	56,30	1,24		4,74	38,10	5,35	2,20	0,00	51,00	1,28	4,40
06/03/90	7,26	2,56			3,75	44,90	4,41	2,29	0,00	58,50	0,11	3,14
04/03/91	6,03	2,98			3,91	45,80	2,68	3,33	2,77	42,70	3,36	5,83
09/03/92	6,69	2,21			5,63	41,00	2,91	0,90	0,90	43,60	1,43	1,90
01/03/93	5,88	1,78			1,88	43,20	5,16	2,70	3,02	39,90	4,37	3,40
03/03/94	5,88	2,13			1,31	45,10	3,72	1,30	0,00	55,50	0,03	4,30
06/03/95	7,10	41,50	0,53	2,20	2,61	39,60	3,69	2,40	0,82	45,00	0,61	0,40
04/03/96	7,02	39,50	0,35	0,30	3,45	40,30	4,77	0,17	0,39	65,20	0,00	0,70
10/03/97	7,27	39,00	0,99	0,33	5,27		1,62	1,60	0,39		0,90	2,00
16/03/98	6,20		0,49	1,20	5,04	44,10	3,09	1,00	4,81	44,10	3,36	2,20
08/03/99	5,34	44,30	2,51	1,20	0,78	48,70	1,04	2,40		56,30	0,57	3,20
20/03/00	5,43	43,70		1,40								

Dados JTE - Chuvoso (Superf)			
OD	Condut.	Nitrato	STS
9,25	42,7	4,52	4,4
9,71	39,3		
10,2	44,8		
10,5	36,4	2,49	7,83
9,79	40,8	2,83	5,60
10,3	44,4	2,39	5,33
10,3	37,6	4,18	5
10,1	37,2	2,25	8,5
9,87	34,8	1,19	5,8
9,46	37,7	2,83	1,8
9,07	34,8	1,53	0,41
9,3		1,97	5,2
9,07	41	1,37	3,04
9,38	43,7	2,15	4

Dados C1-Período Seco (Superfície)					Meio				Fundo			
DataColeta	OD	Condut.	Nitrato	STS	OD	Cond.	Nitrato	STS	OD	Condut.	Nitrato	STS
02/09/85	5,21	57,60	0,81	1,50								
01/09/86	6,47	55,90		0,90	3,91	54,30			0,00	83,20		0,70
08/09/87	4,35	48,30			4,03	49,40			0,00	118,5		
05/09/88	5,22	47,50			0,69				0,26	72,70		
04/09/89	6,61	47,80	0,00		4,24	46,70	0,88		0,00	72,70	0,00	
03/09/90	5,75	2,49			5,60	45,90	1,04	1,00	0,00	78,90	0,02	
02/09/91	5,71	1,49			3,42	45,00	2,08	0,50	0,00	70,50	1,70	0,40
03/09/92	4,89	2,13			4,89	42,10	3,52	2,30	2,28	44,50	2,51	4,57
01/09/93	5,96	1,85			5,47	40,10	1,51	0,20	0,00	66,90	5,28	2,00
05/09/94	6,53	2,27			2,86	47,30	3,62	1,00	0,00	59,50	0,00	1,10
11/09/95	7,43	43,20	0,00	2,20	3,59	44,80	0,20	1,50	0,00	60,10	0,00	0,25
09/09/96	9,60	39,20	0,02	0,80	0,57	41,00	0,00	3,00	0,00	57,50	0,00	4,20
08/09/97	6,09	41,10	0,03	0,80	4,16	40,80	1,89	0,70	0,67	80,60	0,00	6,30

Dados JTE - Seco (Superfície)			
OD	Condut.	Nitrato	STS
7,23	48,9	1,48	1,3
5,74	55,6		
4,49	50,9	0,47	
5,52	49,7	3,58	8
4,9	48,1	1,33	1,29
4,41	47	4,14	1,2
4,32	42	3,51	0,7
3,51	45,7	1,86	0,8
3,02	49,6	0,22	2,5
3,91	43,1	0,89	1,1
3,56	41,9	1,29	1,7

TIPOS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NAS BACIAS DOS RIOS LUCAIA E BAIXO CAMARUJIPE – SALVADOR-BAHIA

Nascimento, S.A.M.[1] & Melo, B.B.[2]

[1]Departamento de Geologia e Geofísica Aplicada da UFBA. Campus Universitário de Ondina, s/n – CEP 40.170-290 – Salvador -Bahia, sergiomn@ufba.br; [2]Núcleo de Estudos Hidrogeológicos e do Meio Ambiente (NEHMA) – Instituto de Geociências da UFBA – Campus Universitário de Ondina, s/n, CEP 40.170-290 – Salvador - Bahia

ABSTRACT

The main objective of this work is to establish a groundwater classification in terms of hydrochemical types for the Lucala river basin and lower part of the Camurujipe river basin both located in the City of Salvador - Bahia State The region is geologically characterized by metamorphic rocks in granulitic facies and is covered by residual latossol and alluvions in its main valleys. Both the crystalline rocks and the covering soils constitute distinct, hydrogeologic domains with no connection, comprising a heterogeneous and anisotropic aquifer system. 25 water samples had been collected in watering holes and wells. The physico-chemical analyses were made in the laboratories of the Empresa Bahiana de Águas e Saneamento-EMBASA. The results had shown that the majority of groundwater of the region are rich in chloride and chloride -bicarbonate with mainly sodium, calcium and magnesium. The chloride waters are more related to the covering latossols, while the chloride-bicarbonate are associated to the granulitic fissural aquifer. The remain types of water found in the region, have little expression and its composition would be impacted by natural factors, such as, the presence of sulfide in the granulitics rocks and antrophic factors related to the contaminations caused mainly by the fuel stations and auto repair stores.

INTRODUÇÃO

Este trabalho de teve como objetivo principal, estabelecer a classificação quanto aos tipos de águas subterrâneas existentes nas bacias dos rios Lucaia e Baixo Camarujipe, situadas no Município de Salvador- Estado da Bahia.

A região apresenta uma área de aproximadamente 14,1 km², situada entre os paralelos 12° 58' 45" e 13°00' 58" de Lat. Sul e os meridianos 39°29' 18" e 39°48' 41"W. Gr. Engloba total ou parcialmente os bairros de Brotas (Campinas, Acupe e Engenho Velho), Itaigara, Santa Cruz, Rio Vermelho, Federação, Ondina, Fazenda Garcia e Tororó, que apresentam uma população residente de aproximadamente 260 mil habitantes.

A área é geologicamente formada por rochas metamórficas de alto grau que compõem o Complexo Cristalino granulitizado de idade Arqueana/Paleoproterozóica. Nessas rochas os minerais agrupam-se em faixas ou bandas paralelas formando intercalações de diversos tipos litológicos, de espessura variável, desde milimétrica à vários metros, por vezes dobradas e migmatizadas. Associadas ou cortando essas rochas, aparecem vários corpos de pegmatitos e granitos finos (aplito) de dimensões relativamente pequenas, constituídos por quartzo, k. feldspato e micas. Diques de diabásio e gabro mais novos em idade e não metamorfizados, cortam todas as rochas do embasamento cristalino. Esses diques têm espessura variável e apresentam cor escura à esverdeada, com granulação muito fina nos diabásios, à média nos gabros (Fujimori, 1996).

As variações litológicas e estruturais são decorrentes dos vários ciclos tectônicos que afetaram a região ao longo da sua história geológica. Como conseqüência, além das variações composicionais, também podem ser observadas deformações estruturais dúcteis e rupteis, essas últimas representadas por extensos fraturamentos longitudinais que acompanha a estrutura de bandeamento mineralógico herdado do metamorfismo. Outros sistemas são observados na área, representados por pares de fraturamentos conjugados, típicos de cisalhamentos orientados quase oeste-leste e um sistema transversal de fraturas extensionais subverticais perpendiculares ao bandeamento metamórfico (Lima, 1999).

Os fraturamentos controlaram a modelagem da paisagem, resultando na formação do baixo planalto dissecado, observado nos bairros de Brotas, Federação e Ondina. Esses apresentam quase sempre uma altitude situada entre 50 e 70 metros, com vertentes íngremes e abruptas. Outra feição morfológica, também resultante dos sistemas de fraturamento das rochas granulíticas, são os morros e as colinas semi-arredondadas, que apresentam cotas por volta de 20 a 30 metros, observados na região do Itaigara e Rio Vermelho. Dados de poços tubulares indicam que os solos originados do embasamento cristalino, geralmente latossolos vermelho-amarelo distróficos, podem atingir mais de 30 metros de profundidade, em determinadas áreas das bacias hidrográficas estudadas. Essa grande espessura, foi o resultado de um clima rigoroso, caracterizado como Tropical Chuvoso de Floresta, do tipo Af, (classificação de Köppen), e úmido segundo a classificação de Thornthwaite e Matther (SEI, 1998).

CONDICIONAMENTOS HIDROGEOLÓGICOS

Do ponto de vista hidrogeológico, as águas subterrâneas estão armazenadas em dois domínios hidrogeológicos distintos, intercomunicáveis entre si e de natureza livre, formando um sistema aqüífero heterogêneo e anisotrópico (Nascimento, 2002). O primeiro é representado pelas coberturas de solos e sedimentos arenosos aluvionares dos fundos dos vales. Estes, formam

aqüíferos de pouca espessura, com níveis hidrostáticos rasos, que recobrem as rochas do embasamento cristalino granulítico de natureza francamente fissural. Em decorrência do seu caráter textural predominantemente areno-argiloso e sua pouca espessura, as coberturas formam aqüíferos limitados do ponto de vista do armazenamento de água e da capacidade de produção de seus poços. Entretanto, por se tratar de uma região de elevada pluviosidade (acima de 2.000 mm/ano), além da contribuição dos despejos domésticos, nas áreas com deficiência de redes de esgoto, este aqüífero recebe uma taxa de recarga contínua o ano todo, possibilitando seu uso continuado sem grandes rebaixamentos. Por se tratar de um meio de natureza fissural, o segundo domínio hidrogeológico representado pelo embasamento granulítico, forma um aqüífero com capacidade de armazenamento ainda mais limitada e restrito às zonas mais fraturadas do corpo rochoso. Os poços tubulares convencionais, de maior profundidade, são por vezes de natureza mista. Produzem água do meio fissural quando este apresenta-se bem desenvolvido e das coberturas de solos ao mesmo tempo. A grande maioria dos poços são rasos (8 a 10 metros de profundidade), e captam água apenas das coberturas de solo, principalmente do contato solo/rocha sã. As coberturas aluvionares e os materiais colmatados oriundos das encostas situam-se nos fundos dos vales e seus níveis hidrostáticos estão próximos da superfície do terreno, o que as tornam extremamente vulneráveis a contaminação antrópica.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Para a caracterização das águas subterrâneas, foram coletadas 25 amostras em poços tubulares, cacimbas e fontes, e enviadas para análises químicas nos laboratórios da Empresa Baiana de Água e Saneamento – Embasa. A metodologia utilizada nas análises físico-químicas foram baseadas nos manuais do Standart Methods for the Examination of water and Wastewater, 19th Edition (APHA/AWWA/WEF, 1995) e no American Society for Testing of Materials (1992).

Com os resultados analíticos, procedeu-se primeiramente os cálculos do balanço iônico e dos coeficientes dos erros das análises utilizando-se os componentes maiores - Ca, Mg, Na, K, Cl, HCO_3, SO_4, NO_3. Para todas as 25 amostras utilizadas, os coeficientes dos erros (e%) foram sempre inferiores a 10%, podendo ser consideradas como corretas. Para a caracterização dos tipos de água, foi utilizado e o Diagrama Triangular de Piper (Figura 01), obtido a partir do programa **AquaChem** na versão 3.7 (1997).

RESULTADOS E CONCLUSÕES

As águas subterrâneas da região estudada são predominantemente do tipo cloretadas (56%), cloretadas-bicarbonatadas (24%) e cloretadas-sulfatadas (12%). Secundariamente, são bicarbonatadas-sulfatadas (4%) e mistas (4%), conforme podem ser observadas no diagrama triangular de Piper (figura 01).

As águas cloretadas foram encontradas em 56% dos pontos estudados conforme está apresentado na tabela 01. Nessas águas existe uma predominância do sódio (rNa) sobre os demais cátions, devido provavelmente a forte influência do mar. São águas freáticas encontradas nas coberturas de latossolos que se desenvolveram sobre as rochas granulíticas.

As águas cloretadas-bicarbonatadas foram encontradas em 24% dos pontos pesquisados, observando-se também uma predominância do sódio (rNa) sobre os demais cátios. Em alguns pontos foram encontrados um predomínio do cálcio (rCa) e magnésio (rMg) sobre o sódio (rNa), devido a influência da mineralogia do aquífero fissural granulítico, que apresentam piroxênios calco-magnesianos na sua composição. Apresentam valores médios de ph, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, cálcio, bicarbonato e sulfatos maiores do que as águas cloretadas.

As águas cloretadas-sulfatadas foram encontradas em 12% dos pontos pesquisados em áreas de coberturas de solos com provável influência antrópica de postos de combustíveis e oficinas mecânicas, situados nos vales das principais avenidas da região, onde o nível hidrostático apresenta-se raso e passíveis de contaminação.

As demais águas apresentam pouca expressividade na área (8%). São águas sulfatadas, oriundas de poços relativamente profundos perfurados no aquífero fissural, onde é constante a presença de sulfetos metálicos em determinados níveis das rochas granulíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aquachem Software (1997) – Waterloo Hydrogeologic Inc., Consultoria ambiental, software e treinamento. Canadá.

Fujimori, S. (1996). O Ambiente das Encostas da Cidade do salvador. - Cadernos do EXPOGEO nº007. Salvador.

Lima, Olivar A L. de (1999) – Caracterização Hidráulica e Padrões de Poluição no Aquífero Recôncavo na Região de Camaçarí – Dias D'Ávila, CPGG/UFBA, Salvador.

Nascimento, S. A de M. (2002) – Estudo da Qualidade das Águas do Aquífero Freático nas Bacias dos rios Lucaia e Baixo Camarujipe – Relatório Final, INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/UFBA/EMBASA, Salvador-Bahia, 65 p.

Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia – SEI (1998). Análises de Atributos Climáticos do Estado da Bahia – Série Estudos e Pesquisas 38 – Salvador – Ba.

Tabela 1. Tipos de água subterrânea e suas relações iônicas

Tipos de Água	%	Relações Iônicas	%	Domínios
Cloretadas	56	rNa > rMg > rCa	44	Coberturas de solos
		rMg > rNa > rCa	04	
		rNa > rCa > rMg	08	
Cloretadas – Bicarbonatadas	24	rNa > rCa > rMg	08	Fissural/Cristalino
		rCa > rNa > rMg	04	
		rNa > rMg > rCa	08	
		rMg > rNa > rCa	04	
Cloretadas – Sulfatadas	12	rNa > rCa > rMg	04	Coberturas de solos
		rNa > rMg > rCa	08	
Bicarbonatadas – Sulfatadas	04	rCa > rNa > rMg	04	Fissural/Cristalino
Mistas	04	rNa . rCa > rMg	04	Fissural/cristalino

Fonte: Nascimento (2002)
r= valores em milliequivalente

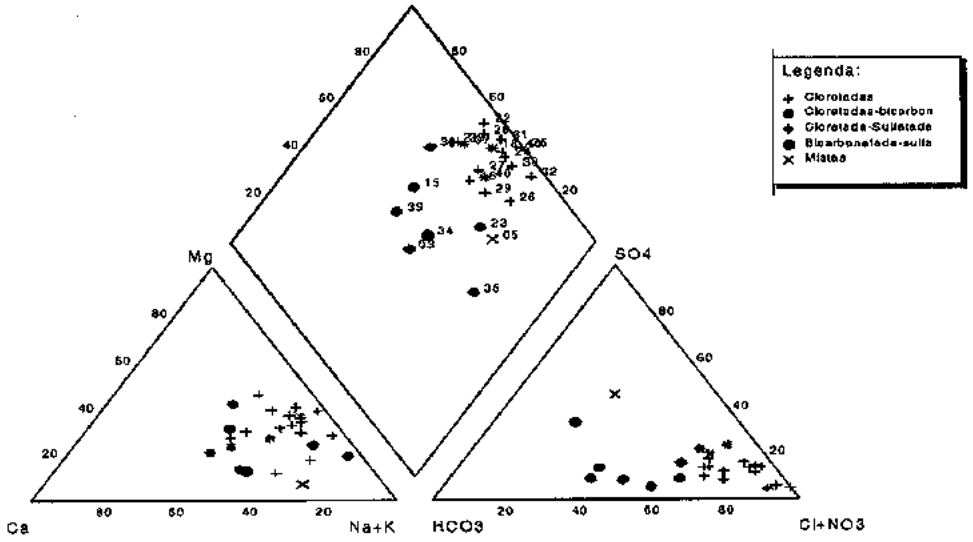


Figura 1. Diagrama triangular de Piper

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção IV
Geoquímica Orgânica e do Petróleo

DIAMANTÓIDES NA CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS ACUMULADOS ACIMA E ABAIXO DA GERADORA

Freitas, L.C.S. [1] & Wanderley Filho, J.R. [2]

[1] Petrobras/PDEXP/GEO. Rio de Janeiro-RJ. lfreitas@cenpes.petrobras.com.br; [2] UN-BSOL/ATEX. Manaus-AM.

ABSTRACT

The relative abundance of diamondoids, a class of petroleum compounds, whose unique thermal stability leads to their progressive concentration during oil cracking, can be used to identify the occurrence and estimate the extent of oil destruction and the oil deadline in a particular basin.

In this study, a Paleozoic Brazilian equatorial basin, it was observed the occurrence of liquid hydrocarbons that reached the regressive phase of generation (cracking of most biomarkers represented by rare to low concentration of stigmastanes and favored diamondoids concentration), followed by upward and downward migration due to the considerable thermal influence of diabase intrusive sills placed above (distance ranging from 100-150m) the source rock and both reservoirs.

In this quite unique study, due to the geological conditions of generation, migration and accumulation, it was possible to obtain an accurate evaluation of hydrocarbons that migrated and accumulated in reservoirs found upward and downward from the source rock, their physical, thermal and chemical differentiation was possible comparing the different concentration of diamondoids (increase with maturation) and stigmastanes (decrease with maturation).

INTRODUÇÃO

A abundância relativa de diamantóides, uma classe de compostos, cuja estabilidade térmica elevada leva à sua concentração progressiva, durante o craqueamento, pode ser utilizado para identificar a ocorrência e a extensão do craqueamento do óleo e do término do óleo numa dada bacia.

A maturação térmica é um importante parâmetro da evolução do petróleo em bacias sedimentares. As razões de isomerização de esteranos e hopanos têm sido largamente aplicadas na avaliação da maturação térmica de óleos crus e na correlação óleo-rocha geradora. Mas, essas razões atingem seus valores de equilíbrio durante a fase compreendida entre a "janela de óleo" e o "pico" de geração de hidrocarbonetos e, portanto, não podem ser usados na avaliação de óleos de alta maturação.

Hidrocarbonetos diamantóides são alcanos cíclicos de anéis condensados, resultando numa estrutura rígida, semelhante à do diamante, formados sob alta temperatura. São compostos resistentes à destruição térmica e biológica. Assim, sua distribuição possui uma aplicação potencial na investigação da evolução do petróleo.

As razões de hidrocarbonetos diamantóides são utilizadas na avaliação da maturação de óleos crus e condensados, principalmente nos casos em que razões de isomerização de hopanos e esteranos e outros parâmetros regulares não são adequados às investigações geoquímicas.

A determinação dos hidrocarbonetos diamantóides está baseada na análise CG-EM (Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas) da fração de hidrocarbonetos saturados do óleo, obtida por MPLC (*Medium Pressure Liquid Chromatography*).

Neste estudo, realizado numa bacia paleozóica da margem equatorial brasileira (seção geológica esquemática e sísmica (Figura 1), observou-se a ocorrência de hidrocarbonetos em reservatórios distintos (acima e abaixo do intervalo gerador), que atingiram a fase regressiva de geração, quando inicia-se o craqueamento da maioria do biomarcadores (hopanos e esteranos), o que é monitorado pela diminuição da concentração de estigmastanos, chegando até a total inexistência dos mesmos, enquanto ocorre um enriquecimento da concentração de diamantóides (estigmastanos X diamantóides, vide Figura 2).

O objetivo principal desse trabalho foi a de se utilizar os diamantóides como uma ferramenta auxiliar, como apresentado em trabalhos anteriores e, mostrar a aplicabilidade dos mesmos no estudo dos hidrocarbonetos gerados e migrados para reservatórios situados acima e abaixo de um intervalo gerador, afetado pelo efeito térmico de uma intrusiva (sil de diabásio) situada acima (cerca de 100 a 150m) da geradora.

DISCUSSÃO

Uma seção geológica esquemática da seqüência sedimentar mostrando os caminhos de migração dos hidrocarbonetos (acima e abaixo do intervalo gerador), bem como o sil intrusivo de diabásio, falhas e principais feições geológicas é mostrada na figura 1.

A rocha geradora é um folhelho negro radioativo de idade Devoniano superior (Frasniano superior/Fameniano inferior). O reservatório acima da rocha geradora é constituído por arenitos eólicos e fluviais que gradam a um ambiente marinho restrito, enquanto o reservatório abaixo é composto por arenitos e folhelhos depositados num ambiente nerítico a transicional.

Cinco amostras de hidrocarbonetos líquidos foram geoquimicamente analisadas, duas (A e B) do reservatório acima da geradora (reservatório superior) e outras três (C, D e E) do reservatório abaixo (reservatório inferior). As severas condições térmicas superimpostas pelas intrusivas de diabásio, situadas acima da geradora e dos reservatórios, foram responsáveis pelo craqueamento de quase toda matéria orgânica preexistente no intervalo gerador, atingindo diferentes estágios da fase regressiva de geração, causando a migração para os reservatórios acima e

abaixo da geradora (Figura 1). Na figura 2, pode-se observar que para as três amostras de óleos recuperados do reservatório abaixo do intervalo gerador (C,D e E), pode-se detectar, ainda, uma pequena quantidade de estigmastanos (5a, 14 a, 17 a, 20R, 24 etil-colestano) presente, composto este que diminui à medida que avança a fase regressiva de geração. Já para as duas amostras de óleos recuperadas dos reservatórios acima do intervalo gerador (A e B), não foram detectados estigmastanos e, é maior a concentração de diamantóides. Logo, pode-se concluir que o efeito térmico no processo de geração (migração e acumulação), foi mais intenso para os hidrocarbonetos líquidos acumulados no reservatório posicionado acima da seção geradora (mais próximo das soleiras intrusivas de diabásio), quando comparados com os óleos acumulados no reservatório abaixo do intervalo gerador. Esta conclusão não seria possível, se tentássemos utilizar os biomarcadores habitualmente utilizados na caracterização do estágio de maturação (hopanos e esteranos), porque nesta fase regressiva das amostras analisadas eles encontram-se num estágio avançado de craqueamento e, praticamente inexistem. Tais resultados, embora previsíveis, devido às condições geológicas de geração superimposta pelos sils intrusivos de diabásio, confirmam o maior ou menor efeito térmico sobre a matéria orgânica presente na seção geradora, através da comparação das diferentes concentrações de diamantóides.

CONCLUSÕES

As propriedades geoquímicas de hidrocarbonetos líquidos gerados na fase regressiva de geração, devido ao craqueamento térmico, pode dificultar a avaliação do estágio térmico ao qual a matéria orgânica de uma rocha geradora esteve submetida. A utilização de diamantóides vem se tornando uma prática cada vez mais eficaz para estes casos.

Neste estudo, devido às condições geológicas peculiares existentes na bacia sedimentar investigada, pode-se obter uma avaliação bastante precisa das diferentes características físicas e químicas dos hidrocarbonetos líquidos que migraram para os reservatórios acima e abaixo da geradora, devido à influência térmica de intrusivas de diabásio, comparando-se as diferentes concentrações de diamantóides e de estigmastanos (existente apenas em uma amostra, figura 2).

Os hidrocarbonetos líquidos do reservatório acima da geradora não apresentaram estigmastanos e as concentrações de diamantóides maiores que a dos hidrocarbonetos líquidos acumulados no reservatório abaixo da seção geradora, confirma que o efeito térmico foi mais efetivo ou mais intenso sobre a fácies orgânica que deu origem aos hidrocarbonetos acumulados no reservatório superior e, relativamente menos efetivo ou menos intenso sobre o que deu origem ao hidrocarboneto líquido acumulado no reservatório inferior abaixo.

Vale ressaltar que se trata da mesma rocha geradora e do mesmo evento térmico. Portanto, tem-se que admitir que o efeito térmico, embora considerável, visto que levou a matéria orgânica a atingir uma fase regressiva de geração, talvez tenha se dissipado ou sido relativamente menos intenso sobre as fácies mais profundas (inferiores) da geradora.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras por autorizar essa publicação, aos geólogos Eugênio Vaz dos Santos Neto e Jarbas V. P. Guzzo pela revisão crítica, à química Silvana Barbanti pelos resultados analíticos dos diamantóides e estigmastanos e, ao desenhista Ralph L. L. Peixoto pela edição das figuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DAHL, J.E.; MOLDOWAN, J.M.; PETERS, K.E.; CLAYPOOL, G.E.; ROONEY, M.A.; MICHAEL, G.E.; MELLO, M.R. & KOHNEN, M.L. 1999. Diamondoids hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*, 399, 54-56.

EIRAS, J.F. 1998. *Tectônica, sedimentação e sistemas petrolíferos da bacia do Solimões, estado do Amazonas. Searching for oil and gas in the land of giants.* Schlumberger, p.23-31. Ed. Especial SEARCH.

MELLO, M.R.; TRINDADE, L.A.F.; GRANDE, S.M.B. & BROOKS, P. 1997. *Aplicações de medidas do craqueamento em bacias sedimentares brasileiras.* Proj. Profex no. 01.06.19.10.

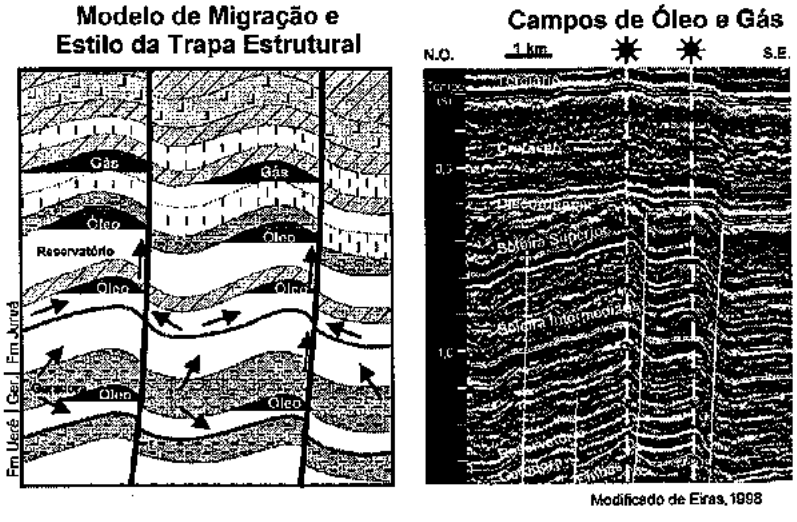


Figura 1. Seção geológica esquemática (modificado de Eiras, 1998) mostrando reservatórios com acumulações de hidrocarbonetos líquidos acima e abaixo da geradora.

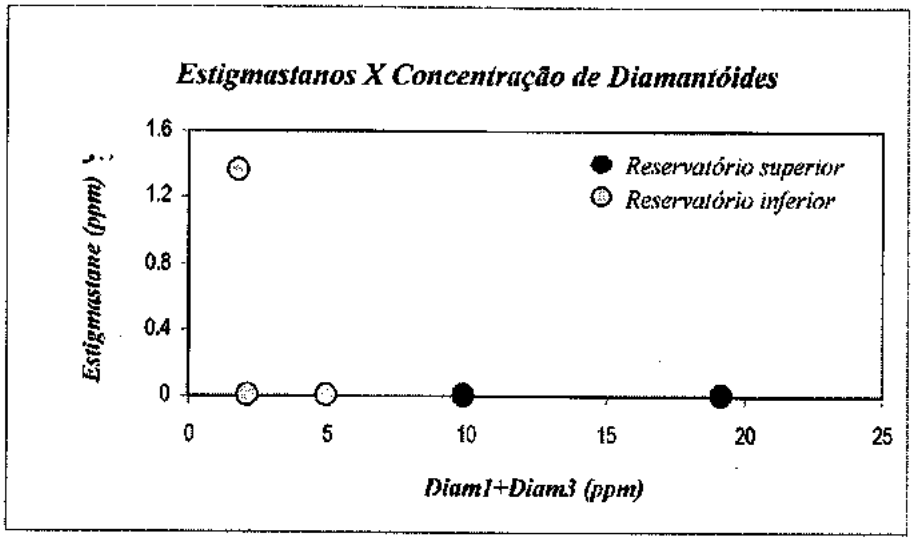


Figura 2. Concentrações de diamantóides versus de estigmastanos em hidrocarbonetos líquidos coletados em reservatórios acima (sup.) e abaixo (inf.) da rocha geradora.

NOVAS EVIDÊNCIAS DE SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS LEVES EM SOLOS DE REGIÕES CRISTALINAS

Ferreira, J.C.[1] & Costa, J.A.[2]

[1]Petrobras/CENPES. Rio de Janeiro-RJ. justo@cenpes.petrobras.com.br; [2]Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP)

ABSTRACT

The ubiquity of light hydrocarbons (paraffins and olefins) in soils and recent sediments in sedimentary basins is well known. The paraffins are ascribed to seepage of hydrocarbons from petroleum deposits and source rocks and the olefins (and part of the methane) to biosynthesis by microorganisms. However, the authors have been finding the same hydrocarbons in soils developed in crystalline regions, where source rocks and oil accumulations are absent. This fact suggests a common origin, probably by low temperature chemical reactions taking place in the soil. The main purpose of this investigation was to ascertain this possibility. Samples were collected in Brasília (DF) in a well drilled in soil developed locally by alteration of crystalline rocks. Headspace chromatographic analyses confirmed the presence of the light hydrocarbons normally found in soils and recent sediments in sedimentary basins. The samples were incubated at room temperature for five months. Periodic headspace chromatographic analyses evidenced a significant increase in the concentration of light hydrocarbons in the headspace. Relatively high percentages of hydrogen (H_2) and carbon dioxide (CO_2) were also detected. Methane $\delta^{13}C$ analyses evidenced a considerable isotopic fractionation, diagnostic of bacterial reduction of CO_2 in a closed system using the available H_2. It was concluded that the light hydrocarbons were generated in the soil through chemical reactions intermediated by bacteria and other microorganisms.

INTRODUÇÃO

A ubiqüidade de hidrocarbonetos leves (parafinas e olefinas) em solos e sedimentos recentes de bacias sedimentares e dissolvidos na água do mar está bem documentada na literatura especializada. As parafinas são atribuídas a exsudações de hidrocarbonetos provenientes de acumulações petrolíferas e de rochas geradoras e as olefinas (e parte do metano) à biossíntese por bactérias e outros microorganismos. Os autores, entretanto, têm encontrado os mesmos hidrocarbonetos em solos de regiões cristalinas, onde rochas geradoras e acumulações petrolíferas estão ausentes. A notável semelhança na composição da mistura de hidrocarbonetos leves (Figura 1) sugere uma origem comum, possivelmente através de reações químicas processadas a baixas temperaturas no próprio solo e intermediadas por microorganismos. A presente investigação teve por objetivo comprovar essa possibilidade.

AMOSTRAGEM E PROCESSAMENTO ANALÍTICO

As amostras foram coletadas nas proximidades de Brasília (DF) em poço perfurado com trado manual até 4 m de profundidade em solo desenvolvido no local pela alteração de rochas cristalinas. A amostragem foi efetuada de meio em meio metro, utilizando

um dispositivo amostrador especial, sendo as amostras acondicionadas em recipientes metálicos para análises de *headspace* (cromatográficas e isotópicas) e incubação à temperatura ambiente.

Análises cromatográficas de hidrocarbonetos leves foram efetuadas no CENPES e na UNAERP utilizando cromatógrafos equipados com detetores de ionização de chama, coluna de sílica fundida com 50 metros de comprimento e fase estacionária de Al_2O_3/KCl. Análises de não-hidrocarbonetos gasosos (H_2, CO_2, N_2, O_2) e análises isotópicas foram efetuadas na Alemanha pelo BGR (*Federal Institute for Geosciences and Natural Resources*).

RESULTADOS ANALÍTICOS E DISCUSSÃO

As análises cromatográficas de *headspace* confirmaram a presença de todos os hidrocarbonetos leves normalmente encontrados em bacias sedimentares, a despeito das amostras terem sido coletadas em região exclusivamente de rochas cristalinas. Os seguintes hidrocarbonetos leves foram positivamente identificados: metano, etano, eteno, propano, propeno, *iso* e *n*-butano, 1-buteno e *n*-pentano. Esses resultados estão plenamente de acordo com as constatações de Smith & Ellis (1963). Há 40 anos, esses autores detectaram os mesmos hidrocarbonetos nas montanhas San Bernardino (região cristalina) e na bacia de Los Angeles (EUA).

As amostras de Brasília foram incubadas à temperatura ambiente durante 5 meses. Análises cromatográficas de *headspace* efetuadas durante esse período acusaram um considerável aumento na concentração total de hidrocarbonetos leves com o passar do tempo. A figura 2 mostra graficamente as concentrações em 29.07.2002, poucos dias após a coleta; em 13.08.2002 (após 2 semanas); e em 03.01.2003, cinco meses após a amostragem. As últimas análises acusaram teores 4,5 vezes maiores do que os iniciais. Os teores de todos os hidrocarbonetos aumentaram proporcionalmente, conforme pode ser conferido nesta figura.

Produção de hidrocarbonetos leves (parafinas e olefinas), em experiências de incubação utilizando amostras de sedimentos recentes coletadas em bacias sedimentares, tem sido reportada por diversos autores. Concluíram que hidrocarbonetos leves podem ser sintetizados por reações químicas processadas a baixas temperaturas, "possivelmente intermediadas por microorganismos".

Martini *et al* informam que as bactérias metabolizam compostos orgânicos e água através de reações enzimáticas, produzindo, no processo, H_2 e CO_2. Bactérias metanogênicas, subseqüentemente, sintetizam metano (CH_4) reduzindo o CO_2 com o H_2 disponível. Em sistema fechado (como é o caso dos recipientes metálicos onde as amostras para esta investigação foram coletadas e incubadas), o $\delta^{13}C$ do CO_2 residual se torna cada vez mais positivo e, conseqüentemente, o metano dele originado.

As amostras de Brasília analisadas pelo BGR apresentaram os seguintes resultados analíticos: Nitrogênio, >80%; Oxigênio, > 4,5%; CO_2, 3,0%; Hidrogênio, 4 a 9%; Metano, <40ppm; C_2^+, < 25ppm; Não-saturados, "*Large Amount*"; $\delta^{13}C$ (Metano), -35,8 a -34,3‰.

Nos resultados acima reportados, nitrogênio e oxigênio são obviamente do ar atmosférico. Notar, entretanto, a elevada porcentagem de hidrogênio e CO_2, resultantes das reações enzimáticas, bem como o metano produzido pelas bactérias metanogênicas. O $\delta^{13}C$ do metano revelou-se muito positivo (pouco negativo), comprovando ação bacteriana. Em suma, os resultados fornecidos pelo BGR também permitem concluir que a síntese de hidrocarbonetos leves prosseguiu no interior dos recipientes de amostragem, através de reações químicas a baixas temperaturas intermediadas por bactérias e possivelmente outros microorganismos.

CONCLUSÕES

a) Os mesmos hidrocarbonetos leves normalmente encontrados em solos e sedimentos recentes em bacias sedimentares foram constatados em Brasília, em solo resultante da decomposição de rochas cristalinas.

b) Os hidrocarbonetos leves constatados (parafinas e olefinas) são de origem bioquímica, sintetizados no próprio solo através de reações químicas intermediadas por bactérias e outros microorganismos.

c) Metano isotopicamente pouco negativo pode não ser diagnóstico de gás termoquímico, mas de fracionamento isotópico acarretado por processos bioquímicos.

d) Há necessidade de estudos mais aprofundados para melhor compreensão da origem, propriedades e modos de ocorrência dos gases bioquímicos.

REFERÊNCIAS

FERREIRA, J.C. & COSTA, J.A. 1999. Light hydrocarbons in the soils of Brasília (DF) – A metamorphic region. *International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries*, 3. Abstract. Nova Friburgo:25-29.

FERREIRA, J.C. 2000. Light hydrocarbons in soils of Brazilian igneous and metamorphic regions. *Extended Abstract. Latin-American Congress on Organic Geochemistry*, 7 . Foz do Iguaçu: 22-26.

FERREIRA, J.C. 2002. Light hydrocarbons in soils underlain by exclusively crystalline rocks and in sedimentary basins. Exploratory implications. *Rev. Latino-Amer. Geoq. Org.* 6:31-39.

VOGEL, T.M. *et al*. 1982. Low temperature formation of hydrocarbons gases in San Francisco Bay sediments (California, U.S.A.). *Chem. Geol.*, 37:289-298.

WEBER, V.V. & MAXIMOV, S.P. 1976. *Early diagenetic generation of hydrocarbon gases and their variations dependent on initial organic composition*. AAPG, Geological Notes.

MARTINI, A.M. *et al*. 1996. Microbial generation of methane within a shallow organic rich shale. *Nature*, 383:155-158.

SMITH, G.H. & ELLIS, M.M. 1963. Chromatographic analysis of gases from soils and vegetation as related to geochemical prospecting for petroleum. *AAPG Bull.* 83: 1897-1903.

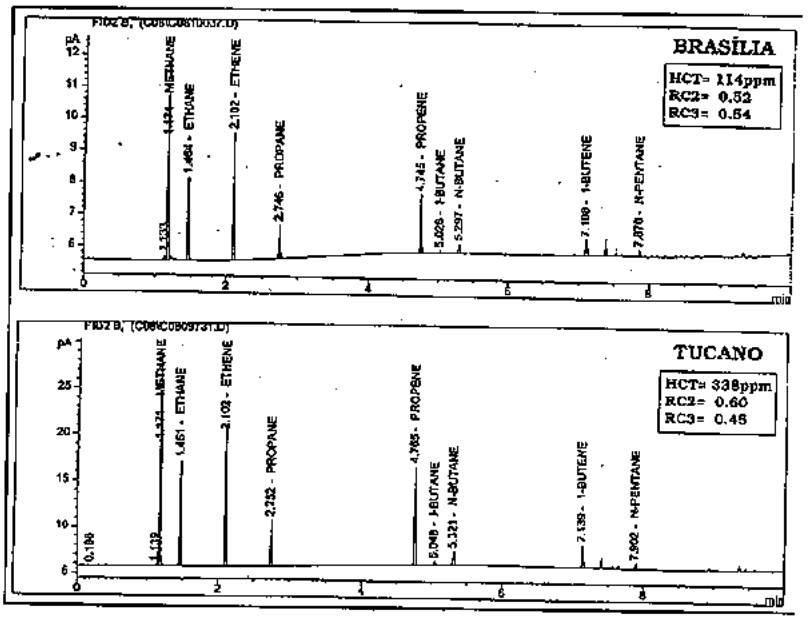


Figura 1. Comparação entre o cromatograma de uma amostra de solo coletada em Brasília (região cristalina) e o cromatograma de uma amostra de solo proveniente da Bacia de Tucano, na Bahia. A semelhança entre os cromatogramas é notável. HCT: Hidrocarbonetos Leves Totais; RC2: Razão Etano / Eteno; RC3: Razão Propano / Propeno.

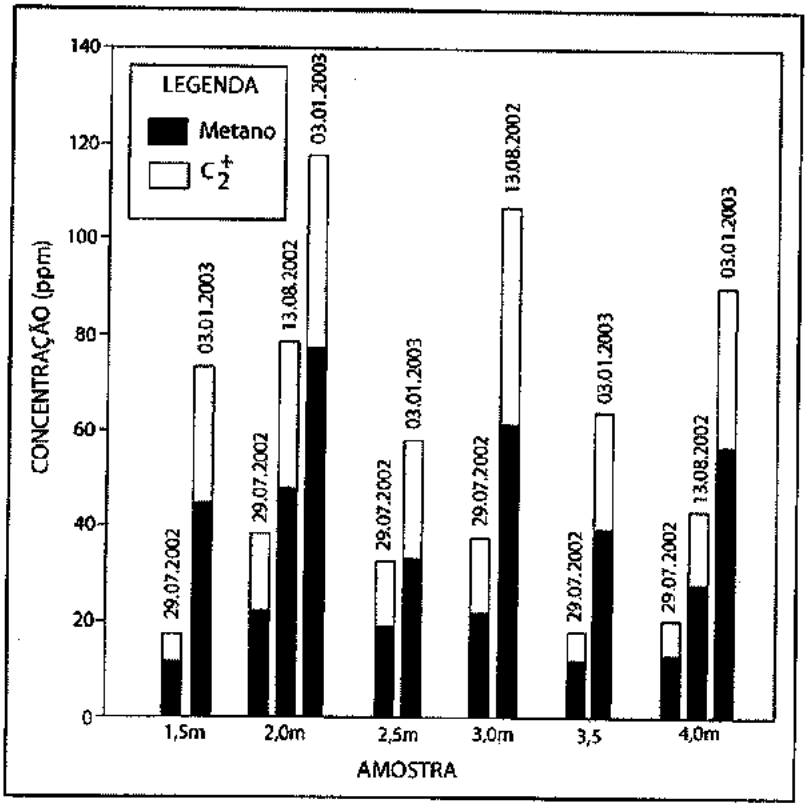


Figura 2. Resultados de análises cromatográficas efetuadas durante o período de incubação de amostras de solo coletadas no poço de Brasília. A figura evidencia não somente o grande aumento na concentração total mas também o aumento proporcional dos hidrocarbonetos mais pesados (C_2^+) em relação ao metano.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA TÉRMICA DAS INTRUSÕES ÍGNEAS NO HORIZONTE POTENCIALMENTE GERADOR DA BACIA DO PARANÁ (FORMAÇÃO IRATI): IMPLICAÇÕES PARA A GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Souza, I.V.A.F.[1]; Mendonça Filho, J.G.[2] & Menezes, T.R.[3]

[1]Bolsista Graduação (ANP-PRH-18), Departamento de Geologia (UFRJ); [2]DEGEO/IGEO/UFRJ. graciano@geologia.ufrj.br; [3]CENPES, Petrobrás, Rio de Janeiro-RJ.

ABSTRACT

Twenty six shale samples of the Irati Formation (Upper Permian of Paraná Basin, Brazil) were studied. These samples were collected in boreholes in the State of Rio Grande do Sul and Paraná. Petrographic and geochemical analyses were carried out, using transmitted and reflected white light and fluorescence and bulk analysis. The results are interpreted in terms of type and maturity of the organic matter, as well as its implication for hydrocarbon generation. The kerogen analyses indicate a diverse composition, from predominat amorphous organic matter with some lipitinitic and woody material to a vitrinitic and inertinitc with minor lipitinitc macerals and amorphous organic matter. Distinct geochemical parameters, obtained by Rock-Eval pyrolysis, solvent extraction, liquid and gas chromatography and mass spectrometry, and optical parameters (vitrinite reflectance and Spore Colour Index) suggest a higher degree of maturity for these samples, due to the influence of igneous intrusions. In these thermally altered samples, migrated hydrocarbons masked the correlation between the optical and molecular maturity parameters.

INTRODUÇÃO

A Formação Irati tem sido considerada, por diversos autores, como sendo a mais propícia a apresentar rochas geradoras de petróleo na bacia do Paraná. Essas rochas contêm matéria orgânica potencialmente geradora de óleo e se apresentam, em condições normais de soterramento, imaturas, mas quando influenciadas termicamente por corpos ígneos intrusivos, apresentam-se maturas/supermaturas.

Apresentando espessura média de 40 m, a Formação Irati com idade atribuída ao Kazaniano, Permiano Superior, pode ter abrangido uma área aproximada de 4 milhões de km² ao se considerar as ocorrências do continente africano. Essa formação é constituída por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica (até acima de 30%), e constitui uma das mais importantes seqüências potencialmente geradoras de hidrocarbonetos do Permiano Superior. Muitos destes atributos despertaram interesse econômico desde os primeiros reconhecimentos geológicos da bacia e estimularam estudos por companhias de petróleo por muitos anos.

As ocorrências de gás conhecidas na bacia do Paraná estão possivelmente relacionadas ao craqueamento térmico, induzido pelas intrusões ígneas, em rochas geradoras, tanto do Devoniano (Formação Ponta Grossa) quanto do Permiano Superior (Formação Irati), objeto do presente estudo. Apesar dos estudos já realizados, a Formação Irati ainda carece de estudos mais conclusivos no que se refere ao estágio de evolução térmica (grau de maturidade) da matéria orgânica.

O objetivo principal deste trabalho é analisar o comportamento dos parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos, nas zonas afetadas termicamente por soleiras e diques de corpos ígneos, na seção rítmica carbonática-siliciclástica da Formação Irati na bacia do Paraná. Para tanto, foram realizadas análises específicas para caracterizar a qualidade (Composição Orgânica), quantidade (Carbono Orgânico Total – COT) e grau de evolução térmica da matéria orgânica (Poder Refletor da Vitrinita - %Ro e Índice de Coloração de Esporos – ICE).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

Foram estudadas 26 amostras da Formação Irati de duas porções da Bacia do Paraná, sendo que 6 amostras foram coletadas de um testemunho de sondagem, localizada no Estado do Rio Grande do Sul, margeando a faixa aflorante da Formação Irati neste Estado. Esta sondagem foi realizada pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM nos projetos: Carvão no Rio Grande do Sul, fronteira oeste Bagé - São Gabriel e Grande Candiota, que encontram-se sumarizados no Projeto Bordia Leste (DNPM/CPRM). O restante das amostras (20) foram coletadas de um testemunho de sondagem RN-16/96, cedido pela Petrobras (Projeto SIX), localizado a noroeste do Estado do Paraná (Rio Negro).

Metodologia

A metodologia utilizada neste trabalho consiste em análises organopetrográficas, microscopia em luz branca transmitida e refletida e ultravioleta incidente (Composição Orgânica, Índice de Coloração de Esporos – ICE, Poder Refletor da Vitrinita - %Ro e coloração de fluorescência), e organogeoquímicas (Carbono Orgânico Total, Pirólise Rock-Eval e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas - Biomarcadores).

RESULTADOS

Como as amostras analisadas correspondem a duas seções sedimentares da Formação Irati referentes ao Membro

Assistência, os resultado obtidos nas duas regiões de estudo são relativamente parecidos em relação ao tipo de matéria orgânica, apresentando um predomínio de matéria orgânica amorfa em relação à matéria orgânica liptinítica e lenhosa. Nessas amostras, os componentes do grupo da liptinita e o material lenhoso se tornam pouco distinguíveis, exceto os componentes que ainda preservam suas formas características. A coloração da matéria orgânica é diferenciada, devido ao variado grau de influência térmica sofrida pelas amostras.

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas microscópicas (ICE, Ro% e fluorescência) são correlacionáveis entre si e diretamente proporcionais à ação térmica efetiva sofrida e, conseqüentemente, ao estágio de evolução térmica atingido pela matéria orgânica. As variações mostradas pelos parâmetros ópticos (ICE, Ro%), são devidas principalmente ao efeito térmico sofrido pelas rochas sedimentares da Formação Irati que se encontram em contato ou próximas a corpos ígneos intrusivos. As amostras próximas ou em contato com corpos intrusivos (amostras termicamente alteradas) apresentam ICE entre e 8,5 e 10,0 e %Ro entre 1,1 e 1,6, no Estado do Rio Grande do Sul, demonstrando o seu estágio mais desenvolvido de evolução térmica. Já nas amostras coletadas no Estado do Paraná, foi possível identificar 3 zonas de maturação, correspondendo a zona supermatura, o intervalo de ICE superior a 8,5 e %Ro superior que 0,75; a matura apresentando ICE de 8,5 a 4,5 e %Ro de 0,75 a 0,55; e imatura com valores de ICE inferiores a 4,5 e de %Ro inferiores a 0,55, devido ao afastamento da influencia térmica da intrusiva ígnea. É importante ressaltar que esses valores que limitam essas zonas de maturação podem variar com a composição orgânica.

O conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT), nas amostras analisadas no Estado do Rio Grande do Sul, variou de 0,62% a 2,95%, já no Estado do Paraná variou de 0,54% a 17,34% e estaria relacionado à quantidade, qualidade e estágio de evolução térmica da matéria orgânica nelas contida.

Nas amostras cujo estágio de evolução térmica, mostrado pelos parâmetros ópticos, é mais evoluído, ou seja, nas amostras que estão influenciadas por intrusivas ígneas, esses baixos valores de COT estariam relacionados à conversão e eliminação do carbono orgânico, provavelmente, na forma de hidrocarbonetos, ocorridas sob a influência local de intrusivas ígneas, uma vez que o efeito do aquecimento poderia reduzir drasticamente o conteúdo orgânico dos sedimentos e as amostras próximas aos corpos intrusivos teriam os valores de COT reduzidos em relação à quantidade original.

Os resultados da pirólise Rock-Eval exibiram valores de S1 (pico que indica a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na amostra) variando entre 0,02 e 0,1 mg de hidrocarbonetos / g rocha, nas amostras coletadas no Estado do Rio Grande do Sul. Os valores de S1 no Estado do Paraná variam de 0,02 a 10,69 mg de hidrocarbonetos / g. rocha.

Os resultados de S2 (pico que indica a quantidade de hidrocarboneto gerado durante a pirólise da amostra), no Estado do Rio Grande do Sul, variaram de 0,01 a 0,36mg de hidrocarbonetos / g. rocha, no Estado do Paraná os valores variam de 0,02 a 17,68 mg de hidrocarbonetos / g. rocha.

O índice de produção, que é resultante da razão dos hidrocarbonetos incorporados na rocha e liberados no primeiro estágio de aquecimento da pirólise (S1) e o total de hidrocarbonetos produzidos durante a pirólise (S1 + S2), variou entre 0,2 e 0,8, nas amostras do Rio Grande do Sul, e apresentou uma variação de 0,05 a 1,00 nas amostras do Paraná. Os valores mais elevados do IP (> 0,2) podem ser interpretados como sendo resultado de uma evolução de sedimentos imaturos para maturos ou uma acumulação de hidrocarbonetos. Para os folhelhos da Formação Irati, esses valores elevados de IP podem ser interpretados como sendo resultantes da presença de hidrocarbonetos dentro desta formação.

Cabe destacar, ainda, a impossibilidade de correlação entre os parâmetros ópticos de maturação e a T_{max} da pirólise para essas amostras termicamente alteradas por influência local de intrusivas ígneas; devido justamente ao metamorfismo proporcionado pelos corpos intrusivos, além da possibilidade da presença de contaminação por hidrocarbonetos migrados.

Os fragmentogramas m/z 191, das amostras do Estado do Rio Grande do Sul, exibem uma alta abundância relativa de 17a(H), 21b(H) hopano e do 17α(H), 21β(H)-30 homohopano (22R), com este último componente sendo predominante sobre o 17αH), 21β(H)-30 homohopano (22S), além da presença de gamacerano e da configuração "biológica" dos 17α(H), 21β(H) hopanos em C_{30} e C_{31}. Os alcanos derivados diretamente pela diagênese de baixa temperatura tem a configuração 17β(H), 21β(H). A isomerização com o aumento da maturação conduz primeiramente à formação dos componentes mais estáveis 17α(H), 21β(H) e depois 17β(H), 21α(H) com o conseqüente desaparecimento dos 17β(H), 21β(H) hopanos. Estes resultados são representativos de amostras com estágios pouco evoluídos de maturidade, o que contraria a caracterização do grau de evolução térmica estimado pelos parâmetros ópticos (ICE entre 8,5-9,5 e Ro% entre 1,3-1,5) para as amostras estudadas. Este fato sugere a ocorrência de contaminações por hidrocarbonetos migrados nessas amostras, fato já observado antes para essas amostras. Já a distribuição dos esteranos nos fragmentogramas m/z 217 mostra a alta abundância relativa dos 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20R esteranos em C_{27} (colestano) e C_{29} (etil-colestano) e secundariamente do isômero 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20R C_{28} (metil-colestano), mostrando características de imaturidade.

As análises de Biomarcadores no Estado do Paraná, utilizando razões de isomerizações em C_{31} hopano (22S/22S+22R), C_{29} esteranos ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ e 20S/20S+20R), também indicaram as mesmas características de imaturidade, sugerindo a presença de hidrocarbonetos migrados.

CONCLUSÃO

De modo geral as análises organopetrográficas associadas aos dados de COT e Pirólise Rock-Eval mostraram que a Formação Irati apresenta quantidade e qualidade adequadas de matéria orgânica para geração de quantidades significativas de petróleo. O fator limitante, no processo natural de geração, foi o efeito térmico, que neste caso, em parte, foi fornecido pelas intrusivas ígneas (diques e/ou sills). Já as análises de biomarcadores e de Pirólise Rock-Eval indicaram a presença de hidrocarbonetos migrados nas seções.

AGRADECIMENTOS

ANP-PRH-18. Projeto CNPq/CTPETRO 2001/2002 - UnB/UFRJ: "Estudo da Influência Térmica das Intrusões Ígneas no Horizonte Potencialmente Gerador da Porção Setentrional da Bacia do Paraná: Formação Irati".

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MENDONÇA FILHO, J.G. 1994. Estudo Petrográfico e organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no estado do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, UFRS, 248p. Dissertação de mestrado.

DAEMON, R.F. & QUADROS, L.P. 1970. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da bacia do Paraná. Congresso Brasileiro de Geologia, 24. Anais. Brasília, Sociedade Brasileira de Geologia: SBG 359-412.

PADULA, V.T. 1969. Oil-Shale of Permian Irati Formation, Brazil. *AAPG Bull.*, 53(3):591-602.

SANTOS, E.V; CERQUEIRA; J.R.; TAKAKI, T. & PRINZHOFER, A. 2001. Geoquímica de gases na Bacia do Paraná. Congresso Brasileiro de Geoquímica, 8; I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, 1. Resumos. Curitiba, p. 6.

DNPM. 1986. *Projeto: A borda leste da bacia do Paraná.* Relatório Interno. Porto Alegre, DNPM/CPRM.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence.* 2.ed. Berlin, Springer-Verlag. 699p.

ESPITALIÉ, J.; MADEC, M.; TISSOT, B.; MENNIG, J.J. & LEPLAT, P. 1977. Source rock characterization method for petroleum exploration. *Annual Offshore Technology Conference*, 9. Proceedings. Houston:439-44. (Paper OTC 2935).

ENSMINGER, A.; VAN DORSSELAER, A.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P. & OURISSON, G. 1974. Pentacyclic Triterpanes of the Hopane Type as Ubiquitous Geochemical Markers: Origin and Significance. In: TISSOT, B. & BIENNER, F. (eds.). *Advances in Organic Geochemistry*. Paris, Editions Technip, p.245-260.

MÉTODOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA APLICADOS À GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE PETRÓLEO

Macêdo, A.C.[1]; Rangel, M.D.[1]; Pires, M.S.[1]; Mirres, P.C.[1] & Goyer, E.M.[1]

[1]Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Melo (Petrobras/GEO/PDEXP). Rio de Janeiro-RJ. acristina@cenpes.petrobras.com.br

ABSTRACT

Gas chromatography-specifically gas-liquid chromatography - involves a sample being vaporized and injected onto the head of the chromatographic column. The sample is transported through the column by the flow of inert, gaseous mobile phase. The column itself contains a liquid stationary phase which is adsorbed onto the surface of an inert solid. The carrier gas must be chemically inert. Commonly used gases include nitrogen, helium, argon, and carbon dioxide. The choice of carrier gas is often dependent upon the type of detector which is used. The carrier gas system also contains a molecular sieve to remove water and other impurities. This article deals with the different types of gas chromatography and its use in the oil industry (Sandra, 1989).

INTRODUÇÃO

A cromatografia gasosa é uma técnica que pode ser utilizada na separação e análise de substâncias voláteis. Inicialmente a amostra é vaporizada, posteriormente transportada por fluxo de gás inerte (fase móvel) e introduzida na coluna cromatográfica propriamente dita. A coluna, por sua vez, é recoberta por um filme líquido que é a fase estacionária. Dentro da coluna ocorre a separação dos diferentes compostos dependendo das interações químicas entre estes e a fase estacionária. As substâncias separadas saem carreados pelo gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma. Os compostos são identificados como picos, com área proporcional a sua massa. O equipamento empregado foi um cromatógrafo a gás da Hewlett-Packard, modelo HP 6890, equipado com FID, detector de ionização de chamas.

Devido à alta complexidade do petróleo e de seus produtos, a cromatografia gasosa tem sido utilizada como uma importante técnica analítica para determinação e avaliação de sua composição. Várias técnicas cromatográficas têm sido aplicadas

nas diferentes frações do óleo, são elas: óleo total, pona, alta temperatura, carburane, thermex.

RESULTADOS

Óleo Total

A cromatografia gasosa de amostra de óleo cru é feita com a fração total (óleo total), utilizando-se a coluna capilar revestida com fase estacionária de dimetilsiloxane DB-1 de 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25øm de espessura de filme, J&W. No cromatograma, ou *fingerprint*, as parafinas normais são geralmente os picos predominantes. As isoparafinas ocorrem como numerosos picos entre as parafinas normais, sendo o pristano e fitano alguns dos mais importantes do ponto de vista geoquímico. As cicloparafinas também podem ocorrer como picos entre as parafinas normais, assim como os aromáticos.

As figuras 1a e 1b ilustram alguns exemplos da análise de óleo total.

Pona

A coluna capilar pona (parafinas, olefinas, naftalenos e aromáticos) é utilizada para análise dos hidrocarbonetos leves (fração *n*-C5 a *n*-C20) de forma quantitativa. Para tal é adicionado um padrão interno (2,2,4-trimetilpentano d_18) a fração de óleo total (Rangel, 2003). A figura 2 exemplifica a análise de um óleo total analisado pelo método pona.

Carburane

O Carburane é um processador de dados cromatográficos utilizado na caracterização dos hidrocarbonetos do petróleo. Este programa permite a identificação automática dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular além de fornecer vários cálculos físico-químicos baseado na análise individual de todos os hidrocarbonetos. Este programa está associado a um cromatógrafo com coluna PONA.

Alta Temperatura

A alta temperatura é utilizada na análise de óleos com mais de 40 átomos de carbono que são importantes para a prospecção e explotação de petróleo. Este procedimento faz uso de uma coluna capilar recoberta pela fase estacionária 5%-difenil-95%-dimetilpolisiloxana (HP-5; 3,0m x 0,25mm d.i. x 0,25µm d_f). (Pereira *et al.*, 1996)

Thermex

O extrator térmico, thermex, permite vaporizar componentes voláteis em amostras sólidas, semi-sólidas ou líquidas sem a utilização de solventes orgânicos. Estes vapores são então injetados em uma coluna capilar DB-1 de 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25øm de espessura de filme, J&W, coluna semelhante a utilizada na análise de óleo total permitindo assim uma melhor comparação entre os resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PEREIRA, A.S.; SILVA, E. F. & AQUINO NETO, F.R. 1996. Cromatografia gasosa de alta temperatura: a nova fronteira e sua aplicação na análise de compostos de alto peso molecular. *Química Nova*, 19(6): 600-604.

RANGEL, M.D. 2003. Geoquímica de reservatório aplicada aos campos de fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia – Bacia do Espírito Santos. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, UFRJ/Coordenação de Programa de Pós –graduação em Engenharia (COPPE), 176p.

SANDRA, P. 1989. *High Resolution Gas Chromatograpy*, (3.ed.), 158p.

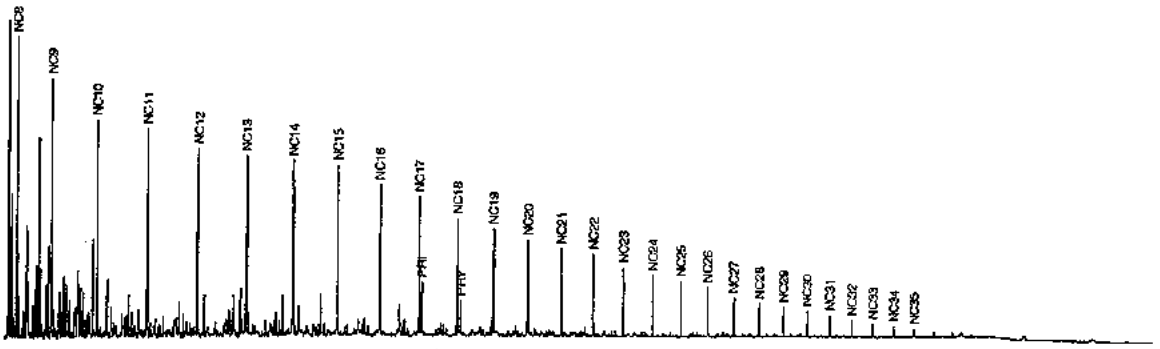


Figura 1a. Análise da fração de óleo no método óleo total. Óleo não biodegradado, termicamente evoluído.

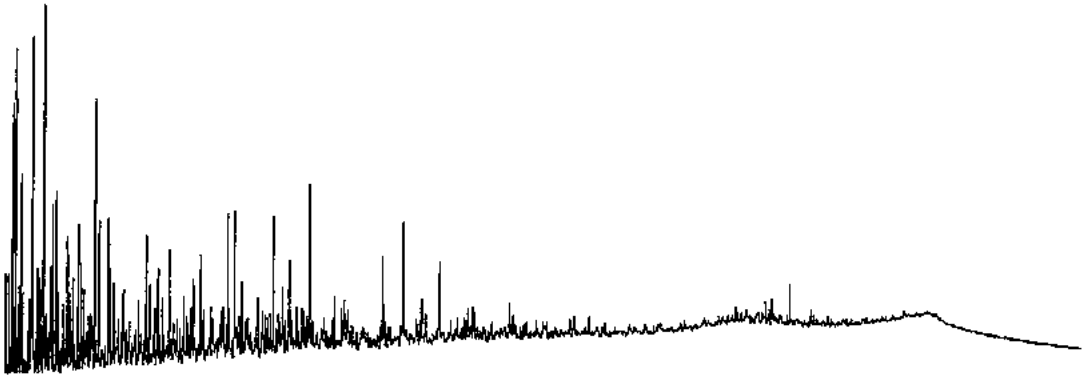


Figura 1b. Análise da fração de óleo no método óleo total. Óleo biodegradado.

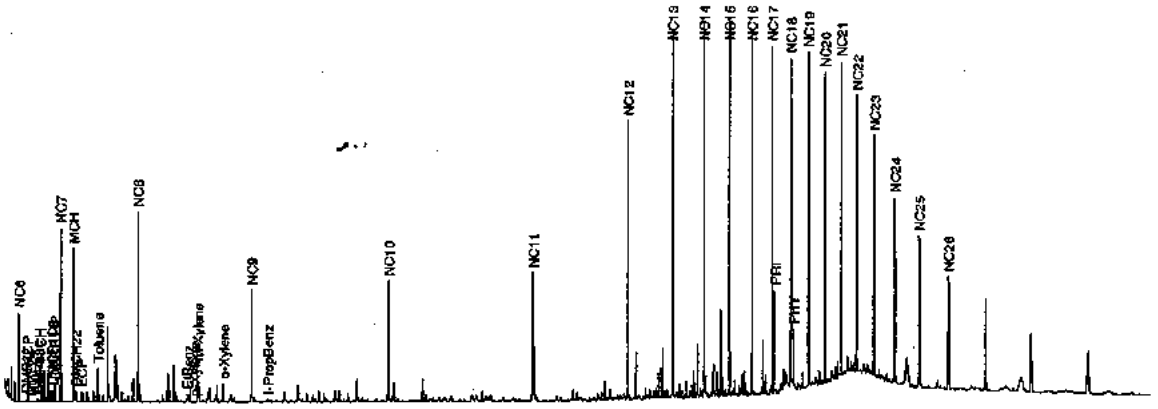


Figura 2. Análise da fração de óleo no método PONA.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE GASES DA BACIA DO AMAZONAS

Santos Neto, E.V.[1]; Freitas, L.C.S.[1]; Soeiro, P.A.S.[2] & Wanderley Filho, J.R.[2]

[1]Petrobras/PDEXP/GEO. eugenio@cenpes.petrobras.com.br; [2]UN-BSOL/ATEX. Manaus-AM.

ABSTRACT

The Amazonas Basin, northern Brazil, is a large (500,000 km²) intracratonic basin filled up with sediments that were intruded by Triassic-Jurassic diabase sills and dikes. Although the age of the sedimentary pile spans from Lower Paleozoic to Tertiary the most expressive thickness is predominantly Paleozoic.

Preliminary calculations suggested that only the Barreirinha Formation (Devonian) may have expelled an excess of about 1 trillion bbl of oil equivalent during basin evolution. Modeling and maturation data have shown that subsidence was the main process that influenced thermal maturity evolution of source rocks. Nevertheless, thermal maturity, especially of the Devonian sequence, was significantly increased in the areas where diabase intrusions commonly occur. Oil and gas distribution within the basin is reflecting a complex history of thermal evolution. Liquid hydrocarbons are concentrated in the western part and gases in the central-eastern part of the basin.

Gas chromatography and carbon isotopic compositions (C_1-C_4) have shown evidence corroborating the thermogenic origin of these gases, through different processes of generation. In one group of gases, the C_{2+} fraction has geochemical characteristics indicating an origin related to the primary cracking of kerogen under relatively high maturation. Therefore, such gases are genetically related to liquid hydrocarbons. In the other gas family is evident the secondary cracking of pre-existing hydrocarbons. Methane has carbon isotopic composition that is typical of overmature zone ($\delta^{13}C > -40‰$). However there is a covariance between the percentage of methane and its enrichment in ^{13}C suggesting a mixing of gases that were originated through more than one genetic process, under variable degrees of thermal maturity.

The main objective of this study is, using gas geochemistry, to characterize geochemically the most recent gas discoveries in the Amazon Basin in order to improve the knowledge about processes within the respective petroleum systems.

INTRODUÇÃO

A bacia do Amazonas, localizada na parte setentrional do Brasil, é uma extensa bacia intracratônica (500.000 km²) que foi preenchida por sedimentos, e estes por sua vez sofreram intrusões de sils e diques de diabásio durante o Triássico-Jurássico. Embora a idade desses sedimentos se estenda do Ordoviciano ao Terciário, as espessuras mais significativas são predominantemente da seqüência paleozóica.

Cálculos preliminares sugerem que somente a Formação Barreirinha (Devoniano), o mais importante intervalo gerador de hidrocarbonetos na bacia deve ter expelido aproximadamente 1 trilhão de bbl de óleo equivalente em diferentes episódios. Dados de modelagens e de maturação térmica mostraram que a subsidência foi a principal causa que influenciou a evolução térmica das geradoras. No entanto, a maturação térmica, especialmente da seqüência devoniana, foi aumentada em áreas onde ocorreram intrusões ígneas.

A distribuição do óleo e gás na bacia reflete uma história complexa da evolução térmica e das propriedades cinéticas intrínsecas das rochas geradoras, *e.g.*, pelo menos três grupos de energia de ativação, sendo que os hidrocarbonetos líquidos estão concentrados na parte ocidental e os gases na região centro-oriental da bacia.

Portanto, para que seja efetiva a compreensão dos processos genéticos (origem termogênica x biogênica) e pós-genéticos (biodegradação, migração secundária, perda parcial da acumulação) que ocorreram durante a evolução dos sistemas petrolíferos é imprescindível que sejam desenvolvidos estudos para a caracterização geoquímica de hidrocarbonetos. Para isso, uma das ferramentas mais eficientes é a geoquímica de gases, que tem sido aprimorada de modo muito significativo nos últimos anos.

Os dados desse estudo foram obtidos através de cromatografia gasosa usando-se FID (*flame ionization detector*) para detecção de hidrocarbonetos e TCD (*thermal conductivity detector*) para a detecção de não hidrocarbonetos; e das análises isotópicas de carbono ($\delta^{13}C$) usando-se o sistema IRMS-GC-MS (*ion ratio monitoring system-gas chromatography-mass spectrometry*) para os compostos C_1-C_4 e CO_2. Os resultados de $\delta^{13}C$ estão reportados em relação ao padrão internacional PDB, em partes por mil.

O objetivo principal desse trabalho é, usando a geoquímica de gases, caracterizar geoquimicamente os gases recentemente descobertos na Bacia do Amazonas, e assim melhorar o conhecimento dos processos relacionados aos respectivos sistemas petrolíferos.

DISCUSSÃO

Os gases analisados apresentam normalmente porcentagens de metano acima de 88%, e aproximadamente de 1 a 10% da fração C_{2+} (Tabela 1). As exceções podem ser explicadas pela perda preferencial de metano durante a amostragem e o transporte (duas amostras), e pela concentração relativamente elevada de CO_2 em outra amostra. Nesse último caso, o CO_2 foi provavelmente originado através de diferentes processos genéticos, como sugere o valor de $\delta^{13}C$ = -14,34‰.

A diferença isotópica entre etano e propano ($\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_3$) sugere que alguns dos gases examinados apresentam assinaturas típicas de origem a partir do craqueamento primário do querogênio, e outros de uma origem a partir de craqueamento secundário, ou seja a partir de hidrocarbonetos já existentes (Figura 2). No primeiro caso, os gases ainda poderiam coexistir com hidrocarbonetos líquidos como já confirmado em alguns poços.

No caso do metano, a identificação da origem torna-se mais complicada. Pois, esse gás pode sofrer fracionamento isotópico pós-genético relacionado à migração secundária ou à perda preferencial das acumulações, ou durante a amostragem. Nos casos aqui discutidos está claro que à medida que o metano torna-se mais abundante é maior o seu nível de evolução térmica, refletido nos maiores valores de $\delta^{13}C_1$ (Figura 3). Essa é a situação normalmente esperada para o metano durante a crescente evolução térmica de sistemas gaseíferos.

A hipótese da influência térmica direta das intrusões nos hidrocarbonetos já acumulados (craqueamento secundário) encontra suporte na correlação direta entre o aumento das concentrações de ^{13}C no metano ($\delta^{13}C_1 > \sim$ -38‰) e o crescimento da variável "espessura da soleira (m)/distância entre a soleira e o reservatório (m)" que reflete a intensidade relativa da influência térmica das intrusões (Figura 4).

CONCLUSÕES

Alguns dos gases da bacia do Amazonas foram originados por processos de craqueamento primário do querogênio, e, portanto, podem ainda coexistir com óleo leve ou condensado. Em outros casos, os gases foram, pelo menos em parte, originados por processos de craquearnento secundário a partir de hidrocarbonetos já acumulados. Isso sugere a ocorrência de gases formados por processos genéticos distintos, com níveis variados de evolução térmica e que eventualmente podem se misturar complicando a interpretação das respectivas assinaturas geoquímicas.

A geoquímica de gases mostrou-se como uma ferramenta eficaz para melhorar os conhecimentos sobre sistemas petrolíferos, especialmente quanto à origem e alterações pós-genéticas de hidrocarbonetos na bacia do Amazonas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CUNHA, P.R.C.; GONZAGA, F.G.; COUTINHO, L.F.C. & FEIJÓ, F.J. 1994. Bacia do Amazonas. In: FEIJÓ, F.J. (ed.). Estratigrafia das bacias sedimentares do Brasil. *Bol. Geoc. Petrobrás*, 8(1):47-55.

RODRIGUES, R. 1975. Aplicação da geoquímica orgânica ao problema da geração de hidrocarbonetos na Bacia do Amazonas. Congresso Brasileiro de Geologia, 28. Anais Aracaju, 3: 55-56.

GONZAGA, F.G.; GONÇALVES, F.T.T. & COUTINHO, L.F.C. 2000. Petroleum geology of the Amazonas Basin, Brazil: modeling of hydrocarbon generation and migration. In: MELLO, M.R. & KATZ, B.J. (eds.). Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG. *Memoir* 73:159-178.

GONÇALVES, F.T.T.; GONZAGA, F.G.; COUTINHO, L.F.C. & TRIGUIS, J.A. 1995. Petroleum geochemistry of the Amazonas Basin, Brazil: oil-source correlation and assessment of hydrocarbon generation and expulsion. *International Meeting on Organic Geochemistry*, 17. Donostia-San Sebastián: 444-446.

PRINZHOFER, A. &; HUC, A. 1995. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases. *Chemical Geology*, 126: 281-290.

LORANT, F.; PRINZHOFER, A.; BEHAR, F. & HUC, A. 1998. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. *Chemical Geology*, 147:249-264.

THRASHER, J. & FLEET, A.J. 1995. Predicting the risk of carbon dioxide "pollution" in petroleum reservoirs. *International Meeting on Organic Geochemistry*, 17. Donostia-San Sebastián: 1086-1088.

PRINZHOFER, A. & PERNATON, E. 1997. Isotopically light methane in natural gases: bacterial imprint or segregative migration? *Chemical Geology*, 142: 193-200.

CLAYTON, C.; HAY, S.J.; BAYLLIS, S.A. & DIPPER, B. 1997. Alteration of natural gas during leakage from a North Sea salt diapir field. *Marine Geology*, 137: 69-80.

SCHOELL, M. 1983. Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bull.*, 67 (12): 2225-2238.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras por autorizar essa publicação, ao geólogo Jarbas V. P.Guzzo pela revisão crítica, e ao técnico químico Jorge T.Silva pelas análises.

Tabela 1. Composição Química e Isotópica de carbono de gases da bacia do Amazonas.

Prof. M	C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	CO_2	$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$	$\delta^{13}iC_4$	$\delta^{13}nC_4$
1661.8	93.68	4.48	0.23	0.21	0.16	1.25	-35.20	-30.99	-28.31	-28.97	-29.01
2217	90.76	6.74	1.18	0.08	0.02	1.21	-37.62	-34.47	-30.91	n.d.	n.d.
2723.18	88.99	6.73	2.02	0.43	0.57	0.31	-34.88	-32.70	-26.92	-25.89	-25.01
2637	69.96	18.74	7.86	0.46	1.94	0.73	-48.04	-40.34	-33.23	-28.38	-29.50
1511.5	82.48	10.27	4.26	0.64	1.04	0.51	-45.22	-36.60	-28.91	-27.87	-26.40
1489	89.39	6.72	2.39	0.45	0.70	0.28	-35.93	-30.92	-28.25	-28.10	-27.77
1639.8	92.16	4.99	1.63	0.26	0.36	0.58	-34.92	-30.78	-28.80	-29.02	-28.28
1719.2	87.92	1.01	0.12	n.d.	n.d.	10.95	-30.75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1729	98.58	1.09	0.07	n.d.	n.d.	0.26	-30.44	-25.31	n.d.	n.d.	n.d.
1792	98.25	1.16	0.08	n.d.	n.d.	0.51	-30.61	-25.21	n.d.	n.d.	n.d.

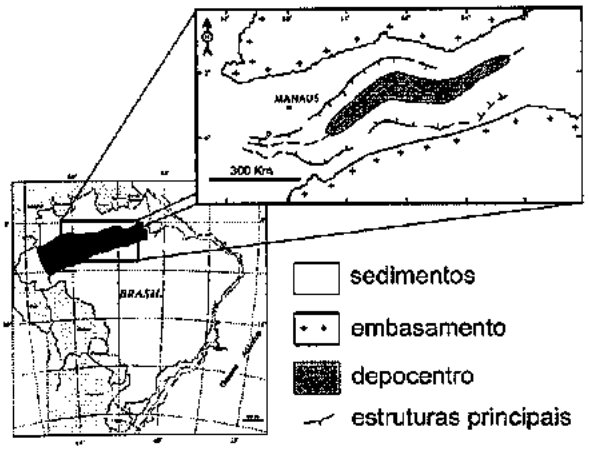


Figura 1. Mapa de localização da Bacia do Amazonas

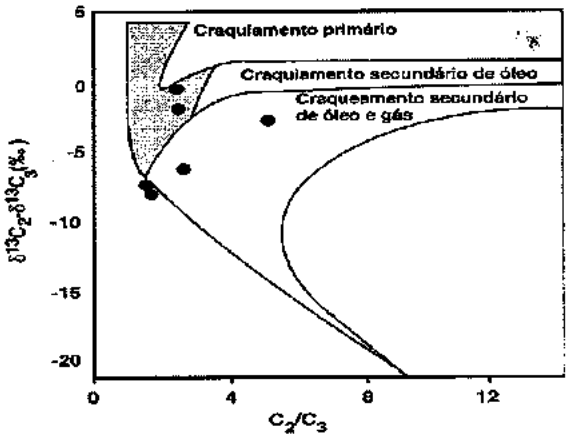


Figura 2. Relacionamento entre a diferença isotópica etano-propano *versus* a razão C_2/C_3. Notar que o craqueamento primário é a área cinza do gráfico.

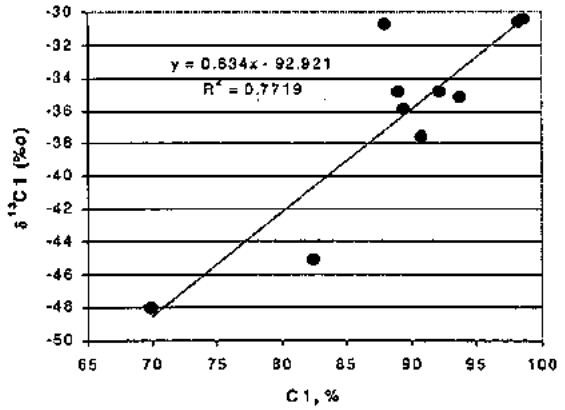


Figura 3. Correlação entre $\delta^{13}C_1$ e C_1 (%) que reflete o aumento da maturidade térmica desse gás.

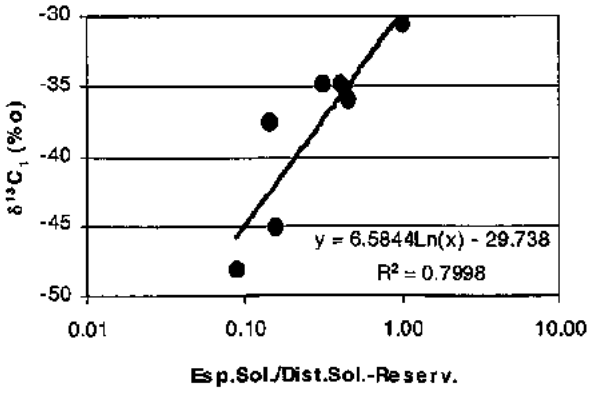


Figura 4. Correlação entre $\delta^{13}C_1$ e a razão espessura da soleira/ distância da soleira-reservatório.

THE BTEX CONTAMINATION IN SOIL AND GROUNDWATER AFTER A GASOLINE SPILL AND HIS DETECTION USING LIGHT HYDROCARBONS

Bandeira, C.[1] & Francolin, J.[2]

[1]FPLF-Fundação Padre Leonel França; PUC - Gerência de Geoquímica-GEO; Centro de Pesquisa (CENPES/Petrobrás). Rio de Janeiro-RJ. carlosbandeira@cenpes.petrobras.com.br; [2]Gerência de Geoquímica (GEO/CENPES/Petrobrás). Rio de Janeiro-RJ. francoli@cenpes.petrobras.com.br

ABSTRACT

The contamination plume from a gasoline leakage was studied in a gas station in Rio de Janeiro, after seven years to verify the behavior of hydrocarbons using fourteen drill holes with 10 to 25 meters deep. Many hydrocarbons, including benzene, toluene, ethyl-benzene and xylenes – BTEX, C_1 to C_6 and polynuclear aromatic hydrocarbons were analyzed in order to study their distributions in soil and groundwater. The gasoline components as *n*-pentane and *n*-hexane had a very similar behavior in relation to BTEX and they were related to the maximum point of contamination. The relationship between the water and soil samples indicates that the relative abundance of *n*-hexane in soil is the most important pathfinder to detect BTEX from gasoline leakage in groundwater.

INTRODUCTION

The area of leakage is related to Tertiary sediments of the Barreira Group in Rio de Janeiro State, Brazil. This group is related to a strong erosion of Pleistocene continental terrigenous sediments composed by sandstone, siltstone and conglomerate sandstones. The objective of this study was to evaluate the possibility of using soil samples instead of water in a contaminated gasoline groundwater to obtain similar response on benzene, toluene, ethyl-benzene and xylenes (BTEX) content (figure 1). Therefore a geochemical approach was applied in order to define which elements and organic compounds might be used as pathfinders or indicators for hydrocarbon contents in the contaminated environment, especially BTEX compounds. In order to conduct the experiments, surface and subsurface samples were taken from soil, domestic water wells, groundwater and rocks. Subsurface samples were collected from fourteen drillings with an average depth of fifteen meters.

The analyses for soil samples were carried out by using headspace. The samples were examined for the following chemical variables: light hydrocarbons (alkanes and alkenes), aromatic hydrocarbons (BTEX) and polynuclear aromatic compounds. The light hydrocarbon was analyzed by gaseous chromatography (GC). The aromatics hydrocarbons and polynuclear aromatic were analyzed by gaseous chromatography (GC) and Mass spectrometry (MS); the chemical elements by ICP-MS. Physical variables as pH, conductivity, temperature and dissolved oxygen were measured. Interpretation of results showed the contamination plume was still active in terms of BTEX, naphthalene and some polynuclear aromatic compounds, even though the leakage occurred in 1993. It should be stressed that it was found levels of benzene (figure 2) and benzo(a)pyrene above the legal limits. These aromatic compounds pose a serious risk to the health of human beings who live in the contaminated area. Statistical analysis of the results, including principal components, cluster, multiple correlations and trends of the variables, allowed the selection of indicators and pathfinders for the components of the main contamination plume. The geochemical interpretation of soil sample analyses indicates that n-hexane is the most important pathfinder for BTEX compounds. The n-pentane can be also used as a pathfinder for these compounds. The Mn and light rare earth also provide indications for delimitating the contamination plume in soils.

CONCLUSIONS

It was possible to use only soil samples for investigating the contaminated BTEX groundwater. The n-hexane and n-pentane can be used as pathfinders. The Mn and light rare earth provides indications for BTEX. This opens a new perspective for the detection of BTEX through the application of analytical methods less expensive than BTEX analysis by purge and trap GC/MS that is restricted to a small number of sophisticated laboratories in Brazil.

ACKNOWLEDGEMENTS

To Geochemistry Manager from CENPES/ PETROBRAS for give financial support for realize the original Thesis in that area and Silvana M. Barbanti for suggestions.

REFERENCES

ATSDR – Agency for toxic substances and disease registry. 1997. *Public Health Statement for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-ethylnaphthalene.* http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs67.html#9.

BAER, A.L. 1987. Selective Transport of Hydrocarbons in the Unsaturated Zone Due to Aqueous and Vapor Phase Partitioning. *Water Resources Rese.*, 23(10): 1926-1938.

BANDEIRA, C.S.; FRANÇOLIN, J.L. & GONÇALVES, R.C. 2000. Identification of Anomalous Hydrocarbon Areas by Surface Geochemistry, Using Z scores and Cluster Analysis. *Latin-American Congress on Organic Geochemistry*, 7. Abstracts. Foz do Iguaçu.

BRUCE, H. 1995. *All about gasoline. FAQ: Automotive Gasoline.* http://www.eskimo.com/~dalus/bmw/all/misc/all_gasoline.html.

CAREY, R.G.; GEEL, P.J.; MURPHY, Y.; RICHARD, J. 1998. *BIOREDOX. A Coupled Biodegradation-Redox Model for Simulating Natural and Enhanced Bioremediation of Organic Pollutants*. Version 1.0 (Beta). www.craworld.com/BioRedox/Verification_Guide.pdf. Waterloo.

EPA – United States Environmental Protection Agency. 1969. *Field Methods for the Analysis of Petroleum Hydrocarbons*. Chapter VI. http://www.epa.gov/swerust1/pubs/esa-ch4.pdf.

STEEN, J.C. & ELTON, J. 1996. *Soil and groundwater pollution from BTEX*. http://www.cce.vp.edu/program_areas/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html.

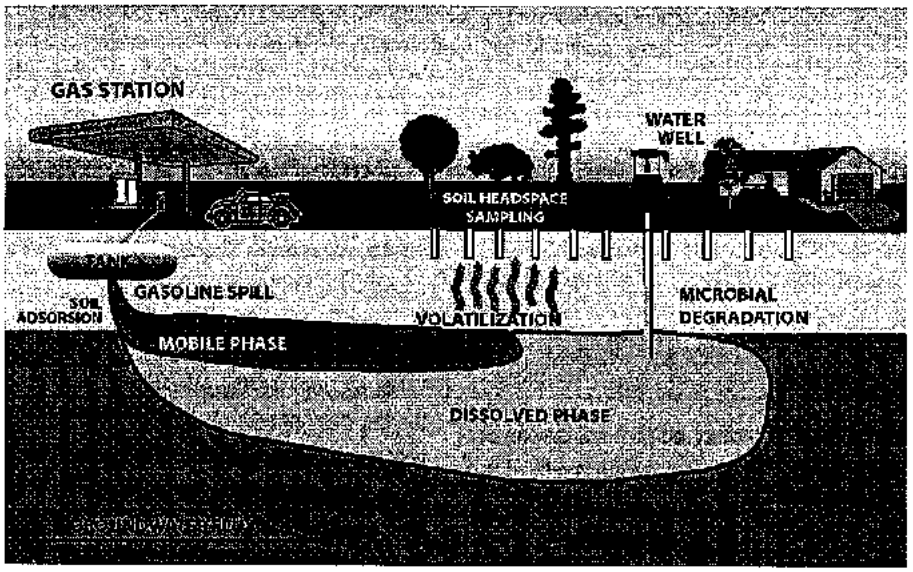


Figure 1. Schematic behavior of gasoline plume.

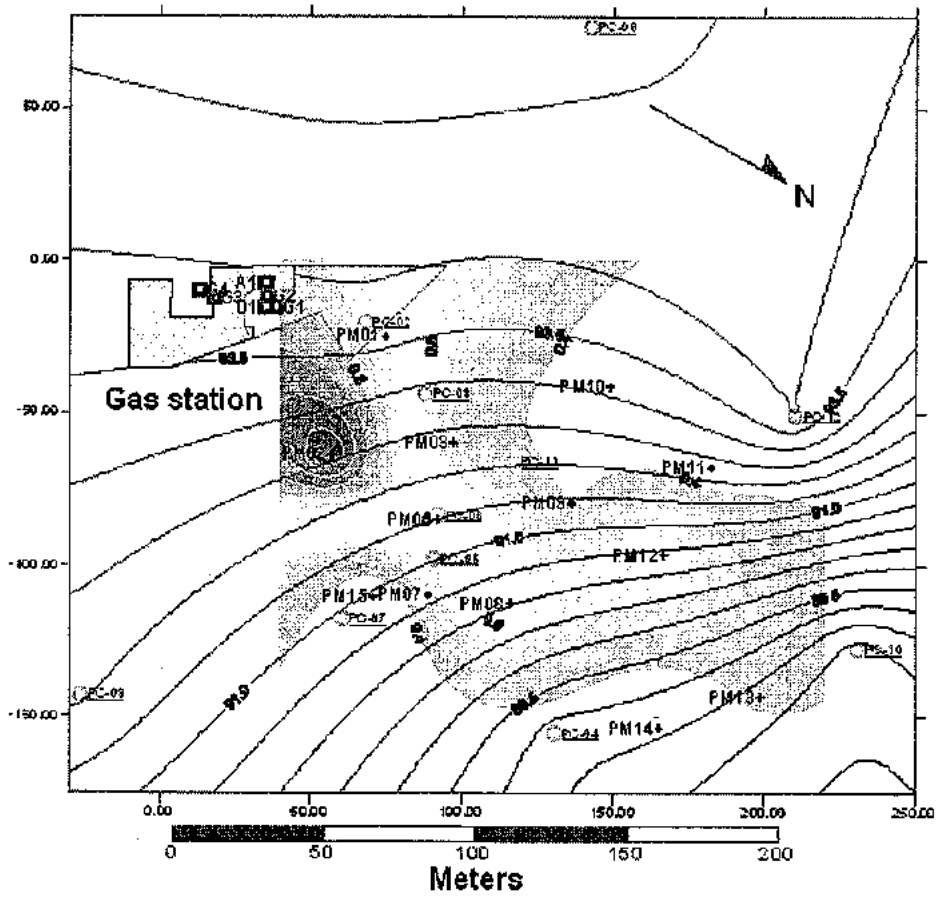


Figure 2. N-hexane trend in headspace soil.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE MISTURAS DE ÓLEOS BIODEGRADADOS E NÃO-BIODEGRADADOS POR TÉCNICAS ANALÍTICAS AVANÇADAS

Sá, E.C. [1]; Barbanti, S.M. [2] & Landau, L. [2]

[1]Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia – LAMCE (COPPE/PEC/UFRJ); elizcs@lamce.ufrj.br
[2] Petrobras/PDEXP/GEO. Janeiro-RJ

ABSTRACT

Recently a great development in the research on the petroleum quality has been done and making it an important factor for exploration decisions. The majority of the petroleum accumulations in Campos Basin is the result of the mixing between biodegraded and non-biodegraded oils, and the relative amount of each one controls the final oil quality. In this study, we propose the development of a methodology to predict the amount of contribution of biodegraded oil in oil mixing (biodegraded and non-biodegraded oils). Geochemical analyses results such as (1) liquid chromatography, (2) gas chromatography (GC) and (3) gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) are essential to develop the proposed methodology. Ratios derived from GC and GC-MS analyses present direct relationship with the biodegradation process. These ratios allow the evaluation of trends of variations between the end-members (biodegraded and non-biodegraded oils) according to the increasing of contribution of biodegraded oil in the mixture. Ratios derived from biomarker analyses (GC-MS) seem to have a more consistent behavior than those derived from GC analyses as a tool to evaluate the contribution of biodegraded oil to the mixture. Parameters based on the tetracyclic polyprenoids compounds, which are used to correlate source rocks deposited under freshwater or brackish-water conditions, are invariable related with the increasing percentage of biodegraded oil in the mixture, suggesting that the TPP compounds are not influenced by the biodegradation process.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o avanço no desenvolvimento das técnicas analíticas, a geoquímica orgânica, sempre associada às informações geológicas disponíveis, tem possibilitado a caracterização da origem de petróleos, a identificação de prováveis rotas de migração, direção e preenchimento do reservatório e a homogeneidade lateral/vertical dos fluidos no reservatório.

Atualmente, estão disponíveis diferentes técnicas analíticas para a caracterização de óleos, tais como a cromatografia gasosa (CG), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), e espectrometria de massas para razão de isótopos estáveis de carbono (EM-RI) e análise isotópica de compostos individuais.

A maioria das acumulações de petróleo das bacias sedimentares brasileiras é formada por misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados, e a proporção relativa entre eles é um fator controlador da qualidade do petróleo no reservatório.

Estudos baseados em parâmetros de cromatografia gasosa e biomarcadores têm possibilitado a análise do grau de biodegradação de petróleos, proporcionando uma avaliação prévia da qualidade dos mesmos. Do ponto de vista da produção, a estimativa destes parâmetros também é de grande valia, pois pode auxiliar nas estratégias para a completação e produção mais otimizada dos campos de petróleo.

Os principais fatores que causam diferenças na qualidade e na composição dos óleos são especificamente: ambiente deposicional da rocha geradora, grau de evolução térmica, migração primária e secundária, biodegradação e segregação gravitacional[3]. De um modo geral, os óleos de boa qualidade possuem altos valores de densidade API, baixo conteúdo de enxofre, enriquecimento da fração de hidrocarbonetos saturados, são oriundos de rochas geradoras não-marinhas maturas, e migram a grandes distâncias ou sofrem alteração térmica secundária significativa. Em contrapartida, os óleos de baixa qualidade possuem baixos valores de densidade API, alto conteúdo de enxofre, perda da fração de hidrocarbonetos saturados; são oriundos de rochas marinhas (carbonáticas) de baixa maturação térmica; apresentam condições de migração a curtas distâncias e com alteração bacteriana significativa. Entre estes dois extremos ocorre uma grande variedade de petróleos de qualidades bem distintas, principalmente nas bacias onde ocorrem problemas relacionados com a biodegradação e mistura de óleos [4].

RELATO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver uma metodologia que permita predizer a porcentagem de contribuição do óleo biodegradado em misturas de óleos (biodegradados e não-biodegradados). Para se chegar a essa metodologia, são utilizados resultados provenientes de análises geoquímicas rotineiras. A partir desses resultados, foram calculadas razões que apresentam relação direta com a biodegradação. Tais razões permitem avaliar tendências de variações entre o óleo biodegradado e o não-biodegradado, à medida que a porcentagem de contribuição do óleo biodegradado aumente na mistura.

A importância deste estudo associa-se ao grande número de acumulações de hidrocarbonetos biodegradados e não-biodegradados nas bacias sedimentares brasileiras. Do ponto de vista econômico, o método permite avaliar a qualidade do petróleo, e assim subsidiar decisões sobre a viabilidade econômica de explorar tais acumulações petrolíferas.

As amostras selecionadas para o presente estudo são provenientes da bacia de Campos, onde a questão da biodegradação e misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados é mais acentuada.

Foram selecionadas 4 amostras de óleo, sendo 2 óleos biodegradados e 2 não-biodegradados, para os experimentos de misturas de óleo. As misturas foram preparadas em diferentes concentrações, de maneira a simular processos que ocorrem normalmente em reservatórios de petróleo, ou seja, mistura de um óleo biodegradado e outro não-biodegradado (Figura 1).

Estas misturas foram analisadas através de diferentes técnicas analíticas: (1) as amostras foram submetidas à cromatografia líquida por coluna de sílica gel (método desenvolvido pelo grupo de Geoquímica Orgânica Molecular da Universidade de Stanford) para a obtenção das frações de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e compostos polares isoladamente; (2) as amostras foram submetidas também à cromatografia gasosa (CG) para avaliar a distribuição dos *n*-alcanos e isoprenóides presentes; (3) as frações de hidrocarbonetos alifáticos foram analisadas por CG-EM com o objetivo de detectar seletivamente os biomarcadores presentes.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os primeiros estudos realizados com as razões (Figuras 2-4) selecionadas a partir dos resultados obtidos pela análise de biomarcadores, apresentaram tendências significativas na variação da concentração das misturas frente ao processo de biodegradação. Tais resultados sugerem que na medida em que ocorre um aumento da porcentagem de contribuição do óleo biodegradado à mistura, no reservatório, podem-se observar variações expressivas nos parâmetros de biodegradação.

A razão TPP (compostos tetracíclicos poliprenóides)/C_{27} diasteranos (Figura 5), comumente utilizados para determinação de ambiente deposicional do tipo lacustre de água doce, apresenta variações pouco expressivas em relação à porcentagem de contribuição do óleo biodegradado à mistura, sugerindo que não sofre influência frente ao processo de biodegradação. Este resultado reforça os resultados observados para as demais razões estudadas como parâmetros específicos para inferir a porcentagem da contribuição do óleo biodegradado à mistura.

As razões selecionadas a partir dos resultados obtidos pela análise de CG (Figuras 6 e 7) apresentaram mudanças pouco significativas, mediante o aumento da porcentagem de contribuição do óleo biodegradado à mistura. A pequena variação dos valores dessas razões sugere que os óleos estudados (biodegradados e não-biodegradados) sejam provenientes de mesma rocha geradora.

AGRADECIMENTOS

À Gerência de Geoquímica pelo suporte técnico;

A ANP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. 1993. *The biomarker guide: Interpreting molecularfossils in petroleum and ancient sediments*. 1ed. New Jersey, Prentice Hall.

HOLBA, A.G.; TEGELAAR, E.;. ELLIS, L.; SINGLETARY, M.S. & ALBRECHT, P. 2000. Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input. *Geology*, 28(3):251-254.

LEWAN, M.D. 1993. Primary oil migration and expulsion as determined by hydrous pirolysis. *Wol rd Petroleum Congres*, 13. Proceedings. v.2. Buenos Aires: 419-442.

HUNT, M.J. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2.ed. New York, W.H. Freedman.

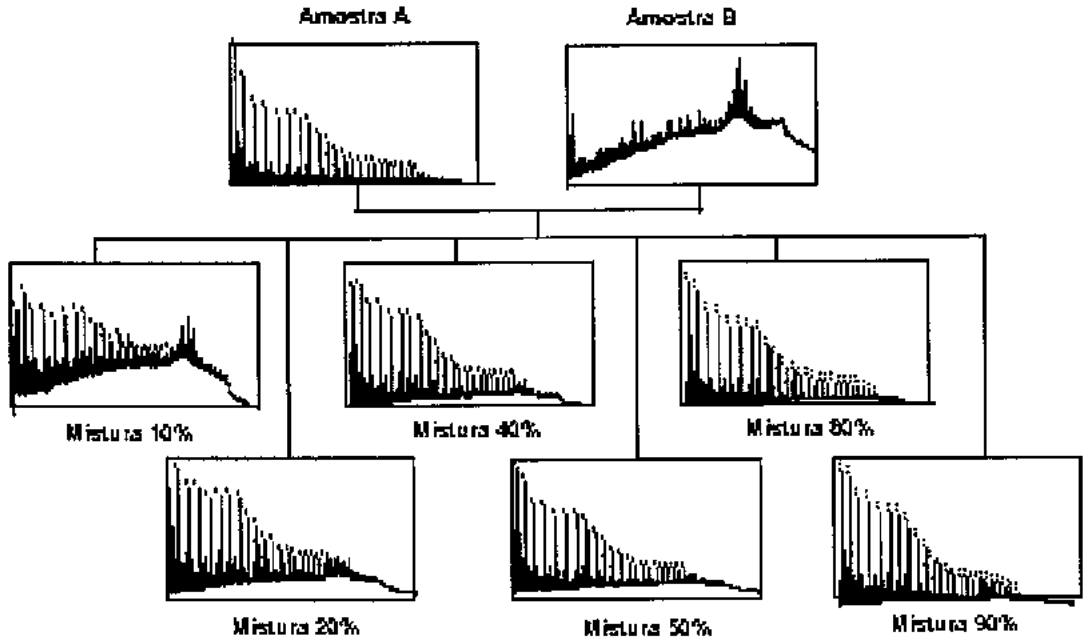


Figura 1. Fluxograma de cromatograms (CG) das amostras de misturas de óleo A e B nas proporções de 10, 20,40,50,80 e 90% relativo ao óleo A.

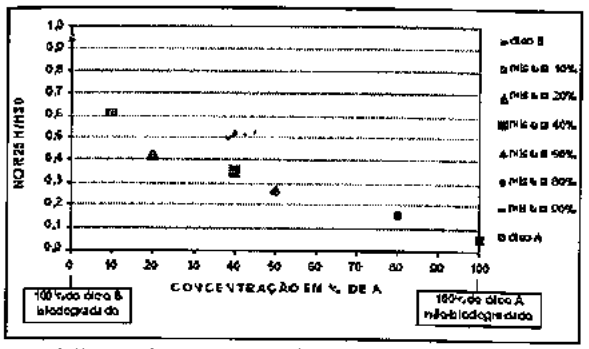


Figura 2. Variação da concentração (%) do óleo biodegradado em relação à razão 25-norhopano/hopanos.

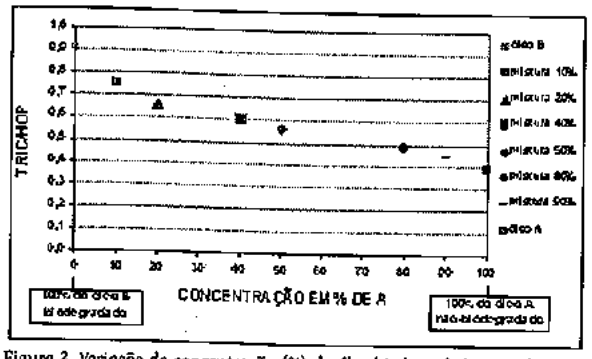


Figura 3. Variação da concentração (%) do óleo biodegradado em relação à razão tricíclicos terpanos/hopanos.

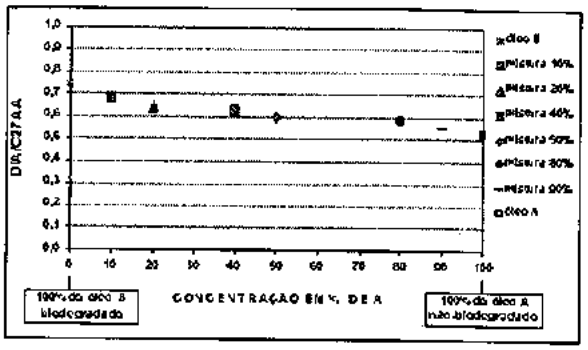


Figura 4. Variação da concentração (%) do óleo biodegradado em relação à razão C_{27}diasteranos/C_{27}esteranos regulares.

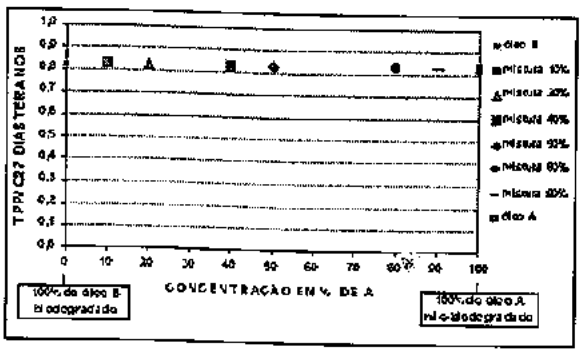


Figura 5. Variação da concentração (%) do óleo biodegradado em relação à razão tetracíclicos poliprenóides (TPP)/C_{27}diasteranos.

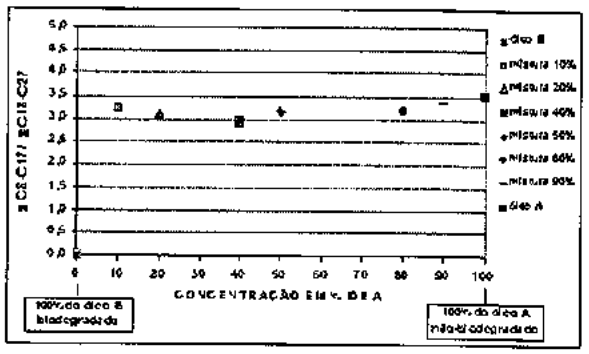


Figura 6. Variação da concentração (%) do óleo biodegradado em relação à razão SC_8-C_{17}/SC_{17}-C_{27}

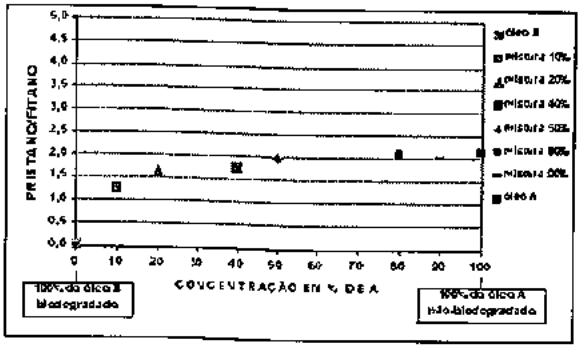


Figura 7. Variação da concentração (%) do óleo biodegradado em relação à razão pristano/fitano.

ESTIMATIVA DA QUALIDADE DO ÓLEO BASEADA EM ANÁLISES GEOQUÍMICAS, DURANTE A PERFURAÇÃO DE POÇOS, UTILIZANDO AMOSTRAS DE CALHA E TESTEMUNHOS

Lopes, J.P.[1] & Cerqueira, J.R.[2]

[1]Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ).joelmap@petrobras.com.Br;
[2]Centro de Pesquisa Petrobras P&D-CENPES. Rio de Janeiro-RJ. cerqueira@cenpes.petrobras.com.br

ABSTRACT

Knowledge of the petroleum quality during drilling has been considered as a key factor for exploration decisions. Most of the petroleum accumulations in the Campos Basin, Brazil, are the result of the mixing between biodegraded (low API gravity) and non biodegraded oils (high API gravity), and the relative amount of each one controls the oil quality. This mixture process influenced the API gravity of the petroleum in that area, witch varies from 10 to 50.

API gravity strongly impacts the economic viability of oil fields, because physical properties of oil affect oil value and its production. Furthermore, even after decision has been made to develop a field, API gravity continues to impact the decision-making process, since this property can impact the choice of which reservoir intervals to complete in which wells. However, the API gravity can not be measured before the production test by conventional methods, because of its small quantity of oil extracted from cutting and core samples during drilling. The objective of this research is to predict the API gravity of oil extracted from cutting and core samples based on geochemical analyses, prior to production testing.

INTRODUÇÃO

A verificação da qualidade do óleo presente na forma de indícios em amostras de calha e de testemunhos tem sido realizada durante o acompanhamento geológico, através de metodologia clássica de verificação da cor da fluorescência e da velocidade do corte em solvente. Esta metodologia, embora muito utilizada, incorre em uma série de erros quando se trata de avaliação de petróleo presente em bacias onde ocorreu biodegradação, já que a fração de hidrocarbonetos aromáticos, que aumenta proporcionalmente no óleo biodegradado em relação aos demais componentes (Peters & Moldowan, 1993), possui grande fluorescência, o que pode levar o interprete a superestimar a qualidade do indício. Em adição, outra fonte de erros que se tem notado nos últimos anos é proporcionado por alguns aditivos orgânicos dos fluidos de perfuração, estes se forem usados durante a perfuração dificultam sobremaneira a interpretação.

Uma previsão da qualidade dos indícios de óleo ainda durante a perfuração dos poços exploratórios, se torna muito importante no sentido de que esta informação fornece subsídios para o planejamento das operações especiais dos poços em questão, como por exemplo à escolha dos intervalos a serem testados, tipos de testes ou de perfilagens a serem efetuadas, revestimentos etc.

O objetivo deste estudo foi desenvolver uma forma de se melhorar a previsibilidade da qualidade dos indícios de óleo presentes nas amostras de calha ou testemunhos através da utilização de análises geoquímicas, as quais até bem pouco tempo vinham sendo utilizadas apenas para a determinação da rocha geradora do petróleo.

A Bacia de Campos foi escolhida como área de estudo uma vez que, além de produzir cerca de 80% do petróleo brasileiro, apresenta uma grande variação de grau API em função do problema da biodegradação e mistura de óleos (Cerqueira, 1993). Porém, o método pode ser adaptado para qualquer bacia, desde que se utilizem os resultados de análises de óleos destas bacias para as avaliações.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As propriedades físicas dos fluidos utilizadas normalmente para indicar a qualidade do petróleo são: densidade (grau API) e viscosidade. Entretanto, quando se trata de indícios de óleos recuperados em amostras de rocha, estas propriedades não são possíveis de serem medidas por técnicas analíticas convencionais, devido à quantidade recuperada nestas ser muito pequena. Portanto, vislumbrou-se o desenvolvimento de uma metodologia para se estimar a propriedade física do óleo (densidade grau API), utilizando-se indícios de óleo recuperados em amostras de calha e testemunho, já que são as únicas disponíveis durante a etapa de perfuração de poços.

A fim de entender quais os parâmetros geoquímicos que estavam mais intimamente relacionados com a qualidade do óleo, foi desenvolvido um estudo integrado entre parâmetros geoquímicos e físico-químicos, o qual englobou mais de trezentas amostras de óleos e indícios, recuperados em poços na Bacia de Campos (Lopes, 2002). Observou-se que os parâmetros obtidos através da técnica de cromatografia líquida (porcentagem de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos heteroatômicos) eram os que melhor se correlacionavam com o grau API.

Cromatografia Líquida de média pressão (CLMP) é utilizada para separar o óleo em hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos heteroatômicos (resinas + asfaltenos). Enquanto a porcentagem de hidrocarbonetos saturados mostra uma correlação direta com o grau API, a porcentagem de compostos heteroatômicos apresenta uma correlação inversa (Figura 1a,b) (Cerqueira, 2001; Lopes, 2002). Portanto, sabendo-

se a porcentagem de hidrocarbonetos saturados nos indícios de óleo recuperados das amostras de rocha, pode-se estimar o grau API utilizando-se a equação da reta (Figura 1a,b).

Entretanto, devido a limitações inerentes ao método analítico de cromatografia líquida onde parte dos compostos de menor peso molecular são evaporados na etapa de evaporação do solvente, e por outro lado os compostos mais pesados ou polares são retidos na coluna cromatográfica, foi construído o gráfico entre grau API estimado pelo método proposto e o grau API medido por métodos convencionais (Figura 2). O grau API estimado foi obtido utilizando-se os valores de porcentagem de hidrocarbonetos saturados em óleos e a equação da reta calculada para a regressão entre os valores de grau API e hidrocarbonetos saturados (Figura 1a).

A figura 2 mostra que os óleos que possuem menor grau API (menor quantidade de hidrocarbonetos saturados) são superestimados pelo método proposto, devido à retenção dos hidrocarbonetos mais pesados e polares na coluna cromatográfica e no caso dos óleos com grau API maiores, o método proposto subestima o seu valor, devido à perda por evaporação de hidrocarbonetos saturados (Lopes, 2002). Portanto, a equação da reta obtida através da regressão linear entre os valores de grau API medido por métodos convencionais e aqueles estimados pelo método proposto, apresentada na figura 2, pode ser usada para diminuir as diferenças entre o valor estimado e medido, aumentando a precisão do método.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

À estimativa do grau API durante a perfuração dos poços exploratórios é possível através dos parâmetros obtidos das análises geoquímicas com razoável precisão. A experiência tem mostrado que esta metodologia, integrada com outras técnicas geoquímicas, promove uma melhor capacidade de predição. Entretanto, essas estimativas devem ser usadas como um parâmetro adicional para a definição das estratégias para as operações especiais de avaliação dos poços e não substituem as informações obtidas através dos perfis e testes de formação específicos para isto.

O método proposto é simples e pode ser aplicado rotineiramente pelos laboratórios de geoquímica, com baixo custo, razoável precisão e reprodutibilidade o que é mais do que justificável considerado a importância da estimativa da qualidade do óleo durante a etapa de perfuração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CERQUEIRA, J.R.; DA SILVA, O.B.; JAHNERT, R.J.; FERREIRA, J.C.; RIZZO, J.G. & HENZ, G.I. 1993. *Aspectos relativos ao habitat dos hidrocarbonetos na área centro-sul da Bacia de Campos*. Relatório Final. Projeto CENPES nº. 01.03.94.

CERQUEIRA, J.R.; TRINDADE, L.A.F. & ELIAS, V.O. 2001. Estimating API gravity Based on Oil Shows in Cuttings and Core Samples from Brazilian Basins. International Meeting on Organic Geochemistry, 20. Abstracts. Nancy,1:483p.

LOPES, J.P. 2002. Estimativas do °API e Viscosidade dos Petróleos, Durante a Etapa de Perfuração de Poços na Bacia de Campos, a Partir de Indícios de Óleos Extraídos de Amostras de Calha e Testemunhos. Rio de Janeiro, UFRJ/ COPPE,178p. Dissertação de mestrado.

PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. 1993. *The Biomarker Guide*. New York, Englewood Cliffs e Prentice Hall, 363 p.

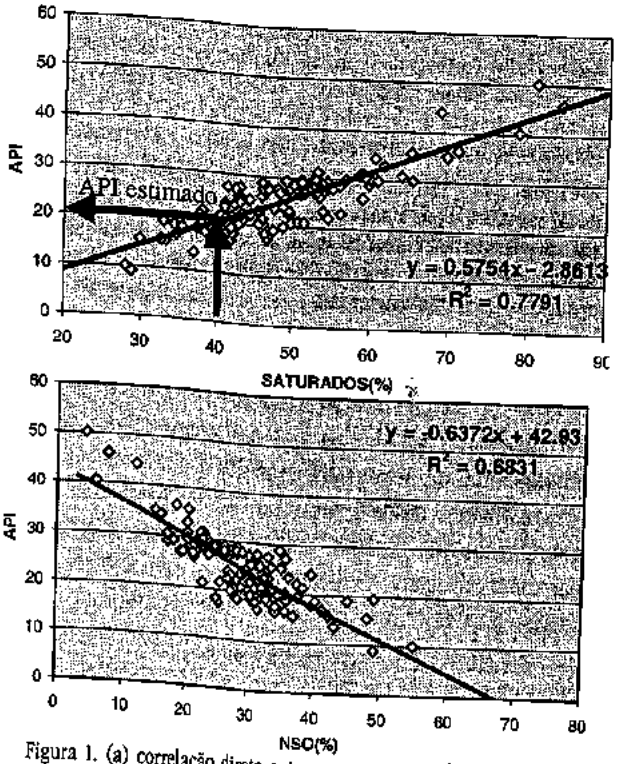


Figura 1. (a) correlação direta entre a porcentagem de hidrocarbonetos saturados e grau API. (b) correlação inversa entre a porcentagem de compostos heteroatômicos (NSO) e grau API. A partir da porcentagem hidrocarbonetos saturados e da equação da reta pode-se estimar o grau API.

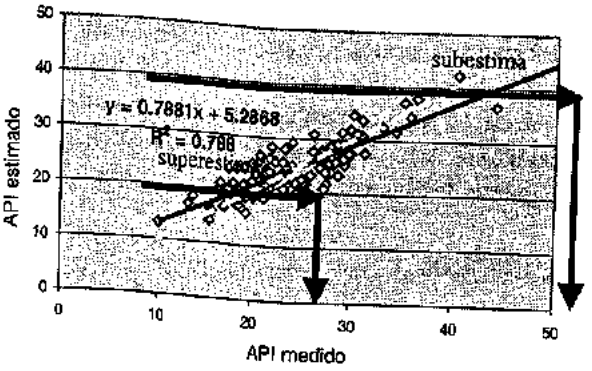


Figura 2. Correlação entre os valores de grau API estimados pelo método proposto e aqueles medidos por método convencionais, de petróleos da Bacia de Campos. A reta tracejada (equação da reta y = x) representa os valores coincidentes entre os valores estimados e medidos

refletindo a contribuição de matéria orgânica terrestre (Abdullah *et al.*, 1988). Os parâmetros de maturação derivados desta análise indicam que a amostra é imatura. Observa-se a presença de hopenos, baixa razão Ts/Tm, razões moretanos/hopanos variando de 0,58-0,84% para os compostos C_{29} e C_{30}, razões *S/(S+R)* de 0,19 a 0,27% para os homopanos C_{31} a C_{35}.

Esteranos

Os resultados obtidos nesta análise apresentaram ótima correlação. Observa-se o predomínio de C_{29} esteranos em relação aos esteranos em C_{27} e C_{28}. As razões de isomerização *S/(S+R)* variam de 0.08 a 0.26 para os compostos C_{27} a C_{29} e a razão C_{29} $\alpha\alpha\alpha/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ varia de 0.47 a 0.45. O valor de reflectância de vitrinita equivalente (VRE) baseado na razão C_{29} *S/R* proposta por Sofer *et al.* (1993) varia de 0,39 a 0,42% apresentando uma boa correlação com o *VRF* (Tabela 1).

CONCLUSÕES

Os parâmetros de maturação obtidos no estudo de uma amostra de torbanito – querogênio do Tipo I apresentaram as seguintes características:

O valor de reflectância da vitrinita equivalente, derivado dos parâmetros do espectro de fluorescência, apresenta uma boa correlação com o valor de refletância medido na amostra. Por outro lado, os valores de VRF e FAMM indicam uma supressão (*suppression of vitrinite reflectance*) da ordem de 0,15 a 0,2% revelando que os parâmetros de maturação derivados de análise de espectro de fluorescência não são capazes de detectar supressão da maturação em amostras de baixa carbonificação.

A T_{max} da pirólise *Rock-Eval* variando de 445 a 450°C apresenta-se influenciada pela *fácies* orgânica da amostra analisada (querogênio do Tipo I) não sendo, neste caso, precisa para a determinação da maturação.

Os parâmetros de maturação derivados da análise de biomarcadores (hopanos e esteranos) indicam que a amostra analisada é imatura e o valor de reflectância de vitrinita equivalente (VRE) baseado na razão C_{29} aaa (*S/R*) apresenta uma boa correlação com o valor de *VRF*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, W.H.; GJELBERG, J.; JONES, J.M.; MURCHINSON, D.G. & TELNAES, N. 1988. Early carboniferous coal deposition environment in Spitzbergen. *Adv. in Org. Geochem.*, 2, 953-964.

ARAUJO, C.V.; KALKREUTH, W.; STASIUK, L.; PICKEL, W.; NEWMAN, J. & CONDÉ, V.C. 2002. Interlaboratory Studies on Thermal Indices of Torbanite Samples from Australia. *Latin American Congress on Organic Geochemistry*, 8, Cartagena, CD-Rom: 31-34.

BARANGER, R.; MARTINEZ, L.; PITTION, J-L. & POULEAU, J. 1991. A new calibration procedure for fluorescence measurements of sedimentary organic matter. *Org. Geochem.*, 17, 467-475.

CASAREO, F.E.; GEORGE, S.C.; BATTS, B.D. & CONAGHAN, P.J. 1996. The effects of varying tissue preservation on the aliphatic hydrocarbons within a high-volatile bituminous coal. *Org. Geochem.*, 24, 785-800.

ESPITALIÉ, J. 1985. Use of T_{max} as a maturation index for different types of organic matter. In: Burrus, J. (ed.). *Thermal modelling in sedimentary basins.*, Paris, Edit. Technip, p. 475-496.

GEORGE, S.C.; SMITH, J.W. & JARDINE, D.R. 1994. Vitrinite reflectance suppression in coal due to a marine transgression: case study of the organic geochemistry of the Greta Seam, Sydney Basin. *Australian Petrol. Explor. Assoc. J.*, 34(1), 241-255.

NEWMAN, J. 1997A. VRF™: Combined vitrinite reflectance and fluorescence. *Coal Rese. Conference*, Wellington, New Zealand.

NEWMAN, J. 1997b. New approaches to detection and correction of suppressed vitrinite reflectance. *APPEA Journal*, 524-535.

PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. 1993. *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.* Prentice Hall, Englewood Cliffs, 363p.

PICKEL, W.; WILKINS, R.W.T.; BUCKINGHAM, C.P.; FAIZ, M.; KURUSINGAL, J.; RUSSELL, N. & SHERWOOD, N. 2001 Laser Microscopy – FAMM. In: Gurba, L. (ed.). *Review of New Methodologies and Techniques in Organic Petrology.* ICCP, White Paper Series, 2-10.

SOFER, Z.; REGAN, D.R. & MULLER, D.S. 1993. Sterane isomerization ratios of oils as maturity indicators and their use as an exploration tool, Neuquen basin, Argentina. *Congreso Geológico Argentino*, 7; *Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, 2. Actas, 1:407-411.

WILKINS, R.W.T.; WILMSHURST, J.R.; HLADKY, G.; ELLACOTT, M.V. & BUCKINGHAM, C.P. 1995 Should fluorescence alteration replace vitrinite reflectance as a major tool for the thermal maturity determination in oil exploration? *Org. Geochem*, 22, 191-209.

Tabela 1. Sumário dos parâmetros de maturação obtidos.

Parâmetros de maturação	Resultados	Observações
Refletância de vitrinita medida (Rr)%	0.29-0.31	
VRE (parâmetros de fluorescência- λmax)	0.27-0.32	
VRF %	0.45	
FAMM	0.53	
Tmax da pirólise *Rock-Eval*	445 °C 450°C	Impreciso devido à influência da *fácies* orgânica (Tipo I)
Homopanos C_{31}-C_{35} *S/(S+R)*	0.19-0.27	VRE<<<0.6%Ro
ββ hopanos	presentes	VRE < 0.4%
VRE (C_{29} ααα *S/R*)	0.39- 0.42	

CONTAMINAÇÃO DE AMOSTRAS DE POÇOS POR FLUIDO DE PERFURAÇÃO E SEU EFEITO SOBRE AS ANÁLISES GEOQUÍMICAS

Cerqueira, J.R.[1]

[1]Petrobras, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello. cerqueira@cenpes.petrobras.com.br

ABSTRACT

New drilling mud components are being used in the past few years aiming better well drilling results. Most of these products are liquids composed by organic components and they can contaminate the geochemical samples that have to be completely cleaned before the analyses. Cleaning is difficult if samples are rock and is impossible if petroleum. Sometimes contamination residue remain in the rock samples and the results of total organic carbon and rock-eval pyrolysis became so difficult to be interpreted. Interpretation of oil show analyses can be impossible when samples are contaminated with these products. Implications of the contamination by mud components on the geochemical analyses results will be discussed.

INTRODUÇÃO

Com o objetivo de se obter melhores resultados quanto às pefurações de poços de petróleo, novos aditivos vêm sendo utilizados nos fluidos de perfuração nos últimos anos. A maioria desses produtos é constituída por compostos orgânicos e eles podem contaminar as amostras geoquímicas dos poços, as quais precisam ser completamente limpas antes das análises. A limpeza dessas amostras é muito difícil de ser realizada, e muitas vezes se torna impossível se os aditivos são produtos de petróleo. Os resíduos da contaminação muitas vezes permanecem nas partículas e os resultados das análises de carbono orgânico total e de pirólise se tornam muito difíceis ou impossíveis de serem interpretados (Figura 1). As interpretações das análises de petróleo ou dos indícios de óleo presentes nas amostras são impossíveis quando elas se encontram contaminadas por esses produtos.

Com o objetivo de se investigar o comportamento de alguns dos aditivos mais comumente utilizados nos fluidos de perfuração quando submetidos à análises de carbono orgânico total e pirólise, analisou-se pó de sílica contaminado com esses produtos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 constam os resultados dos teores de carbono orgânico total e os picos S1, S2, S3, índices de hidrogênio e oxigênio e Tmax de duas amostras de pó de sílica contaminadas com Polifoan e Carboxil Metil Celulose. Esses resultados são muito semelhantes aos obtidos de folhelhos contendo matéria orgânica, o que indica que quando as amostras estão contaminadas com esses produtos, os teores dos contaminantes podem ser acrescidos aos resultados, dificultando as interpretações quanto a potencialidade das rochas geradoras de hidrocarbonetos.

Amostras de petróleo contaminadas por aditivos de fluido de perfuração foram submetidas às análises geoquímicas e os resultados também se tornaram de difícil interpretação. Na figura 3 pode se verificar que os resultados de cromatografia gasosa de duas amostras de óleo contaminadas por *n*-parafina C_{15} e "drill" X, não possibilita qualquer avaliação do petróleo analisado.

CONCLUSÕES

Os resultados das análises geoquímicas devem ser cuidadosamente interpretados quando os poços são perfurados com lama contendo aditivos orgânicos. Para uma avaliação segura, são indispensáveis as informações sobre a composição do fluido de perfuração utilizado nos poços.

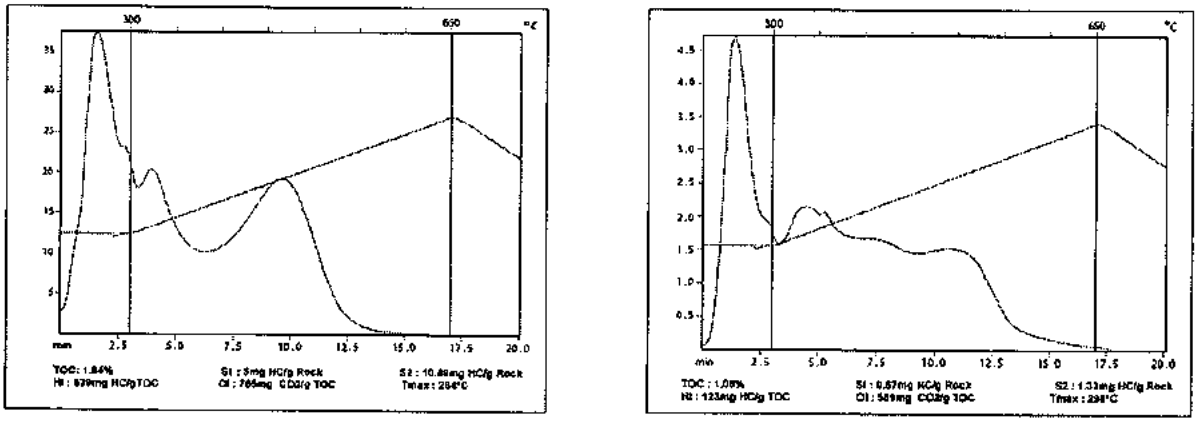
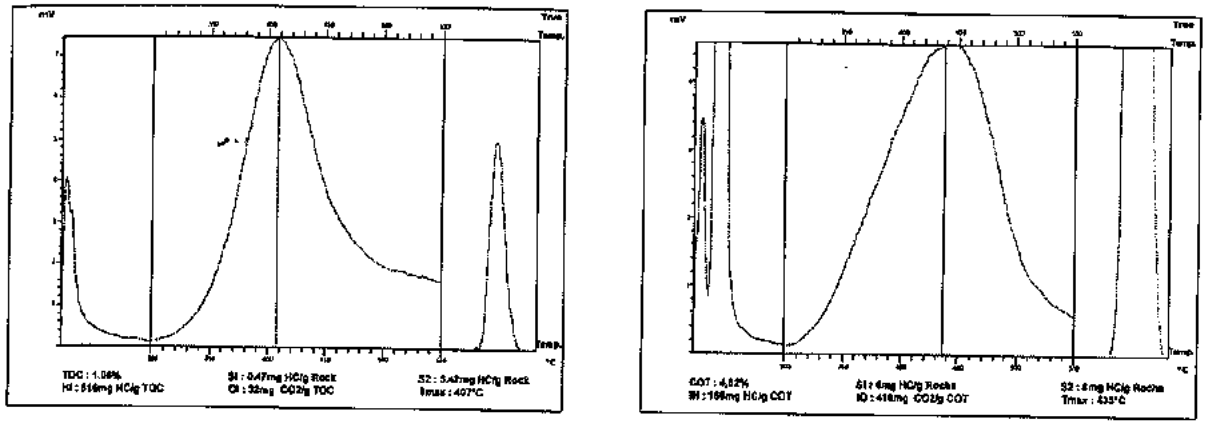


Figura 1. Resultados de análises de carbono orgânico total e pirólise rock-eval de amostras de calha contaminadas



POLIFOAN CARBOXIL METIL CELULOSE

Figura 2. Resultados de análises de carbono orgânico total e de pirólise rock-eval de pó de sílica contaminado com aditivos de fluido de perfuração

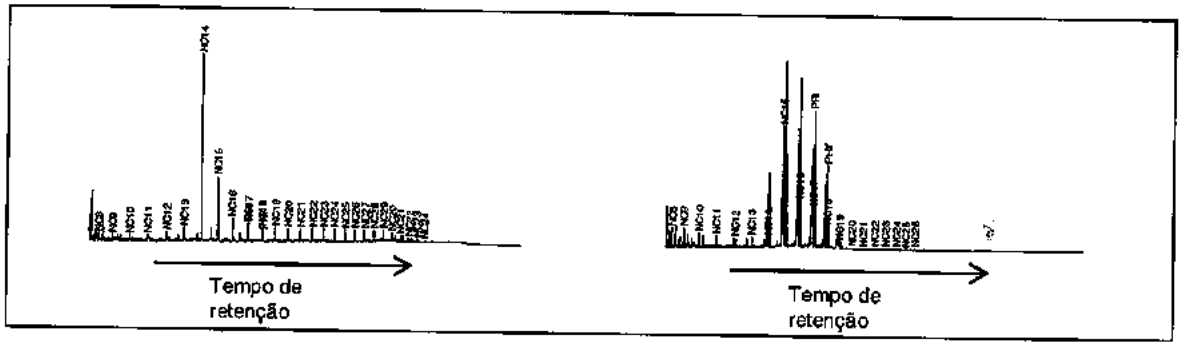


Figura 3. Cromatogramas de amostras de petróleo contaminadas com aditivos de fluido de perfuração

GEOQUÍMICA ORGÂNICA APLICADA A RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO. A IDENTIFICAÇÃO DE HETEROGENEIDADE COMPOSICIONAL

Rangel, M.D.[1] & Trindade, L.A.F.[1]

[1]Petrobras - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello.
Rio de Janeiro-RJ. mduncan@cenpes.petrobras.com.br

ABSTRACT

Incomplete or ambiguous knowledge about communication is an important area of uncertainty in reservoir simulation. This paper describes how deterministic information about reservoir compartimentalization can be derived from the study of variation in reservoir fluid composition.

This study applies organic geochemistry to characterize the petroleum composition variation from seven crude oils samples from appraisal wells located at Fazenda São Rafael, Espírito Santo basin, in order to provide information upon reservoir compartimentalization, besides the bulk parameters, maturity, source rock, biodegradation, and other secondary alteration process, and the direction of reservoir filling.

INTRODUÇÃO

A geoquímica orgânica de reservatório será aplicada como ferramenta à caracterização de reservatórios de petróleo que produzem óleo a partir de sete poços do Campo de Fazenda São Rafael, situados na Plataforma de Regência na Bacia do Espírito Santo. Estes reservatórios de petróleo geralmente contêm petróleo, água e algumas vezes colunas de gás com heterogeneidades composicionais que podem ser interpretadas de maneira muito útil à geologia. Durante a exploração os estudos da geoquímica de reservatórios direcionam os futuros poços, ao indicar a direção de preenchimento do reservatório e, durante a produção pode-se determinar variações na composição dos petróleos ao longo do

tempo de produção. A cromatografia gasosa será a principal técnica analítica a ser empregada na caracterização da variabilidade de composição das amostras investigadas.

RELATO DO TRABALHO

Através da cromatografia gasosa é possível separar uma mistura de compostos orgânicos. Os resultados são apresentados sob a forma de gráfico (cromatograma) onde é possível observar a distribuição dos compostos orgânicos presentes. No eixo das ordenadas é registrada a abundância relativa de cada composto, e no das abscissas é representado o tempo. Ambos os eixos estão em escala linear e com valores crescentes (Figura 1.1).

O cromatógrafo a gás empregado foi um Hewlett-Packard, modelo HP 6890, equipado com FID (*Flame Ionization Detector*), injetor *on-column* e coluna capilar de dimetilsiloxane J&w DB1 de 30m de comprimento e 0,25mm de diâmetro. A programação de temperatura empregada visa otimizar principalmente a identificação das parafinas normais. A análise é feita na fração total da amostra de óleo cru.

A partir dos cromatogramas gasosos, Kaufman & Ahmed (1990) desenvolveram um método sensível para reconhecer diferenças no cromatograma gasoso da fração leve do petróleo. Neste método são numerados os picos (compostos orgânicos) entre as parafinas normais, que representam compostos naftênicos (cicloalcanos), parafinas ramificadas, e aromáticos. Em seguida são calculadas as razões entre as alturas, ou áreas, de picos adjacentes situados entre duas parafinas normais sucessivas. Normalmente são empregados compostos na faixa entre nC_8 e nC_{20}, ou seja, entre parafina normal com oito e vinte átomos de carbono. Geralmente doze razões já são suficientes para caracterizar diferença composicional. Para plena utilização desta técnica alguns cuidados se fazem necessários. Primeiramente, dispensar cuidados extremos na coleta, acondicionamento, e preservação das amostras; o tempo entre coleta e análise das amostras deve ser o menor possível; e a corrida cromatográfica deve ser executada em um mesmo aparelho, com algumas amostras de controle inseridas entre as que serão analisadas, com a mesma programação de temperatura. Estes procedimentos foram estabelecidos para evitar que variações analíticas fossem incorporadas às amostras

As sete amostras são provenientes de reservatórios produtores em sete poços amostrados. Estes reservatórios podem estar comunicados, ou não. Quanto mais semelhantes os cromatogramas gasosos, maior a possibilidade de comunicação entre eles.

Em todas as amostras foram identificados os mesmos vinte e quatro picos, representando doze razões, numeradas seqüencialmente, entre nC_9 e nC_{28}. Com estas mesmas razões foi feita análise estatística de agrupamento empregando o programa *Datadesk* 6.1 procurando identificar "famílias" intrinsicamente relacionadas. Quanto maior a semelhança entre os grupos (indicado pelo menor comprimento dos segmentos ao longo do eixo das abscissas), maior a possibilidade dos reservatórios representados estarem em comunicação. Diversamente, quanto menos semelhantes os grupos, maior a possibilidade dos reservatórios estarem desconectados.

Foi feita a análise de agrupamento com todas as amostras em conjunto visando identificar possível comunicação entre seus reservatórios. Duas delas se distinguem entre si e entre as demais: 1-IP-4 e 1-FSR-2 (Figura 1.2). Esta distinção significa que deve existir barreira ao fluxo de fluido, tanto entre esses poços, quanto em relação aos demais. Outra maneira de visualizar esta variação composicional é através do diagrama de estrela da figura 1.3. A maior sobreposição entre as curvas indica maior possibilidade de comunicação entre os reservatórios representados.

CONCLUSÕES

Com o emprego de cromatografia gasosa foi possível determinar a existência de variação na composição de amostras de óleo provenientes de sete poços produtores no Campo de Fazenda São Rafael. Esta diversidade permitiu estabelecer que os reservatórios produtores nos poços 1-IP-4-ES e 1-FSR-2-ES não se comunicam entre si, nem com os demais reservatórios. A grande semelhança composicional entre as demais amostras sugere ausência de barreira ao fluxo de fluidos entre os reservatórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KAUFMAN, R.L. & AHMED, A.S. 1990. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoir. Applications in the Gulf of Mexico. *Annual Research Conference*, 9. Proceedings. México, GCSSEPM Foundation, p. 263-282.

RANGEL, M.D. 2003. *Geoquímica de reservatório aplicada aos campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia, Bacias do Espírito Santo - Brasil.* Rio de Janeiro, UFRJ/COPPE. Dissertação de mestrado.

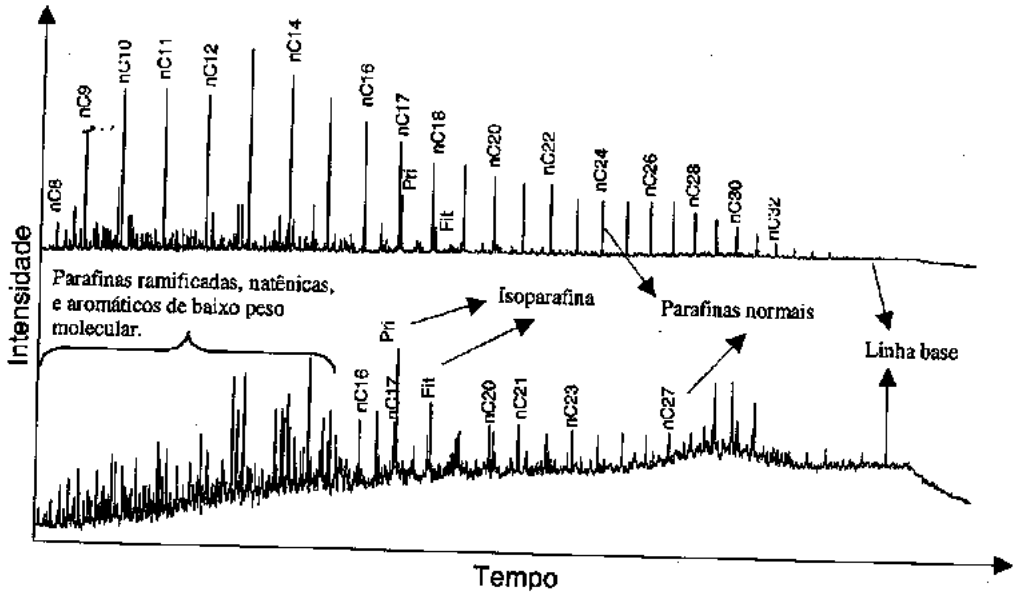


Figura 1.1. Exemplos de cromatogramas gasosos com destaque para alguns elementos característicos.

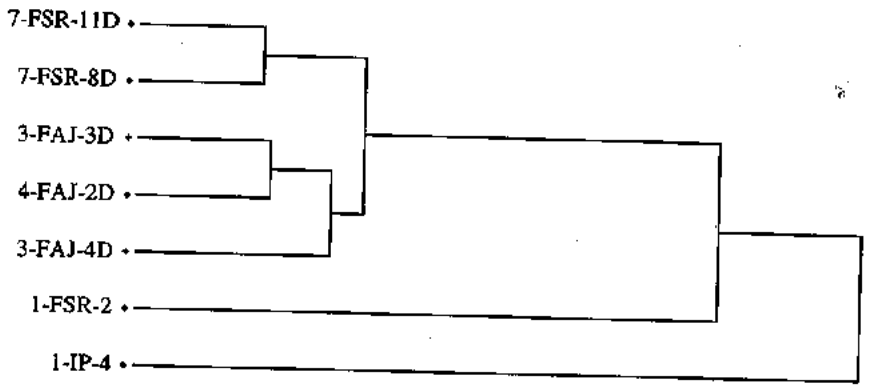


Figura 1.2. Resultado da análise de agrupamento obtido a partir de parâmetros originários da cromatografia gasosa. Distinção entre amostras dos poços 1-IP-4 e 1-FSR-2 indica variação composicional entre as amostras de óleos.

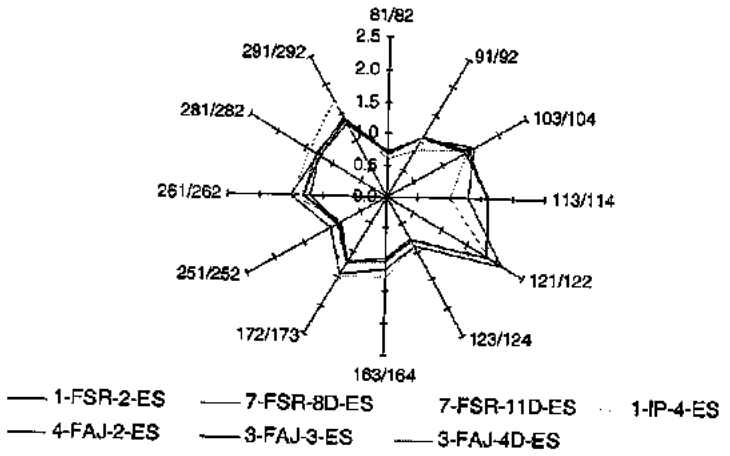


Figura 1.3. Diagrama de estrela: em cada uma das arestas está representada uma razão entre compostos mensurados na cromatografia gasosa. Quanto maior a sobreposição das curvas, maior a semelhança entre as amostras investigadas.

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção V
Geoquímica Isotópica

USO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DO CARBONO COMO INDICADORES DE MUDANÇA DE VEGETAÇÃO, NO NORTE DA AMAZÔNIA BRASILEIRA, ESTADO DE RORAIMA

Desjardins, T.[1]

[1]Convênio IRD/CNPq/UFRA. Depto. de Ciência do Solo (UFRA). desjardi@ufra.edu.br

ABSTRACT

We investigated the variation of stable ($\delta^{13}C$) soil carbon isotopes in relation to depth in seven soil profiles along a north-south transect in the Roraima state. The $d^{13}C$ of bulk organic matter in both profiles from savanna sites, typical of C4 plants in the surface layers, decreased sharply with soil depth. This trend, with values as low as -26 ‰ under 2 m depth, suggested major past changes in the vegetation composition during the Holocene, with the presence of a more woody savanna or even a forest. In most of the forest profiles the enrichment was less than 3.0 ‰ between surface layers and deeper soil, suggesting that C-3 plants have remained the dominant vegetation cover. On the other hand, in two forest soil profiles, the $\delta^{13}C$ enrichment in the first meter was greater than 3.0 ‰ indicating the influence of past C-4 vegetation or a mixture of C-3/C-4 vegetation (woody savanna), during part of the Holocene.

INTRODUÇÃO

A reconstrução das mudanças de vegetação no passado e as suas relações com as mudanças climáticas são importantes para entender a resposta desses ecossistemas a futuras mudanças do clima. A utilização dos isótopos estáveis do carbono como traçadores de processos paleoambientais é um dos métodos usados para estudar mudanças climáticas ocorridas no passado na Amazônia (Desjardins *et al.*, 1996; Pessenda *et al.*, 2001). A composição isotópica ($\delta^{13}C$) da matéria orgânica do solo registra informações sobre a presença de plantas de ciclo fotossintético C3 (todas as árvores) ou C4 (a maior parte das gramíneas tropicais). Os valores de $\delta^{13}C$ das plantas C3 variam de -32 a -20 ‰, com uma média de -27 ‰, enquanto os valores de $\delta^{13}C$ das plantas C4 variam de -17 a -9 ‰ com uma média de -13 ‰ (Pessenda *et al.*, 1996). Nesse trabalho, apresentamos dados de carbono total e de $\delta^{13}C$ de 7 perfis de solo coletados ao longo de um transecto norte sul no Estado de Roraima, passando da savana para a floresta. O objetivo é de fornecer, através das medidas de abundância natural do carbono 13, evidências geoquímicas da evolução das coberturas vegetais durante o fim do Pleistoceno e o Holoceno nessa parte setentrional da Amazônia.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo localiza-se na parte setentrional da bacia amazônica. Sete situações foram selecionadas, ao longo de um transecto de orientação norte-sul (tabela 1). A parte norte do transecto se localiza na região das savanas, com precipitações médias anuais de 1500 mm, ocorrendo principalmente entre abril e setembro. A maior parte do transecto é coberta por floresta, e as precipitações médias anuais aumentam do norte ao sul, atingindo valores superiores a 2000 mm, ocorrendo principalmente entre fevereiro e julho. Na parte norte do transecto os solos desenvolvem-se sobre sedimentos continentais do Cenozóico, e na parte sul sobre as rochas cristalinas do escudo guianense. As amostras foram coletadas com um trado entre 0 e 400 cm de profundidade, secas ao ar e peneiradas a 2mm. O conteúdo de carbono orgânico total dos solos foi determinado por via seca, usando um autoanalisador NA 1500 Fisons. A relação $^{13}C/^{12}C$ do carbono do solo foi determinada usando um espectrômetro de massa Fisons SIRA10. A abundância natural do carbono foi expressa em unidades d.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de carbono mostram perfis típicos de teores diminuindo com a profundidade (Figura 1). Os solos arenosos de savana apresentam na superfície (0-10 cm) teores de carbono baixos, entre 3 e 5 $mg.g^{-1}$, diminuindo gradativamente com a profundidade. Os solos sob floresta, mais argilosos, apresentam na superfície teores bem mais elevados, variando de 8 a 18 $mg.g^{-1}$. A diminuição com a profundidade é muito forte nos primeiros 50 cm dos perfis. A partir de 2 m de profundidade, os teores medidos nos solos de floresta e de savana são parecidos.

Na superfície, observa-se uma diferença significativa dos valores de $\delta^{13}C$ entre os solos de savana e de floresta (Figura 2). Esse resultado se deve à presença na savana de plantas principalmente C4, mais enriquecidas em ^{13}C que as plantas em C3 da floresta. Até 50 cm de profundidade, os perfis de savana apresentam valores típicos de plantas C4. A partir dessa profundidade observa-se um decréscimo acentuado dos valores de $\delta^{13}C$, até chegar, abaixo de 2 m , a valores inferiores a –24 ‰, típicas de plantas C3. Esses dados evidenciam a existência no passado de uma vegetação arbórea, como já foi observado em Roraima e em outras regiões da Amazônia por Desjardins *et al.* (1996), Pessenda *et al.* (2001) e Sanaiotti *et al.* (2002). Datações realizadas em outros solos na Amazônia indicam que a matéria orgânica do horizonte de profundidade (2m) tem uma idade aproximada de 10000-12000 anos, correspondendo ao fim do Pleistoceno.

A maioria dos solos de floresta apresentam perfis de $\delta^{13}C$ típicos de uma vegetação florestal dominada por plantas C3, com um aumento dos valores de $\delta^{13}C$ inferior a 3 unidades d. Entretanto,

USO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DO CARBONO COMO INDICADORES DE MUDANÇA DE VEGETAÇÃO, NO NORTE DA AMAZÔNIA BRASILEIRA, ESTADO DE RORAIMA

Desjardins, T.[1]

[1]Convênio IRD/CNPq/UFRA. Depto. de Ciência do Solo (UFRA). desjardi@ufra.edu.br

ABSTRACT

We investigated the variation of stable ($\delta^{13}C$) soil carbon isotopes in relation to depth in seven soil profiles along a north-south transect in the Roraima state. The $d^{13}C$ of bulk organic matter in both profiles from savanna sites, typical of C4 plants in the surface layers, decreased sharply with soil depth. This trend, with values as low as -26 ‰ under 2 m depth, suggested major past changes in the vegetation composition during the Holocene, with the presence of a more woody savanna or even a forest. In most of the forest profiles the enrichment was less than 3.0 ‰ between surface layers and deeper soil, suggesting that C-3 plants have remained the dominant vegetation cover. On the other hand, in two forest soil profiles, the $\delta^{13}C$ enrichment in the first meter was greater than 3.0 ‰ indicating the influence of past C-4 vegetation or a mixture of C-3/C-4 vegetation (woody savanna), during part of the Holocene.

INTRODUÇÃO

A reconstrução das mudanças de vegetação no passado e as suas relações com as mudanças climáticas são importantes para entender a resposta desses ecossistemas a futuras mudanças do clima. A utilização dos isótopos estáveis do carbono como traçadores de processos paleoambientais é um dos métodos usados para estudar mudanças climáticas ocorridas no passado na Amazônia (Desjardins *et al.*, 1996; Pessenda *et al.*, 2001). A composição isotópica ($\delta^{13}C$) da matéria orgânica do solo registra informações sobre a presença de plantas de ciclo fotossintético C3 (todas as árvores) ou C4 (a maior parte das gramíneas tropicais). Os valores de $\delta^{13}C$ das plantas C3 variam de -32 a -20 ‰, com uma média de -27 ‰, enquanto os valores de $\delta^{13}C$ das plantas C4 variam de -17 a -9 ‰ com uma média de -13 ‰ (Pessenda *et al.*, 1996). Nesse trabalho, apresentamos dados de carbono total e de $\delta^{13}C$ de 7 perfis de solo coletados ao longo de um transecto norte sul no Estado de Roraima, passando da savana para a floresta. O objetivo é de fornecer, através das medidas de abundância natural do carbono 13, evidências geoquímicas da evolução das coberturas vegetais durante o fim do Pleistoceno e o Holoceno nessa parte setentrional da Amazônia.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo localiza-se na parte setentrional da bacia amazônica. Sete situações foram selecionadas, ao longo de um transecto de orientação norte-sul (tabela 1). A parte norte do transecto se localiza na região das savanas, com precipitações médias anuais de 1500 mm, ocorrendo principalmente entre abril e setembro. A maior parte do transecto é coberta por floresta, e as precipitações médias anuais aumentam do norte ao sul, atingindo valores superiores a 2000 mm, ocorrendo principalmente entre fevereiro e julho. Na parte norte do transecto os solos desenvolvem-se sobre sedimentos continentais do Cenozóico, e na parte sul sobre as rochas cristalinas do escudo guianense. As amostras foram coletadas com um trado entre 0 e 400 cm de profundidade, secas ao ar e peneiradas a 2mm. O conteúdo de carbono orgânico total dos solos foi determinado por via seca, usando um autoanalisador NA 1500 Fisons. A relação $^{13}C/^{12}C$ do carbono do solo foi determinada usando um espectrômetro de massa Fisons SIRA10. A abundância natural do carbono foi expressa em unidades d.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de carbono mostram perfis típicos de teores diminuindo com a profundidade (Figura 1). Os solos arenosos de savana apresentam na superfície (0-10 cm) teores de carbono baixos, entre 3 e 5 $mg.g^{-1}$, diminuindo gradativamente com a profundidade. Os solos sob floresta, mais argilosos, apresentam na superfície teores bem mais elevados, variando de 8 a 18 $mg.g^{-1}$. A diminuição com a profundidade é muito forte nos primeiros 50 cm dos perfis. A partir de 2 m de profundidade, os teores medidos nos solos de floresta e de savana são parecidos.

Na superfície, observa-se uma diferença significativa dos valores de $\delta^{13}C$ entre os solos de savana e de floresta (Figura 2). Esse resultado se deve à presença na savana de plantas principalmente C4, mais enriquecidas em ^{13}C que as plantas em C3 da floresta. Até 50 cm de profundidade, os perfis de savana apresentam valores típicos de plantas C4. A partir dessa profundidade observa-se um decréscimo acentuado dos valores de $\delta^{13}C$, até chegar, abaixo de 2 m , a valores inferiores a –24 ‰, típicas de plantas C3. Esses dados evidenciam a existência no passado de uma vegetação arbórea, como já foi observado em Roraima e em outras regiões da Amazônia por Desjardins *et al.* (1996), Pessenda *et al.* (2001) e Sanaiotti *et al.* (2002). Datações realizadas em outros solos na Amazônia indicam que a matéria orgânica do horizonte de profundidade (2m) tem uma idade aproximada de 10000-12000 anos, correspondendo ao fim do Pleistoceno.

A maioria dos solos de floresta apresentam perfis de $\delta^{13}C$ típicos de uma vegetação florestal dominada por plantas C3, com um aumento dos valores de $\delta^{13}C$ inferior a 3 unidades d. Entretanto,

os perfis D e E mostram um aumento superior a 3 unidades d no primeiro metro, indicando a influência no passado de uma vegetação dominada por plantas C4. A fase climática mais seca permitindo o desenvolvimento de uma savana (mais ou menos arbórea) deve ter acontecido entre 6000 e 5000 anos B.P. (Desjardins *et al.*, 1996; Pessenda *et al.*,2001).

CONCLUSÕES

Esse estudo evidencia mudanças de vegetação durante a Pleistoceno e o Holoceno no Estado do Roraima. Na parte atualmente coberta por savana, os valores de $\delta^{13}C$ medidos nos horizontes de profundidade mostram claramente a presença no passado de uma vegetação florestal dominada por plantas C3. Na parte sul do Estado, coberta atualmente por floresta, alguns solos mostram entre 40 e 130 cm de profundidade valores de δ13C indicando a presença de matéria orgânica provindo de plantas em C4, típicas de savanas. Esses dados confirmam as flutuações dos limites entre floresta e savana, resultando das mudanças climáticas ocorridas durante os últimos milhares de anos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DESJARDINS, T.; CARNEIRO FILHO, A.; MARIOTTI, A.; CHAUVEL, A. & GIRARDIN, C. (1996) Changes of the forest-savanna boundary in Brazilian Amazonia during the Holocene revealed by stable isotopes ratios of soil organic carbon. *Oecologia*, 108: 749-756.

PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.; MELFI, A.J.; TELLES, E.C.C.; BOULET, R. VALENCIA, E.P.E. & TOMAZELLO, M. 1996. The use of carbon isotopes (^{13}C, ^{14}C) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. *Radiocarbon*, 38 (2): 191-201.

PESSENDA, L.C.R.; BOULET, R.; ARAVENA, R.; ROSOLEN, V.; GOUVEIA, S.E.M.; RIBEIRO, A.S. & LAMOTTE, M. 2001. Origin and dynamics of soil organic matter and vegetation changes during the Holocene in a forest-savanna transition zone, Brazilian Amazon region. *The Holocene*, 11 (2): 250-254.

SANAIOTTI, T.M.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA R.L., TRUMBORE S.E. & CAMARGO P.B. 2002. Past vegetation changes in Amazon savannas by using carbon isotopes of soil organic matter. *Biotropica*, 34 (1): 2-16.

Tabela 1.Coordenadas geográficas dos perfis de solos estudados.

Ponto	Vegetação	Latitude	Longitude
A	Savana	3° 52' 13" N	59° 39' 21" W
B	Savana	3° 16' 14" N	60° 00' 47" W
C	Floresta	2° 36' 05" N	60° 43' 29" W
D	Floresta	2° 02' 23" N	60° 39' 30" W
E	Floresta	0° 59' 50" N	60° 25' 06" W
F	Floresta	0° 08' 28" N	60° 33' 40" W
G	Floresta	1° 18' 49" S	60° 23' 18" W

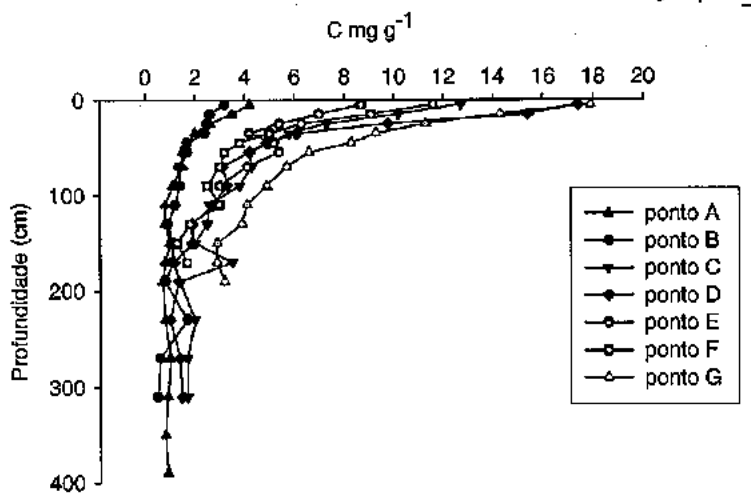


Figura 1. Perfis dos teores de carbono orgânico total nos solos do transecto.

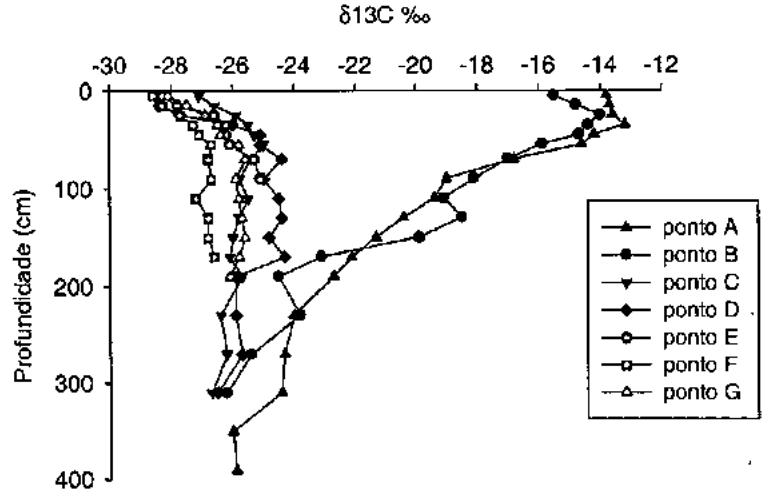


Figura 2. Perfis de δ13C nos solos do transecto.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE Sr E Nd DOS PLÚTONS DE CONCEIÇÃO DAS CREOULAS, BOQUEIRÃO E MURICI, TERRENO ALTO PAJEÚ, PERNAMBUCO NE DO BRASIL

Brasilino, R.G.[1]; Sial, A.N.[1]; Weinberg, R.F.[2]; Ferreira, V.P.[1] & Pimentel, M.M.[3]

[1] PPGEO/NEG-LABISE/UFPE. Recife-PE. rbrasilino@yahoo.com.br; ans@npd.ufpe.br; [2]Monash University, Clayton. Australia. weinberg@mail.earth.monash.edu.au; [3]Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. Brasília-DF. marcio@unb.br

ABSTRACT

Rb-Sr and Sm-Nd radiogenic isotope has been widely used as a reliable tool for composition, protholiths nature and petrogenetic process estimates of granitc magmas. This work describes the Rb-Sr and Sm-Nd isotopic data from three magmatic epidote bearing high K calc-alkalic granitoids from the Alto Pajeú terrene, NE Brazil: Conceição das Creoulas, Murici and Boqueirão, which are petrographically and chemically very similar to each other.

INTRODUÇÃO

Magmatismo granítico é uma das principais feições relacionadas ao ciclo Brasiliano na Província Borborema. Dentre os granitóides Brasilianos, observa-se um grupo cálcio-alcalino de alto potássio, do qual os plútons de Conceição das Creoulas, Boqueirão e Murici, no centro-oeste de Pernambuco, fazem parte.

Estes plútons estão situados na porção SW do Terreno Alto Pajeú próximo ao limite com o Terreno Cahoeirinha-Salgueiro, no Domínio da Zona Transversal Província Borborema. Intrudidos em gnaisses e xistos de idade Mesoproterozóica, são petrograficamente e quimicamente similares, são porfiríticos grossos, exibem camadas ricas em máficos mais megacristais paralelas à foliação regional, schlierens e encraves dioríticos. De modo geral mostram baixa susceptibilidade magnética (< 0,4 x 10^{-3} SI), embora o stock de Murici tenha valores de 1-2 x 10^{-3} SI, indicando fO_2 um pouco mais alta durante a cristalização.

Modalmente, são classificados como granodioritos a monzogranitos. Os megacristais de feldspato potássio (< 8cm) estão distribuídos de forma heterogênea numa matriz de textura média a grossa constituída de quartzo, microclina pertítica, plagioclásio (albita-andesina) como minerais essenciais, além de biotita hornblenda (ferro-edenita, ferro-pargasita a ferro-tschermaquita), epidoto magmático, titanita, zircão, allanita e minerais de óxido de ferro (especialmente no Murici) como minerais acessórios.

GEOQUÍMICA

A química de elementos maiores é caracterizada por teores de sílica entre 65 - 75%, K_2O+Na_2O em torno de 6,5%, MgO (0,91-1,8%) e CaO (2,4-3,5%). Estas rochas mostram afinidades com a série cálcio-alcalina de alto potássio e são de natureza metaluminosa a peraluminosa, com pequenas quantidades de coríndon normativo na maioria das amostras

As rochas dos plúton de Conceição das Creoulas e Murici são enriquecidas em Ba (713-1474 ppm), apresentam moderados valores de Sr (420-561 ppm) e Rb (94-198 ppm). O plúton de Boqueirão é levemente mais enriquecido em Ba (1074 - 1737 ppm), Sr (578 - 1298 ppm) e mais baixos valores de Rb (87-147ppm). As rochas estudadas apresentam valores intermediários de Zr (189-345 ppm), Y (7-35 ppm) e Th (15-59 ppm) e uma grande variação no conteúdo de Nb (14-208 ppm).

Em diagramas de elementos incompatíveis (aranhagramas) normalizados em relação ao ORG, observa-se um certo enriquecimento em elementos LILE com anomalias positivas de Rb, Th e Ce e anomalias negativas de Ba, Nb e Y que podem refletir fracionamento de apatita e feldspato potássico .

Os padrões de ETR normalizados em relação ao condrito mostram abundância de ETR ($\sum$ETR 119-247ppm) para estes. São enriquecidos em ETRL em relação aos ETRP indicando fracionamento significativo de ETRL/ETRP. As discretas anomalias negativas de Eu indicam que os feldspatos foram pouco fracionados durante o processo de evolução do magma, ou a fO_2 foi de média a alta durante a cristalização, o que provavelmente restringe a incorporação do Eu na estrutura do feldspato.

Os dados isotópicos de Rb-Sr para as rochas do batólito de Conceição das Creoulas (Figura 1) indicam uma idade de 638 ± 26 Ma e uma razão inicial Sr^{87}/Sr^{86} = 0,7093.

Estudos isotópicos de Sm-Nd indicam uma idade de 1,28-1,47 Ga (t_{DM}) para a fonte, com valores de εNd variando -2 a -4.6 para t = 0.638Ga (Figura 2).

Rochas de derivação mantélica apresentam valores de εNd positivos ou próximos de zero. Valores negativos também podem ser obtidos, através da incorporação de crosta por evento subduccional prévio causando metassomatismo do manto. Na Província Borborema é freqüente a presença de rochas dioríticas com pouca contaminação crustal, com valores de εNd negativo, sugerindo a presença de um manto anômalo (Sial *et al.*, 1989; Ferreira *et al.*, 1991, 1993; Jardim de Sá, 1994; Neves e Mariano, 1997; Mariano *et al.*, 2001).

As idades modelos T_{DM} de 1,28-1,47 Ga (tabela 1) sugerem uma idade ligada ao evento acrescionário/extensional do final do

Mesoproterozóico (0,9 a 1,1 Ga), com rifteamento da crosta e geração de magmas basálticos. Outra possibilidade é que estas idades-modelo representariam simplesmente uma idade mista com restrita contribuição da crosta Transamazônica.

CONCLUSÕES

A assinatura geoquímica dessas rochas é marcada pelas altas razões LILE/HFSE. O enriquecimento em ETRL, com um moderado ou forte fracionamento no padrão ETR, associado aos dados isotópicos (εNd) sugerem que fusão parcial da base da crosta (anfibolítica ou basáltica) incorporada durante um evento prévio, seguido por ascensão e cristalização fracionada, parecem ter sido os processos principais de formação destes plútons.

Essa região de origem parece razoável no contexto de magmatismo associado à orogênese Brasiliana, que foi iniciada pela intrusão de diques máficos e um metamorfismo termal associado a dobramentos, indicativo de ambiente tectônico em que a placa basáltica foi regionalmente aquecida na crosta inferior, com subseqüente deformação e intrusões volumosas de magmas félsicos incluindo os cálcio-alcalinos de alto potássio, e dentre eles os plútons de Conceição das Creoulas, Boqueirão, Murici.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERREIRA, V.P.; SIAL, A.N. & WHITNEY, J.A. 1991. Magmatic evolution of Late Proterozoic ultrapotassic syenites in Northeastern Brazil and metasomatic mantle source: *Transac. R. Soc. Edinburgh.*, 83: 489.

FERREIRA, V.P.; SIAL, A.N.; CRUZ, M. & JERONIMO, M. 1994. Mantle-derived mica-pyroxenite inclusions in Late Proterozoic Ultrapotassic syenitic magmas, NE Brazil. *International Symposium Physics and Chemistry of the Upper Mantle.* São Paulo. 3-4.

FERREIRA, V.P.; SIAL, A.N. & JARDIM DE SÁ, E.F. 1998. Geochemical and isotopic signatures of Proterozoic granitoids in terranes of the Borborema structural province, northeastern Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.*, 11(5): 439-455. (Special issue devoted to the ISGAM).

JARDIM DE SÁ, E.F. 1994. *A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na cadeia Brasiliana/Pan-africana*. Brasília, UNB/Instituto de Geociências, 804p.Tese de doutorado.

NEVES, S.P. & MARIANO, G. 1997. High-K calc-alkalic plutons in northeast Brazil: origin of the biotite diorite/quartz monzonite to granite association and implications for the evolution of the Borborema Province. *Intern Geol. Rev.* 39(7): 621-638.

MARIANO, G.; NEVES, S.P.; SILVA FILHO, A.F. & GUIMARÃES, I.P. 2001. Diorites of the high-calc-alkalic association: Geochemistry and Sm-Nd data and implications for the evolution of the Borborema Province, Northeast Brazil. *Intern. Geol. Review.* 43: 921-929.

SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P.; WHITNEY, J.A.; SASAKI, A.; LONG, L.E. & WENNER, D.B. 1989. LILE, ^{18}O and ^{34}S-enriched mantle beneath Northeast Brazil evidences from shoshonitic to ultrapotassic plutonic rocks. *International Geology Congress*, 28. Extended abstract. Washington, D.C., 3: 106-107.

Tabela 1. Análises isotópicas de Sm-Nd para os plútons estudados.

Amostra	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$\varepsilon Nd^{(0)}$	$\varepsilon Nd^{(t)}$	TDM(Ga)
BQ4	0,0970	0,512035	-4,12	-11,76	1,31
PM2	0,1159	0,512085	-4,60	-10,78	1,47
CC-33	0,113	0,512153	-2,64	-9,46	1,34
CC-26	0,105	0,51213	-2,43	-9,29	1,28
CC-16	0,113	0,512159	-2,52	-9,34	1,33
CC-07	0,112	0,512167	-2,28	-9,19	1,31
CC-27	0,11	0,512172	-2,02	-9,09	1,28

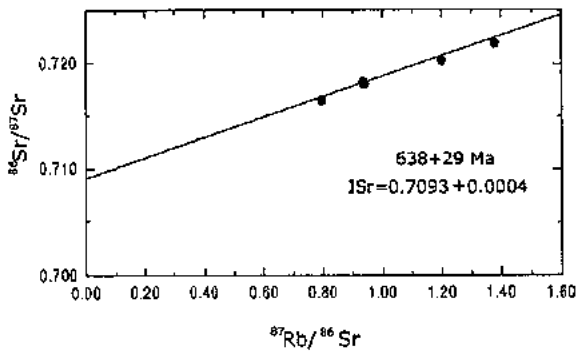


Figura 1. Isocrona de referência das amostras do plúton de Conceição das Creoulas.

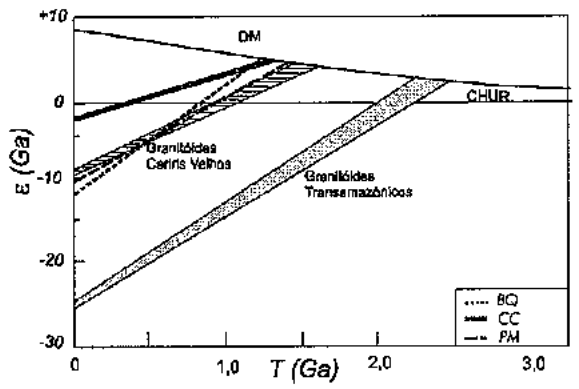


Figura 2. Evolução εNd vs idade modelo (T_{DM}) para as amostras dos plútons de Conceição das Creoulas (CC), Murici (PM) e Boqueirão (BQ). Faixas de valores para os granitóides Cariris Velhos e Transamazônicos, compilados de Ferreira *et al.* (1998).

QUÍMICA MINERAL E IDADES (TH/U)-PB EM MONAZITAS DE ROCHAS PARADERIVADAS DO COMPLEXO DE GRANJA (NOROESTE DA PROVÍNCIA BORBOREMA)

Nogueira Neto, J.A.[1]; Vlach, S.R.F[2]; Fetter, A.H.[3]; Santos, T.J.S.[4]; Veríssimo, C.U.V[1]; Arthaud, M.H.[1] & Lima, M.N.[5]

[1]Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará. nogueira@ufc.br; [2]Departamento de Mineralogia e Geotectônica (IG-USP); [3]Departamento de Petrologia e Matalogenia (IGCE-UNESP); [4]Departamento de Geologia e Recursos Naturais (IGE-UNICAMP); [5]Departamento de Geologia da UFC – Bolsista (PIBIC/UFC)

ABSTRACT

The Granja Complex is a high-grade sequence that makes up the basement of the Médio Coreaú Domain, in the Borborema Province's northwest end. This complex is composed by two lithostratigraphic units, being the first represented by orthogneisses, migmatites, and amphibolites, and the other constituted by granulites (sillimanite-garnet gneisses/khondalites, enderbitic gneisses, and mafic granulites). Analyses in monazites from the sillimanite-garnet gneisses (khondalites), gave information about the crystallochemical distribution of the rare earth elements (REE), Th, Pb, U, Y, and also about the CaTh ETR_{-2} and (Th,U) Si ETR_{-1} P-1 -type substitution components in solid solution, compatible to high-grade metamorphic conditions. The ages obtained in overgrowth rims and in small crystals (<200mm) suggest a crustal uplift of the granulitic unit around 530 Ma.

RESUMO

O Complexo de Granja corresponde a uma seqüência de rochas de alto grau metamórfico, que forma o embasamento do Domínio Médio Coreaú, posicionado ao extremo noroeste da Província Borborema. Dois conjuntos litoestratigráficos compõem esse complexo, um representado por ortognaisses, migmatitos e anfibolitos, e outro, constituído por granulitos (silimanita – granada gnaisses/khondalitos, gnaisses enderbíticos e granulitos máficos). Análises em monazitas contidas nos silimanita-granada-gnaisses (khondalitos), forneceram informações sobre a distribuição cristaloquímica de elementos terras raras (ETR), Th, Pb, U, Y e de componentes de substituição em solução sólida do tipo CaTh ETR_{-2} e (Th,U) Si ETR_{-1} P_{-1} compatíveis a condições elevadas de metamorfismo. As idades obtidas nas bordas de sobre-crescimento e cristais menores (<200mm) sugerem soerguimento crustal do conjunto granulítico ao redor de 530 Ma.

INTRODUÇÃO

A aplicação de microssonda eletrônica na análise química de monazitas, além de permitir o estabelecimento da distribuição dos principais elementos formadores e seus respectivos sítios cristalográficos, propicia também a datação química por meio da quantificação das concentrações de Th, U e Pb. Tal técnica tem mostrado ser de grande valia em estudos geocronológicos voltados à evolução de cinturões metamórficos. A resolução espacial associada aos baixos custos, e a relativa rapidez tornam a metodologia atraente, embora a precisão analítica seja significativamente inferior à obtida com as técnicas isotópicas.

As monazitas apresentam temperaturas de fechamento do sistema isotópico no intervalo entre 600-700° C, ensejando não somente a datação de eventos de cristalização magmática ou metamórfica, como também a identificação de registros geocronológicos antigos que porventura tenham sido preservados nas rochas (Susuki *et al.*, 1991; Montel *et al.*, 1996). Nesse sentido, o trabalho em epígrafe, sintetiza resultados obtidos através da sistemática Th/U-Pb em monazitas presentes nos granulitos paraderivados da região de Granja, a NW do Ceará.

ARCABOUÇO GEOLÓGICO

As unidades litoestratigraficas que formam a infra-estrutura definida na região de Granja, NW da Província Borborema, correspondem a gnaisses, migmatitos e granulitos definidos por Nascimento *et al.* (1981) como Complexo de Granja. A seqüência granulítica ao seu turno, pode ser caracterizada em dois distintos conjuntos, considerando a origem de suas associações minerais, como segue: i) "Suíte" paraderivada (khondalitos), constituída pela associação de quartzo(qtz) - mesopertita(kf) - plagioclásio(pl) - granada(gr) - silimanita(sil) - rutilo(ru) -ilmenita(ilm) ± cianita(cia); ii) "Suíte" ortoderivada (enderbitos - granulitos máficos), com dois tipos distintos de associações, iia) plagioclásio(pl) - hiperstênio(opx) - diopsídio(cpx) - quartzo(qtz) – ilmenita(ilm) ± biotita(bi) ± homblenda(hb) ± granada(gr); e iib) plagioclásio(pl) - hiperstênio(opx) -diopsídio(cpx) ± granada(gr) ± hornblenda(hb). Em campo, os litotipos ortoderivados exibem relações intrusivas nos khondalitos, entretanto, por efeito do forte tectonismo, são freqüentes disposições em corpos lenticulares de dimensões variadas, ou em finas bandas intercaladas nas "encaixantes".

METODOLOGIA

As análises em monazitas foram realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do DMG-IGUSP, com o equipamento JEOL-8600S e o sistema de automação NORAN-Voyager, sob condições de 15 kV, 20 nA, 1 mm (imagens BEI-COMPO) e 15 kV, 300 nA, 5m (análises WDS) para a aceleração, corrente e diâmetro do feixe eletrônico, respectivamente. A metodologia empregada nas análises e o tratamento final dos dados, seguem os procedimentos

apresentados por Vlach *et al.* (1999) e Vlach e Nogueira Neto (1999), os quais têm vantagens sobre outros constantes na literatura sobre o assunto, visto que permitem análises completas para cada ponto considerado, acarretando correções mais adequadas de interferências. Os desvios referentes aos procedimentos de contagem e os limites de detecção (2δ) são inferiores a 1 e 4, 4 % p/p e 150, 120 e 80 ppm para Th, U e Pb, respectivamente.

O sistema Th-U-Pb, em equilíbrio secular fechado, exibe alterações nas concentrações de Pb que dependem das quantidades iniciais destes elementos e do tempo decorrido, conforme a fórmula:

Nesta, as concentrações medidas (M) e iniciais (I) dos elementos são dadas em ppm, l_{232}, l_{238} e l_{238} são as constantes de decaimento do ^{232}Th, ^{238}U e ^{235}U em ano^{-1}, respectivamente, e T é o tempo em anos. As medidas de Th, U e Pb em monazitas contemporâneas ou em diferentes áreas de um mesmo cristal, com mesmos teores de Pb_I, permitem calcular: idades isocrônicas Th-Pb e U-Pb independentes quando a dispersão dos teores de Th e U é adequada (1); idades isocrônicas $Th_{(eq)}$-Pb ou $U_{(eq)}$-Pb, se a dispersão de Th ou U é significativa, em que $Th_{(eq)} = Th_M +$ equivalente em Th de U_M e analogamente para $U_{(eq)}$ (2) ou idades pontuais nos casos em que Th e U pouco variam e os teores de Pb_I podem ser considerados irrelevantes (3) (Susuki *et al.*, 1991; Montel *et al.*, 1996; Rhede *et al.*, 1996; Vlach *et al.*, 1999).

QUÍMICA MINERAL E IDADES (TH/U)-PB EM MONAZITAS

As análises em monazitas contidas nos silimanita-granada-gnaisses (khondalitos), forneceram para óxidos como P_2O_5, SiO_2, CaO e Al_2O_3, valores entre 26 – 30%, 0,3-2,0%, 0,60-1,5% e 0-0,23% respectivamente. Relativo aos elementos terras raras (ETR), os principais constituintes, em ordem decrescente de conteúdo, correspondem ao Ce_2O_3, La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3 e Dy_2O_3 (26-33%, 11-16%, 10-12%, 2,5-3,0%, 0,76-1,14%, 0,13-0,36% e 0-0,2%). Os valores obtidos para ThO_2, UO_2 e PbO, registraram variações respectivas de 3,9-15,8%, 0,09-0,4% e 0,11-1,4%.

As monazitas incorporam os elementos terras raras leves (ETRL) preferencialmente, e seguindo o aumento do grau metamórfico, pode ocorrer acréscimo da solução sólida YPO_4. Além desta, substituições do tipo CaTh ETR_{-2} e (Th,U) Si ETR_{-1} P_{-1} também adquirem importância conforme com o metamorfismo progressivo (Franz, G. *et al.*, 1996). No caso específico das análises realizadas, o conjunto está posicionado entre os dois últimos extremos composicionais citados (Figura 1). O padrão de ETR das análises, quando normalizado pelo condrito de Taylor & McLennan (1985), exibe distribuição característica, com enriquecimento nos ETRL e empobrecimento nos ETRP (Figura 2).

As relações entre Th x U x Pb por fórmula estrutural das monazitas estudadas, mostram tendência ao vértice do Th para as leituras com idades neoproterozóicas, em sentido oposto às meso-paleoproterozóicas (Figura 3).

Pertinente às idades Th/U-Pb, cerca de 95 leituras pontuais foram efetuados em 15 monazitas de dimensões variadas, via de regra, os grão menores (>300mm) apresentaram idades neoproterozóicas, enquanto cristais maiores (200mm<) registraram idades meso-paleoproterózoicas com sobre-crescimentos de bordas neoproterozóicas. A imagem da Figura 4, exibe pontos de leituras em um cristal de monazita, cujos valores estão contidos na Tabela 1. A borda do extremo superior do cristal (pontos 10, 13, 16 e 18) fornece idade de 520 ± 48 Ma. As porções mais centrais apresentam variações de idades entre 1.972 Ma a 1.028 Ma. Tais valores (mesoproterozóicos) representam idades híbridas, sem significado geológico para a região.

CONCLUSÕES

Os dados de química mineral das monazitas constituintes dos silimanita-granada-gnaisses, do Complexo de Granja, demonstram comportamento característico quanto à distribuição de ETR, e substituições CaTh ETR_{-2} e (Th,U) Si ETR_{-1} P_{-1} compatíveis a condições de elevado grau metamórfico. Quanto as idades Th/U-Pb, valores meso a paleoproterozóicos nas partes mais centrais dos cristais parecem refletir homogeneização isotópica não completa, gerando idades de mistura. As bordas de sobre-crescimento e cristais menores indicam idades neoproterozóicas ao redor de 530 Ma, podendo representar período de soerguimento crustal do conjunto granulítico.

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos ao CNPq por subsidiar o projeto nº 471319-05, o qual possibilitou a geração do presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MONTEL, J.-M.; FORET, S.; VESCHAMBRE, M.; NICOLLET, C. & PROVOST, A. 1996. Electron microprobe dating of monazite. *Chemic. Geology*, 131:37-53.

NASCIMENTO, D.A.; GAVA, A.; PIRES, J. & TEIXEIRA, W. 1981. Geologia da folha SA.24 - *Fortaleza. Projeto Radambrasil*. Rio de Janeiro, DNPM, 2: 23-212.

RHEDE, D.; WENDT, I. & FORSTER, H.J. 1996. A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb- and Th/Pb-ages of accessory minerals. *Chemic.geology*, 130:247-253.

SUSUKI, K. & ADACHI, M. 1991 Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsunosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon, and xenotime. Geochemical Journal, 25:277-292.

TAYLOR, S.R.; McLENNAN, S.M. 1985. *The Continental Crust: its composition and evolution*. Oxford, Blackwell, 312 p.

VLACH, S.R.F.; GUALDA, G.A.R. & CHIESSI, C.M. 1999 Electron microprobe monazite dating: first results for two granites from Southeastern Brazil. *South American Symp. On Isotope Geology*, 2. Actas. Córdoba: 518-521.

VLACH, S.R.F. & NOGUEIRA NETO, J.A. 1999. Sistemática Th/U-Pb de Datação de Monazita em Microssonda Eletrônica: Estudo de Rochas Metamórficas Policíclicas da Região de Granja, Ce. *Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 5; Congresso Brasileiro de Geoquímica, 7*. Anais. Porto Seguro:374-376.

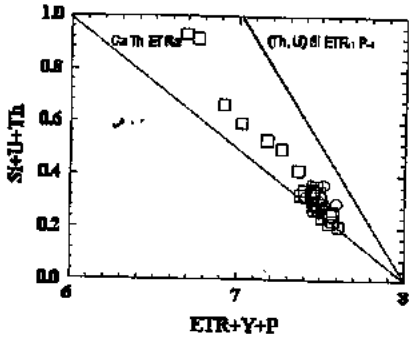


Figura 1. Posicionamento dos pontos analisados em relação às substituições CaThERT$_2$ e (Th, U) SiERT$_1$ P$_1$.

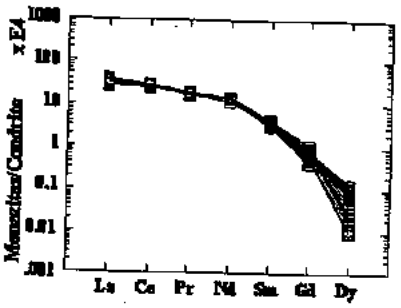


Figura 2. Padrão de distribuição dos ETR em monazitas normalizados por condrito

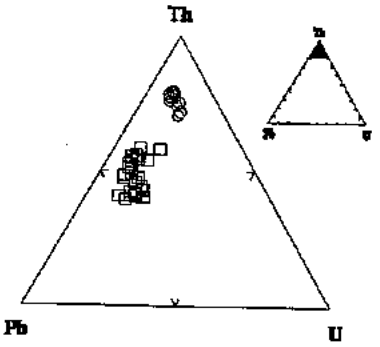


Figura 3. Relação entre Th-Pb-U, com tendência ao vértice de Th pelas monazitas neoproterozóicas.

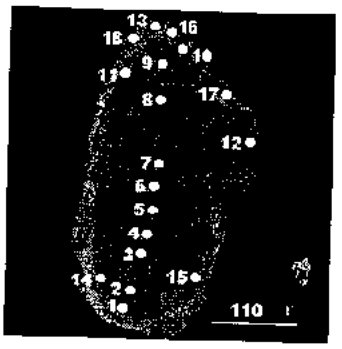


Figura 4. Pontos de leitura em cristal de monazita com valores de idades explicitados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores medidos para Th, U e Pb em ppm, e respectivas idades, correspondendo aos pontos da figura 4.

Ident.	Th (ppm)		U (ppm)		Pb (ppm)		Idade	
	Meas	2Sig	Meas	2Sig	Meas	2Sig	Calc	2Sig
1	135090	690	2697.532	180	13340	310	1971.646	41.19618
2	82120	310	2212.976	180	7300	260	1746.515	61.73141
3	39720	340	1213.456	170	3460	260	1694.351	117.2889
4	41730	350	1343.004	170	3640	250	1688.004	106.52
5	35840	320	1033.632	170	3270	250	1779.296	124.4439
6	37880	330	1503.024	170	3130	250	1568.109	115.8136
7	39570	340	1314.236	170	3130	250	1534.143	113.8634
8	34310	320	1221.588	170	2770	250	1552.887	129.9995
9	85060	520	2187.888	180	6970	270	1623.367	57.98388
10	45790	370	1231.892	170	1300	240	579.694	104.8329
11	32890	310	888.972	170	2540	250	1528.334	140.3239
12	104770	590	2645.196	170	6760	270	1294.343	48.75106
13	58780	420	1244.344	170	1490	240	527.523	83.45038
14	95360	550	2544.128	180	9040	290	1856.99	54.03046
15	138730	710	2708.604	180	11100	300	1618.497	40.37865
16	41330	350	1135.084	170	1040	240	513.991	116.5015
17	63010	430	1892.348	170	3250	260	1028.194	78.86756
18	57100	410	1263.08	170	1300	250	473.196	89.56901

C- , O- AND SR-ISOTOPE COMPOSITION AND AGE OF THE CARBONATES OF THE FRECHEIRINHA FORMATION, NW CEARÁ, NORTHEASTERN BRAZIL

Sial, A.N.[1]; Ferreira, V.P.[1]; Almeida, A.R.[2] & Moura. C.V.A.[3]

[1]NEG-LABISE, Depto. de Geologia (UFPE). [2]Depto. de Geologia (UFC). Fortaleza-CE.
[3]Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Isso, UFPA). Belém-PA

ABSTRACT

We have analyzed C, O and Sr isotopes in carbonates from the Frecheirinha Fm., northwestern Ceará, to better constrain the time for its deposition and compare it with similar Precambrian carbonates in the Borborema Province and elsewhere. The current C- and Sr-isotope data raise two possibilities for the time of deposition of the Frecheirinha carbonates: (a) 0.9 –1.0Ga (within the Cariris Velhos orogeny interval) or (b) around 0.74Ga. Glacial sediments underlying carbonates of this Formation are unknown, something that one would expect if the Frecherinha carbonates had been deposited around 0.74 Ga (time for one of the two Sturtian glaciations). Therefore, in the light of our field and C- and Sr-isotope data, it is likely that these carbonates have been deposited within 0.9 to 1.0Ga interval.

INTRODUCTION

The Middle Coreaú Domain, state of Ceará, is characterized by a series of grabens and horsts whose boundary faults trend SW-NE. The Ubajara Group sedimentary rocks were deposited in the Bambuí-Jaibaras graben, which is delimited to the southeast by the Sobral-Pedro II shear zone, considered part of the shield-scale Trans-Brasiliano lineament (Caby et al., 1991). Carbonates and subordinate pelites of the Frecheirinha Fm. in the Ubajara Group have been considered as correlative to carbonates of the Bambuí Group in central and eastern Brazil. The Frecheirinha carbonates rest on red slates and quartzites of the Caiçara Fm. and are overlain by arkoses and graywackes of the Coreaú Fm.. The only age determination for the Frecheirinha Fm. (0.61 Ga) is based on a poor Rb-Sr isochron for clay fractions from slates of the Caiçara Fm. (Novais et al., 1979). The Mucambo pluton intruded Frecheirinha Fm. carbonates at 0.54 Ga (Sial & Ferreira, 2003) developing a thermal aureole, and sets a minimum age for this Formation. Mono-zircon fractions from the Saquinho meta-trachyandesite, near Coreaú, in Middle Coreaú Domain, yielded concordant plots with an upper intersect of 1.78 Ga (Magini et al., 1999). At a few meters from the occurrence of this meta-volcanic rock, northward-dipping Frecheirinha limestones overlie a conglomerate of red matrix that dips southwards.

C-ISOTOPE CHEMOSTRATIGRAPHY

About 250 carbonate samples were collected on a meter scale over ~100m traverses across the strike of carbonates of the Frecheirinha Fm., including samples from near the contact with the Caiçara slates and near the Coreaú sandstones. Marly limestones in the lowermost portion of this sequence are replaced upsection by fine-grained limestones ($CaCO_3$> 85%). The $\delta^{13}C$ values in four of the sampled sections is mostly X +1‰$_{PDB}$ while in the upper carbonate layers values jump to +2.5 to +3.7‰ (Fig. 1). Similar $\delta^{13}C$ pattern is observed in the Paranoá Group carbonates which are X1‰$_{PDB}$ and in the lower portion of the Bambuí Group limestones, jumps up to +2.6‰$_{PDB}$ increasing upwards to 12‰ this unit (values as high as +16‰$_{PDB}$ for the upper Bambuí carbonates have been reported; Santos et al, 2000). Most marly limestones/ limestones of the Frecheirinha Fm. are isotopically equivalent to the Paranoá limestones, but the upper section of the Frecheirinha Fm. is isotopically equivalent to the limestones of the lower Bambuí Group (no $\delta^{13}C$ >4‰ has been found in Frecheirinha Fm. carbonates). $\delta^{13}C$ values for marly carbonates at the lowermost portion of the Frecheirinha Fm. are negative (–8 to –1.2‰$_{PDB}$; Fig. 1) coinciding with the highest $\delta^{18}O$ values (–6.9 to –5.3 ‰$_{PDB}$) in the sequence. These marly carbonates were probably deposited under low temperature conditions, in a transition to a warmer climate. The C isotope pattern for the Frecheirinha Fm. with $\delta^{13}C$ values in the interval –1 to –2‰$_{PDB}$ and positive values around +2 to +3 ‰$_{PDB}$ is compatible with a deposition in the 0.9 to 1.0Ga. A similar C isotopic behavior has been observed in Paranoá carbonates in central Brazil.

Sr isotopes were analyzed for five carbonate samples from this formation and $^{87}Sr/^{86}Sr$ values are compatible with an age around 0.74Ga when compared to the Sr-isotopic evolution curve for the Late Neoproterozoic (Jacobsen & Kaufman, 1999). This would make the depositional age of the Frecherirnha Fm. to be equivalent to that of the Jacoca Fm., Sergipe, which yielded $^{87}Sr/^{86}Sr$ values in a similar range as shown in Table 1 (Sial et al., 2003).

Alternatively, an age within the 0.9-1.0Ga interval could be also considered, since similar Sr-isotope variation is observed in the Early Neoproterozoic (see Faure, 1986, Fig. 11.4, p. 192).

CONCLUSIONS

C isotopes suggest that the Frecheirinha carbonates may have been deposited either in the 0.9 -1.0Ga interval or around 0.74Ga. The former is the time interval ascribed to the activity of the Cariris Velhos orogeny in the Transversal Zone of the Borborema Province (Brito Neves et al., 1995), while the latter is compatible with the

oldest known Sturtian glaciation in Namibia (Jacobsen and Kaufman, 1999). The assumption that Frecherinha carbonates have been deposited around 0.74 Ga makes the deposition of this Formation coeval to that of the Jacoca Fm. in Sergipe, that is regarded as a probable cap carbonate (Sial et al., 2003)

The lack of typical glacial sediments underlying Frecheirinha Fm. carbonates does not support, however, a 0.74 Ga deposition for this Formation. In the light of our current field, C- and Sr-isotope data, it seems likely that Frecheirinha carbonates have been deposited in the 0.9-1.0 Ga time interval.

REFERENCES

BRITO NEVES, B.B.; VAN SCHMUS, W.R.; SANTOS, E.J.; CAMPOS NETO, M.C.C. & KOZUCH., M. 1995. O evento Cariris Velhos na Provincia Borborema. Integração de dados, implicações e perspectivas. *Rev. Bras. Geoc.*, 25(4): 279-296.

CABY, R.; SIAL, A.N.; ARTHAUD, M. & VAUCHEZ, A. 1991. Crustal evolution and the Brasiliano orogeny in Northeast Brazil. In: DALLMEYER, R.D. & LECORCHÉ, J.P. (eds). *The West African Orogens and circum-Atlantic Correlatives*. Springer-Verlag: 373-397.

FAURE, G. 1986. *Principles of isotope Geology*. Wiley, second edition, 589p.

JACOBSEN, S.B. & KAUFMAN, A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chem. Geol.*, 161: 37-57.

MAGINI, C.; SANTOS, T.C.; BRITO NEVES, B.B.; HACKSPACHER, P.C.; VAN SCHMUS, W.R., DANTAS, E. AND FETTER, A. 1999. Statherian Taphrogenesis in the Borborema Province, NE Brazil. *South American Symposium on Isotope Geology*, 2. Actas. Cordoba, Argentina, 327-329.

NOVAIS, F.R.G.; BRITO NEVES, B.B. & KAWASHITA, K. 1979. Reconhecimento cronoestratigráfico na região-Noroeste do Ceará. Simposio Geol. Nordeste, 9. Atas. Natal: 93-110.

SANTOS, R.V.; ALVARENGA, C.J.S.; DARDENNE, M.A.; SIAL, A.N. & FERREIRA, V.P. 2000. Carbon and oxygen isotope profilse across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambuí and Paranoá groups. *Precambrian Research*, 104: 107-122.

SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P. & MOURA, C.V.A. 2003. C-, O- and Sr-isotope stratigraphy of the sturtian Jacoca and Olho D'Agua Formations, state of Sergipe, northeastern Brazil. *South American Symposium on Isotope Geology*, 4. Salvador. In press.

SIAL, A.N. & FERREIRA, V.P. 2003. Petrogênese dos granitoides epizonais Meruoca e Mocambo, Oeste do Ceará. In: MORAIS, J.O., SALES, F.A.C.B. & SOUSA, J.F. Rochas Industriais: pesquisa geológica, explotação, beneficiamento e impactos ambientais. Fortaleza, Edições Livro Técnico, p.31-46.

Table 1. $^{87}Sr/^{86}Sr$ (1 sigma) for Frecheirinha carbonates (this work) and Jacoca Fm. carbonates (Sial *et al.*, 2003)

Formation	Sample		$^{87}Sr/^{86}Sr$
Frecheirinha	SF131/7	0.707518	(49)
	SF131/28	0.707497	(62)
	SF131/37	0.707459	(33)
	C FUB/05	0.708050	(69)
	CFUB/129	0.707698	(24)
Jacoca	JACCA P22	0.70811	(05)
	JACCA P25	0.70810	(03)
	JACCA P20	0.70769	(02)

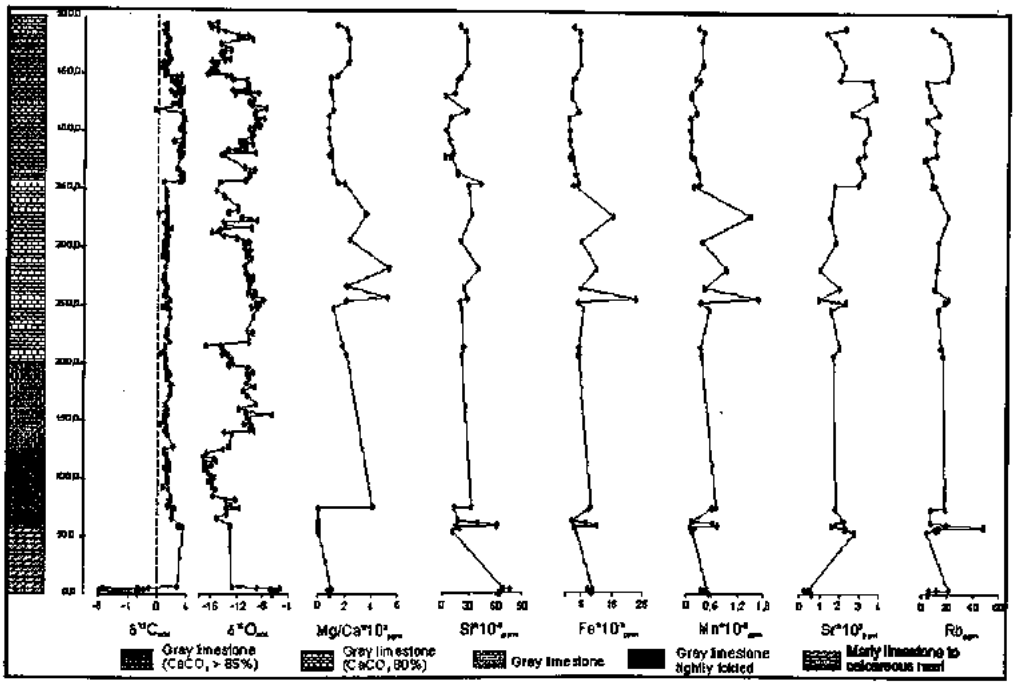


Figure 1. Chemostratigraphic profiles for Frecheirinha Fm. carbonates.

SEARCHING FOR THE STEPTOEAN POSITIVE C-ISOTOPE EXCURSION (SPICE) IN WESTERN ARGENTINA

Sial, A.N.[1]; Peralta, S[2].; Ferreira, V.P.[1]; Toselli, A.J.[3]; Aceñolaza, F.G.[3]; Parada, M.A.[4]; Gaucher, C.[5]; Alonso, R.N.[5] & Pimentel, M.M.[7]

[1]NEG-LABISE, Depto. de Geologia, UFPE. [2]Instituto de Geologia, UNSJ-CONICET, Argentina; [3]INSUGEO, UNT, Argentina; [4]Depto. de Geologia, Universidade de Chile, Santiago; [5]Depto. de Paleontologia, Faculdade de Ciencias, Montevideo, Uruguay; [6] Depto. de Geologia, UNS, Argentina; [7]Instituto de Geociências, UnB, Brasília, D.F.

ABSTRACT

Platformal carbonate successions of the Precordillera, western Argentina, repre-sent one of the best records of the cambrian geological evolution in South America. We have analyzed the behavior of C, O and Sr isotopes in Early to Middle (Quebrada de Zonda) to Late Cambrian carbonate sequences (Quebrada de La Flecha) in the Chica de Zonda Range (eastern Precordillera), San Juan province, and in Late Cam-brian sequences at the Cerro La Silla (central Precordilera), near Jáchal. An attempt was made to understand paleoenvironmental conditions in this period and investigate the presence of the Late Cambrian Steptoean positive C-isotope excursion (SPICE), that marks a global oceanographic event.

The C-isotope stratigraphic profile for the Late Cambrian Flecha Fm. does not assure the record of SPICE but a shift to less negative $\delta^{13}C$ values at the basal portion of La Silla Fm, immediately above a black muddy limestone layer, seems to have potentially recorded the time interval when this excursion could have been globally developed.

INTRODUCTION

Except for a glaciation at the Vendian/Cambrian boundary coincident with a large ^{13}C negative excursion (Bertrand-Sarfati et al., 1995), "greenhouse" conditions seem to have predominated in the Cambrian period. The falling amplitude of C-isotopic va-lues between 750 and 500Ma may be related, somehow, to the change from glacial "icehouse" conditions in the Cryogenian to "greenhouse" conditions in the Middle Cambrian. C-isotope oscillations in the Early Cambrian result, probably, from climatic oscillations other than from glaciations that have not been proved to have occurred (Brasier and Sukhov, 1998).

A large and global positive excursion in $\delta^{13}C$ of Late Cambrian (Steptoean) carbo-nates has been reported from North America, Kazakstan, South China and Australia that begins at a worldwide extinction of trilobites This Steptoean positive C-isotope excursion ($+5\$_{PDB}$), baptized as SPICE (Saltzman *et al.*, 1998; 2000) represents a major perturbation of the Cambrian carbon cycleX500Ma and, as a peculiarity, a mass extinction coincides with the onset of the positive shift, rather with the rising limb of the excursion. The peak of faunal diversity (Saltzman *et al.* (2000), correlates in North America with the peak of the SPICE excursion.

The Sr-isotope composition of the seawater in the Cambrian interval is charac-terized by a continuous increase of $^{87}Sr/^{86}Sr$ that is interrupted, several times, by sharp rises representing important changes in the Earth history (Montañez et al., 2000). The shape of the Sr secular variation curve allows, in many cases, estimating the depositional age of Cambrian carbonates.

We examine here, cambrian carbonate-dominated sequences at Sierra Chica de Zonda (Early to Middle Cambrian), San Juan province, and at Cerro La Silla and Quebrada de La Flecha (Late Cambrian) in the Precordillera, proxies for cambrian geological evolution in the southern edge of the South America continent. We have studied the C- and Sr-isotope stratigraphies of representative sections, examining: (1) paleoenvironmental conditions under which carbonates were deposited; and (2) searching for SPICE in western Argentina.

GEOLOGICAL SETTING AND CHEMOSTRATIGRAPHY

The Precordillera is an elongated geological province, located between the Andean belt to the west and the Pampean Ranges to the east. In the Precordillera basin, a continuous sequence of carbonates with regressive characteristics deve-loped from the Early Cambrian to the base of the Ordovician, at which point a trans-gressive stage started (Baldis *et al.*, 1984).

(a) *Early to Middle Cambrian*. La Laja Fm. is the oldest unit of the carbonate platformal succession and consists of several large-scale sedimentary sequences which have two main components, a siliciclastic interval and a calcareous one (Keller,1999). The lower boundary of this Formation is poorly known due to tectonic disturbance. The upper boundary is drawn at the transition between limestones and dolomites of the Zonda Fm. (Bordonaro, 1980). Four members are recognized in the La Laja Fm. with a total thickness of about 1400m: El Estero (black lutites and limestones), Soldano (marls and mudstones); Bernadino Rivadavia (black lime-stones) and Juan Pobre (oolitic limestones and black limestones). The El Estero member lower boundary is unknown due to faulting, and no fossil has been found.

(b) *Late Cambrian*. Cerro La Silla represents a significant outcrop of Cambrian rocks in the northern Precordillera (150 km north of San Juan town, central Precordillera). The Cerro La Silla section includes a thick Late Cambrian (Zonda, La Flecha, La Silla Fms.) to Early Ordovician (San Juan Fm.) carbonate sequence, dipping westward.

La Flecha Fm. is almost totally composed of small-scale, shallowing upward cycles (1-5m) and exhibits a great variety of stromatolites, and cryptalgal laminites to-gether with subtidal to supratidal lithologic types (Keller *et al.*, 1999). A high amount of chert and chalcedony replaces, sometimes, the biogenic structures (assigned to *Thalassinoides isp*. This ichnogenera is referred to feeding structures of living decapod crustacea, and representative of intertidal to upper part of subtidal zone in marine environment) as well as oolite beds. The shallowing upward cycles are peritidal in origin and conform small-scale, stacked successions (Peralta, 2000).

La Silla Fm. is predominantly calcareous with dolomites mainly in sparse biolaminated horizons (peloidal grainstones, intraclast grainstones and mudstones) with abundant bioturbation. Distribution of facies seems to be random and no cycle or sedimentary rhythm could be demonstrated to date (Peralta, 2000).

We examined continuous sections at Quebradas de Zonda and de La Flecha in Chica de Zonda Range (Eastern Precordillera) and at Cerro La Silla locality (central Percordillera).The chemostratigraphic section at Chica de Zonda Range displays an overall $\delta^{13}C$ variation from -2 to + 1‰$_{PDB}$. The C-isotope curve for the lower most portion of the profile (limestones/ sandstones intercalations) shows much stronger oscillations (from +1 to -2‰$_{PDB}$). For the next 100m upsection, this proflile is cha-racterized by progressively more negative $\delta^{13}C$ with a minimum of about -2 at ~250m from the base of the section. For the next 350 m upsection, $\delta^{13}C$ values are ~ -0.5.

At Cerro de Marquesado, $d^{13}C$ values vary from -1 to -3 ‰$_{PDB}$. The C-isotope profile for the La Laja Fm., when compared to that for the Vendian-Tommotian transi-tion elsewhere (e.g. Magaritz et al. 1991), suggests that El Estero (De La Rosa facies) carbonates may have recorded this transition (a value of -3‰$_{PDB}$ was recorded at one of the lowermost samples in this section). In the uppermost portion of this section, dolomitic limestones do not show any substantial change in the C-isotopic composition in relation to the underlying marly limestones.

Eight samples from the lower 350m of this section have $^{87}Sr/^{86}Sr$ values from 0.70926 to 0.70950 with one exception (>0.7100). The higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ value recorded at the basal portion of the section coincides with sandstone intercalations. In the lowermost 80m of the section, Sr isotope ratios drop from an initial value of 0.71000 to 0.70926 and, thereafter, it rises to 0.70985. Such differences in the Sr isotopic signatures between the lowermost and upper portions indicate a significant variation in the depositional environment and can be correlated with possible Precambrian-Cambrian transition that the La Laja Fm. carbonates, at the basal portion of the Formation, may have recorded.

Fifty samples from Cerro La Silla (Zonda, Flecha, Silla and San Juan Fms.) display C- and O-isotope profiles that reveal clear differences between these two formations. According to Ramos et al. (1999), La Flecha Fm. was deposited in a shallow environment of low-energy conditions, with water of restricted circulation and periodical sub-arial exposure, with only little or no terrigenous sediment input. Such characteristics imply, in principle, that these carbonates should display some ^{13}C- and ^{18}O-enrich-ment, when compared with isotopic signatures of coeval marine carbonates. All $d^{13}C$ values obtained in the entire section in the present study are negative, except one (close to 0‰$_{PDB}$). In this $\delta^{13}C$ stratigraphic profile, 5 small positive excursions are observed. The $\delta^{18}O$ values are slightly higher (mostly ~ -5‰$_{PDB}$, with few exceptions, defining two groups, ~ -7 and -8‰$_{PDB}$) than those observed in La Silla Fm.. Such well-defined trends suggest that most $\delta^{18}O$ values are primary and that environments in which these two formations were deposited differed from each other (La Flecha Fm. being more restricted, hypersaline, approaching a sabkha).

Five samples from La Flecha and four from La Silla carbonates have $^{87}Sr/^{86}Sr$ va-lues vary from 0.70710 to 0.70980 with just one exception (0.71011). The highest va-lue was found in La Flecha carbonates by the transition between these two Formations. Flecha Fm. carbonates exhibit values from 0.70914 to 0.71011, with one ex-ception (0.70710) while La Silla Fm. displays values from 0.70898 to 0.70980. Values for la Silla Fm., except one, are more in consonance with globally reported Late Cam-brian seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ and, therefore, were little affected by alteration.

(c) Quebrada de La Flecha. Eighty samples were collected from the carbonates at this locality. At this section, the lower boundary is characterized by stromatolites (LLH and SH types) and thrombolites and the upper boundary is drawn where the content of stromatolites decreases and dolomites predominate. Likewise in the Cerro la Silla, the $\delta^{13}C$ stratigraphic profile revealed 5 discrete positive excursions with the upper-most one in the dolomites of the top of this formation (SPICE?). The cyclicity of this fm. is well reflected in the C-isotope profile.

The behavior of $\delta^{18}O$ is less uniform than at Cerro La Silla. An important drop in the $\delta^{18}O$ values are well recorded towards the top of this formation.

CONCLUSIONS

The combined C-, O- and Sr-isotope data for Chica de Zonda, Cerro La Silla and Quebrada La Flecha allow an insight of the isotopic record of most of the Cambrian history in the Precordillera of western Argentina.The $\delta^{18}O$ variation curve at Cerro La Silla, shows an average difference of about 2‰$_{PDB}$ between La Silla and La Flecha Fms. carbonates. This divergence simply reflects the variation in the Mg/Ca composi-tion of the corresponding carbonates, which in turn may reflect different depositional environments. La Flecha carbonates are more dolomitic, $d^{18}O$ averaging -5‰$_{PDB}$ and representing hypersaline,

restricted, sabkha environments, while in La Silla Fm., $\delta^{18}O$ averages -7‰$_{PDB}$, representing open marine conditions.

The $\delta^{13}C$ in the entire Cambrian section analyzed is slightly negative without large fluctuations, except in La Flecha Fm. where more pronounced excursion is ob-served. Carbonates in the De la Rosa facies (El Estero Member) display values as low as -3‰$_{PDB}$ and the top of the La Flecha Fm. delineates a positive excursion, here interpreted as probably the time when the SPICE anomaly was globally developed. $\delta^{13}C$ at Quebrada de La Flecha ranges mostly from −2.7 to −0.6‰$_{PDB}$. At Cerro La Silla, $\delta^{13}C$ shows less negative values, from −1.4 to +0.1‰$_{PDB}$. At Guandacol, La Rioja, about 150km further north, La Flecha Fm. may have recorded more positive $\delta^{13}C$ values and the SPICE anomaly might be unambiguously represented.

REFERENCES

BALDIS, B.; BERESI, M.; BORDONARO, O. & VACA, A. 1984. The Argentine Precordillera as a key to the Andean structure. *Episodes*, 17:14-19.

BERTRAND-SARFATI, J.; MOUSSINE-POUCHKINE, A.;, AMARD, B. & AIT KACI AHMED, A. 1995. First Ediacaran fauna found in western Africa and evidence for an Early Cambrian glaciation. *Geology*, 23 (2): 133-136.

BORDONARO, P. 1980. El Cámbrico en la Quebrada de Zonda. Revista. de la Asociación Geol. *Argentina*, 35: 26-40.

BRASIER, M.D. & SUKHOV, S.S. 1998. The falling amplitude of carbon isotopic oscillations through the Lower to Middle Cambrian: northern Siberia data. *Can. J. Earth Sci.*, 35: 353-373.

KELLER, M. 1999. Argentine Precordillera. *GSA Special Public.*, 341: 140.

MAGARITZ, M.; KIRSCHVINK, J.; LATHAM, A.J.; ZHURAVLEV, A.YU. & ROZANOV, A.YU. 1991. Precambrian/Cambrian boundary problem: carbon isotope correlations for Vendian and Tommotian time between Siberia and Morocco. *Geology*, 19: 847-850.

MONTAÑEZ, I.P.; OSLEGER, D. A.; BANNER, J.; MACK, L.E. & MUSGROVE, M. 2000. Evolution of the Sr and C isotope Composition of Cambrian Oceans. *GSA Today*, 10: 1-7.

PERALTA, S. H. 2000. Cerro la Silla Field Trip: Cambrian and Lower Ordovician carbonate deposits of the Cerro la Silla Section, northern Precordillera, Province of San Juan. Stratigraphy and faunas (conodonts and trilobites). In: ACEÑOLAZA, G. & PERALTA, S. (eds). *Cambrian from, the southern edge*. Inst. Superior de Correlación Geológica, Miscelánea, 6: 39-45

RAMOS, A.; VALENCIO, S.; PANARELLO, H.; ARMELLA, C. & CABARELI, N. 1999. Isotope and trace element evidence of post-depostional changes in carbonates of La Flecha Formation, San Juan, Argentina. *South American Symposium on Isotope Geology*, 2. Actas. Vila Carlos Paz, Argentina: 437-440.

SALTZMAN, M.R.; RIPPERDAN, R.L.; BRASIER, M.D.; LOHMANN, K.G.; ROBISON, R.A.; CHANG W.T.; PEMF, S.; ERGALIEV, E.K. & RUNNEGAR, B. 2000. A global carbon isotope excursion (SPICE) during the Late Cambrian: relation to trilobite extinctions, organic-matter burial and sea level. *Palaeogeog., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 162: 211-223.

SALTZMAN, M.R.; RUNNEGAR, B. & LOHMANN, K.C. 1998. Carbon isotope stratigraphy of the Upper Cambrian (Steptoean Stage) sequence of the eastern Gretab basin: record of a global oceanographic event. *GSA Bull.*, 110: 285-297.

ESTUDO ISOTÓPICO ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ E $^{87}SR/^{86}SR$) DE ROCHAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO PIRABAS, NORDESTE DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL - RESULTADOS PRELIMINARES

Martins, P.S.[1]; Moura, C.A.V.[2]; Távora V.A.[3] & Braga J.B.P.[4]

[1]Graduação em Geologia, Bolsista (PIBIC-CNPQ/UFPA). simões@ufpa.br; [2]Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso, CG-UFPA).c_moura@ufpa.Br; [3]Laboratório de Paleontologia (CG-UFPA); vtavora@terra.com.br;
[4]Secretaria de Indústria Comércio e Mineração do Estado do Pará.

ABSTRACT

Carbon, oxygen and strontium isotope determination were carried out in Miocene carbonates from a drill core (25 meters) in the Pirabas Formation, northeastern Pará, Brazil. This paper presents the first results of the on going isotope investigation in carbonates and fossils of this formation, in order to better understand its paleoenvironment and possible correlation with other carbonate sequences on a global scale. The carbonates rocks show negative values of $\delta^{18}O$ (–4,1‰ a –6,0‰) and mainly negative values of $\delta^{13}C$ (+ 0,5‰ a –3,7‰). The negative $\delta^{13}C$ values may be related to low stand sea level, and the negative $\delta^{18}O$ could reflect the interaction between the carbonate sequence (during low stand sea level) and vadose waters. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio range from 0,7087 to 0,7125 and, the higher values suggest the incorporation of continental radiogenic strontium by the environment.

INTRODUÇÃO

Na região nordeste do Estado do Pará aflora uma seqüência carbonática do Mioceno, denominada de Formação Pirabas (Maury, 1925). Esta unidade, conhecida por ser notadamente fossilífera, é correlacionável a diversas seqüências carbonáticas do Caribe (formações Baitoa, Gatún, Bowden, Gurabo e Cercado) e do sudeste dos Estados Unidos (formações Chipola e Tampa). Amostras de testemunhos de sondagem da Formação Pirabas, foram utilizadas para estudos isotópicos de carbono e oxigênio com o intuito de obter dados sistemáticos

para rochas desta unidade. Paralelamente, foram realizadas determinações da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ nestas amostras visando a sua caracterização geocronológica. Deve-se ressaltar o caráter pioneiro dos dados isotópicos de carbono e oxigênio obtidos neste trabalho, que estão sendo complementados com determinações isotópicas em microfósseis. Com isso, espera-se contribuir para a interpretação paleoambiental da Formação Pirabas, e aprimorar sua correlação com outras seqüências carbonáticas do Mioceno em escala global.

GEOLOGIA

A Formação Pirabas ocorre descontinuamente nos Estados do Piauí, Maranhão e Pará. Neste último, ela aflora na sua porção nordeste sendo, litologicamente, constituída por calcários cinza de composição variável (coquinas, biohermitos, micritos, dolomicritos, margas e bioclasitos) intercalados com calcarenitos e folhelhos negros, depositados em ambiente marinho de águas rasas e quentes (Ferreira, 1982).

A idade eomiocênica está baseada na presença de alguns fósseis guias, como o gastrópode *Orthaulax pugnax*, algumas espécies de foraminíferos planctônicos do gênero *Globigerinoides*, o briozoário *Cupuladria canariensis* e os ostracodes *Cusbmanidea bowei*, *Cytherura swaini*, *Hermanites bornibrooki* e *Quadracythere brachypigaia* (Maury, 1925; Ferreira, 1967; Távora & Fernandes, 1999; Távora *et al.*, 2001). Belúcio *et al.* (2001) obtiveram valores entre 0,7086 e 0,7088 para a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ em carapaças de moluscos biválvios e briozoários. Comparando estes valores com curvas de evolução isotópica publicadas para o Terciário, eles sugeriram o período entre 15 Ma e 19 Ma para a deposição desses carbonatos.

Os carbonatos analisados neste trabalho são provenientes de um furo de sondagem (NC-05) situado no município de Bragança (PA). Os testemunhos, que abrangem um intervalo de 25 metros da Formação Pirabas, são constituídos por margas, calcários argilosos, calcários maciços e calcários inconsolidados fossilíferos (Figura 1).

MÉTODOS ANALÍTICOS

As determinações isotópicas de carbono e oxigênio em rocha foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso), utilizando um espectrômetro de massa de fonte gasosa Finnigan MAT 252, acoplado a um sistema KIEL-III de extração *on line* de CO_2. O CO_2 é extraído através da reação do carbonato com ácido fosfórico a temperatura de 70° C e os dados obtidos, após as correções de praxe, são apresentados em desvios por mil em relação ao padrão internacional PDB ($\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$).

Para a análise isotópica de estrôncio em rocha total a abertura da amostra foi feita com HCl bidestilado 2,5N. O estrôncio foi separado com resina específica seguindo a metodologia adotada por Belúcio et al (2001). A razão isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ foi determinada no espectrômetro de massa de fonte sólida VG 54E do Pará-Iso.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas amostras estudadas, os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ situam-se entre + 0,5‰ a –3,7‰, havendo portanto, uma variação de 4,2‰. Já os valores de $\delta^{18}O$ posicionam-se dentro de uma faixa entre –4,1‰ a –6,0‰ tendo, conseqüentemente, uma variação menor. Rodrigues e Takaki (1987), em estudos quimioestratigráficos de seqüências carbonáticas da costa norte do Brasil, utilizando carbonato total, apresentaram valores negativos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ para a passagem discordante entre o Oligoceno Superior e a base do Mioceno Médio. Os valores de $\delta^{18}O$, em torno de –5‰ a –6‰, situam-se na faixa de variação encontrada neste trabalho para carbonatos da Formação Pirabas. Estes autores relacionaram os valores negativos de $\delta^{13}C$ ao nível de mar baixo, e os valores negativos de $\delta^{18}O$ ao efeito da diagênese em meio vadoso, devido à exposição da plataforma carbonática durante este tempo.

Os valores da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ situados no intervalo entre 0,708 e 0,7125, em geral, são superiores àqueles encontrados por Belúcio et al. (2001) para macrofósseis da Formação Pirabas (0,7086 - 0,7088). Esses altos valores da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ evidenciam uma significativa contribuição continental e portanto, não são adequados para estudos geocronológicos. Entretanto, a curva de variação da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ sugere uma certa ciclicidade apresentando valores máximos nas profundidades de 10 e 18 metros (Figura 1). Os valores máximos da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ poderiam marcar o clímax da contribuição continental à plataforma carbonática. Alguns picos de valores negativos de $\delta^{13}C$ mostram certa correspondência com os resultados mais altos da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Figura 1), no entanto, uma eventual relação entre estas duas curvas ainda não está bem compreendida.

CONCLUSÕES

As rochas carbonáticas estudadas da Formação Pirabas mostram valores negativos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$. Os resultados para a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ sugerem uma importante contribuição continental o que limita a utilização desta razão para estudos geocronológicos. Nas profundidades de 10 e 18 metros observam-se os maiores valores para a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ sugerindo um maior aporte sedimentar de origem continental. Embora alguns desvios negativos na curva de $\delta^{13}C$ mostrem correspondência com os picos da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, os dados atuais não permitem explicar uma eventual correspondência entre estas duas curvas. Os estudos dos isótopos de carbono e oxigênio em rochas na Formação Pirabas estão em fase inicial, e serão complementados com análise de carapaças de foraminíferos. Adicionalmente, estudos geoquímicos nesses carbonatos estão em andamento para auxiliar na interpretação dos dados isotópicos.

AGRADECIMENTOS

O trabalho foi desenvolvido no âmbito do Projeto Aplicação de isótopos na exploração de hidrocarbonetos: estratigrafia química e datação de carbonatos (ISOPETRO) finaciado pela CTPETRO/ FINEP. A Secretaria de Indústria Comércio e Mineração do Estado do Pará (SEICOM) cedeu amostras do furo de sondagem estudado. Bolsa PIBIC/CNPQ foi concedida a P.S. Martins.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELUCIO, B.E.; MOURA, C.A.V. & TÁVORA, V.A. 2001. Estudo da razão isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ em macrofósseis da Formação Pirabas, nordeste do Estado do Pará. Congresso Brasileiro de Geoquímica, 8. Boletim de Resumos, SBGq:58.

FERREIRA, C.S. 1967. Contribuição à Paleontologia do Estado do Pará. O gênero *Orthaulax* Gabb, 1872 na Formação Pirabas. *Simpósio Biota Amazônica*, 1. *Atas*. Belém, CNPq, 1: 169-181.

FERREIRA, C.S. 1982. Notas Estratigráficas Sobre o Cenozóico Marinho do Estado do Pará. Simpósio de Geologia da Amazônia, 1. Anais, Belém, SBG, 1:84-88.

MAURY, C.J. 1925. *Fósseis terciários do Brasil com descrição de novas Formas Cretáceas*. Rio de Janeiro, Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, 665p. (Monografia, 4).

RODRIGUES, R. & TAKAKI, T. 1987. Estratigrafia isotópica de seqüências carbonáticas cenozóicas da costa norte do Brasil. *Bol. Geoc. Petrobrás*, 1(2):177-182, ago./dez.

TÁVORA, V.A & FERNANDES, J.G.M. 1999. Estudio de los foraminíferos de la Formación Pirabas (Mioceno Inferior), Estado de Pará, Brasil y su correlación com faunas del Caribe. *Rev. Geol. America Central*, 22: 63-74.

TÁVORA, V.A.; LIMA JÚNIOR, R.E.; LEITE, A.S. 2001; A biozona *Pokorniella "saginata" / P.* laresensis (Bold) na Formação Pirabas-Estado do Pará. *Rev. Bras. Paleontologia*, 2: 102.

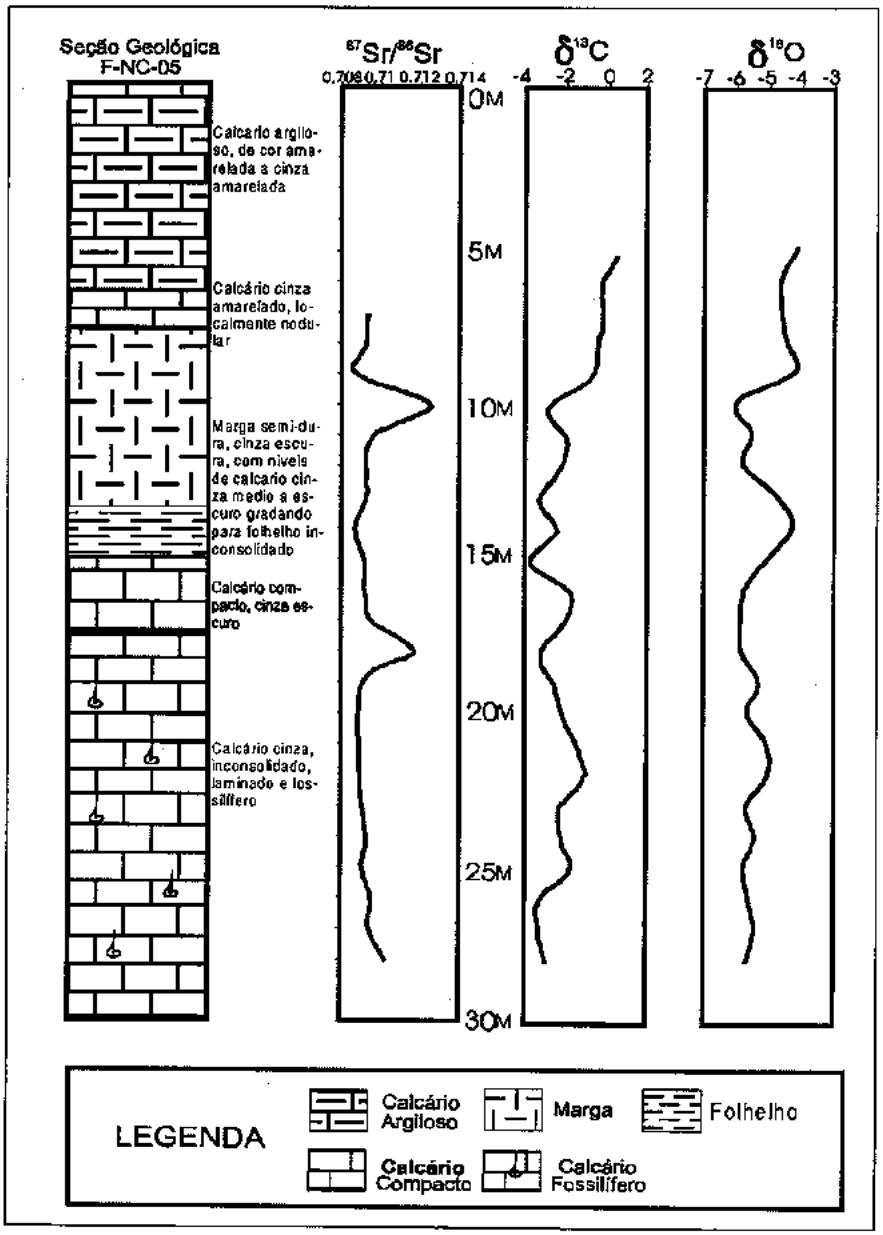


Figura 1. Seção geológica e curvas isotópicas para o furo NC-05.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA (Sr E Nd) E GEOCRONOLOGIA RB/SR - $^{40}AR/^{39}AR$ DE DIQUES MÁFICOS DE GOIÁS

Costa, P.C.[1]; Girardi, V.A.V.[2] & Teixeira, W.[2]

[1]Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências (USP). pccorrea@usp.br
[2]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP)

ABSTRACT

Mafic dyke swarms intrude Archean terrains of the Goiás Massif. Major and trace element geochemistry reveals that the Goiás dykes have tholeiitic affinities. These dykes show important differences in chemical composition, and can be distinguished by their contrasting low and high TiO_2 contents. Low TiO_2 dyke are caracterized by lower contents of P_2O_5, Fe_2O_3T, Zr, Y, La e Ce relative to those of high TiO_2. Rb/Sr isotopic data for whole-rocks from diabase dyke yield a isochron of 2362 ± 48 Ma (1s) and initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ of 0,70083 ± 0,00012 (MSWD = 0,35). The dykes have Ar-Ar plateau age of 2449 ± 13 Ma on amphibole. Geochemical and isotopic data rules out the importance of fractional crystallization, crustal contamination and variable degres of melting of an homogeneous source as mechanisms to explain the origin of the low and high TiO_2 groups. It is inferred that they derived from an Archean heterogeneous mantle source.

INTRODUÇÃO

Na região centro-oeste do Estado de Goiás, ocorrem um dos mais expressivos enxames de diques máficos pré-cambrianos do Brasil. Estes diques afloram nos terrenos granito-gnáissicos do Maciço de Goiás em duas direções principais de intrusões (NE e NW). Os diques têm espessuras que variam de poucos metros (10 - 15m), e podem atingir até 100 metros, estendendo-se, muitas vezes por dezenas de quilômetros de comprimento. Trabalhos prévios acerca destes diques foram efetuados por Girardi *et al.* (1992) e Corrêa da Costa *et al.* (2002, 2003) entre outros, que caracterizaram estes diques em função dos aspectos petrográficos e geoquímicos.

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

Este magmatismo máfico foi classificado em função de seus aspectos petrográficos em três grupos de diques (Corrêa da Costa *et al.*, 2002): 1 - Diabásios; 2 - Metabasitos e 3 - Anfibolitos.

Os diabásios exibem texturas ofíticas a subofíticas e intercrescimentos granofíricos. São constituídos essencialmente por plagioclásio, orto e clinopiroxênio e anfibólio em pouca quantidade. Os metabasitos têm texturas subofíticas a ofíticas e são constituídos por plagioclásio, orto e clinopiroxênio, anfibólio e quartzo. Os anfibolitos apresentam texturas granonematoblásticas e são constituídos essencialmente por hornblenda, plagioclásio e quartzo. Como minerais acessórios têm-se biotita, apatita, zoizita, zircão e opacos, que são comuns aos três tipos de diques.

Em alguns diques mais espessos (~100 metros) nota-se clara variação textural, variando de ofítica a subofítica no centro a granonematoblástica nas bordas. Tal fato, aliado à semelhança geoquímica entre os diversos litotipos, levou-nos a considerá-los como de mesma idade de cristalização.

GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL

Em linhas gerais, os litotipos máficos (diabásios, metabásicos e anfibolitos) possuem afinidades toleíticas e composição basáltica. Apenas os diabásios apresentam uma ligeira variação composicional para andesitos basálticos.

Estes diques mostram diferenças importantes nas suas composições químicas e foram divididos com base nos seus conteúdos de TiO_2 em: 1 – diques de alto TiO_2 (para teores de $TiO_2 > 1,5\%$) e; 2 – diques de baixo TiO_2 (para teores de $TiO_2 < 1,5\%$).

De modo geral, os diques de alto TiO_2 ocorrem predominantemente na porção sul da área investigada, entre as cidades de Goiás e Morro Agudo de Goiás, com exceção de um dique (amostra CR110). Enquanto, que os diques de baixo TiO_2 ocorrem tanto na porção norte (proximidades de Crixás) como na porção sul, mas com ligeira predominância pela porção norte.

Nos diques de baixo TiO_2 o índice de diferenciação mg# varia de 0,49 a 0,31. No grupo de alto TiO_2 esse valor varia de 0,33 a 0,18. Em ambos os casos com a diminuição de mg# ocorre um aumento de Fe_2O_3T, P_2O_5, K_2O, Na_2O, Zr, Y, La, Nb, Ba, Zn e Ce, e diminuição de Al_2O_3, CaO, Cr e Ni. O Sr é praticamente constante. Tal comportamento é compatível com o fracionamento tipo gabro.

Os diques de alto e baixo TiO_2 diferem no conteúdo de elementos incompatíveis principalmente dos grupos LILE (K, Rb e Ba) e elementos terras raras leves (La e Ce). Tais elementos são sempre mais abundantes no grupo de alto TiO_2. Esse comportamento é claramente evidenciado através das relações Ce/Yb (alto TiO_2 entre 5,63 a 24,63; baixo TiO_2 3,12 a 10,80) e também de outras, tais como Zr/Y (alto TiO_2 entre 3,44 a 6,55; baixo TiO_2 0,83 a 5,33) e Ti/Y (alto TiO_2 entre 186,85 a 581,1; baixo TiO_2 124,92 a 350,46). Os diques de baixo TiO_2 têm padrão geoquímico semelhante ao E-MORB.

GEOCRONOLOGIA E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

O acervo geocronológico dos diques máficos pré-cambrianos do Maciço de Goiás é ainda muito reduzido, sendo constituído apenas por algumas datações K-Ar (*e.g.* Tomazzoli & Nilson, 1999).

Análises pelos métodos Rb-Sr em rocha total e Ar-Ar em minerais (anfibólios) disponíveis até o momento mostram que os terrenos granito-gnaissicos do Maciço de Goiás, foram seccionados por uma geração de diques máficos de, aproximadamente, 2400 Ma.

Dados isotópicos Rb/Sr para três amostras dos diques de diabásio forneceram uma isócrona, com idade de 2362 ± 48 Ma (1δ), e uma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial de 0,70083 ± 0,00012 e MSWD (*mean square of weighted deviates*) igual a 0,35 (Figura 1).

A idade de colocação destes diques foi também definida pela análise Ar-Ar em grão de anfibólio de um dique de diabásio. O anfibólio deste dique apresentou espectro de extração de argônio homogêneo com idade de patamar de 2449 ± 13 Ma muito semelhante à idade integrada de 2444 ± 16 Ma (Figura 2). A qualidade da idade obtida é reforçada pela baixa razão Ca/K.

A partir das idades obtidas, foram calculadas as razões iniciais de $^{87}S/^{86}Sr$ (Sr_i) e $^{143}Nd/^{144}Nd$ (Nd_i), e valores de ε(Sr) e ε(Nd) de cada amostra analisada na época de formação destas rochas (2.400 Ma; Figura 3). Tal diagrama mostra que grande parte das amostras situa-se próxima à "Terra Global". As variações de ε(Nd) são muito pequenas de + 0,49 a − 5,29, sendo maiores no ε(Sr) entre − 15,99 e + 53,24.

A interrelação entre os vários grupos de diques foi analisada à luz dos dados geoquímicos e isotópicos. Quatro são os mecanismos teoricamente possíveis: cristalização fracionada, contaminação crustal, diferentes graus de fusão a partir de fonte homogênea, e fonte heterogênea. Os cálculos de balanços de massa, efetuados mostraram que magmas de alto TiO_2 e baixo TiO_2 não podem se relacionar através de cristalização fracionada. Os valores de Sr_0 e sua relação com elementos indicativos de contaminação crustal, aliados aos valores isotópicos disponíveis das encaixantes descartaram a importância desse mecanismo. A grande diferença entre razões de incompatíveis entre os grupos toleíticos de alto e baixo TiO_2 tornaram impossível sua derivação através de fusão diferencial de fonte homogênea. Portanto, a origem desses diferentes magmas só pode ser atribuída à fonte mantélica heterogênea, e sua assinatura isotópica mostra-se muito semelhante aos diques da região de Uauá no Cráton São Francisco (*e.g.* Bellieni *et al.*, 1995).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELLIENI, G.; PICCIRILLO, E.M.; PETRINI, R.; GIRARDI, V.A.V.; MENEZES LEAL, A.B.; TEIXEIRA, W.; BASTOS LEAL, L.R.; DE MIN, A.; COMIN CHIARAMONTI, P. e TANNER DE OLIVEIRA, M.A.F. 1995. Petrological and Sr-Nd evidence bearing on Early Proterozoic magmatic events of the subcontinental mantle: São Francisco Craton (Uauá, NE-Brasil). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122: 252-261.

CORRÊA DA COSTA, P.C.; GIRARDI, V.A.V. & TEIXEIRA, W. 2002 Petrologia dos diques máficos da região de Crixás – Goiás, porção Centro-Oeste do Estado de Goiás. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41. Anais. João Pessoa, SBG: 418.

CORRÊA DA COSTA, P.C. & GIRARDI, V.A.V. 2003. Enxames de Diques Máficos da Porção Centro-Oeste do Estado de Goiás. *Workshop Científico de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da USP*, 3. Anais. São Paulo: 5.

GIRARDI, V.A.V.; MAZZUCCHELLI, M.; MOLESINI, M.; FINATTI, M.C.; RIVALENTI, G. & CORREIA, C.T. 1992. Petrological and geochemical aspects of mafic dykes of Goiás State, Brazil. In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 37. Anais. São Paulo: 490-495.

TOMAZZOLI, E.R. & NILSON, A.A. 1999. Petrologia e geocronologia do enxame de diques Morro Agudo de Goiás. *Simpósio de Geologia do Centro-Oeste*, 7; *Simpósio de Geologia de Minas Gerais*, 10. Anais. Brasília: 93.

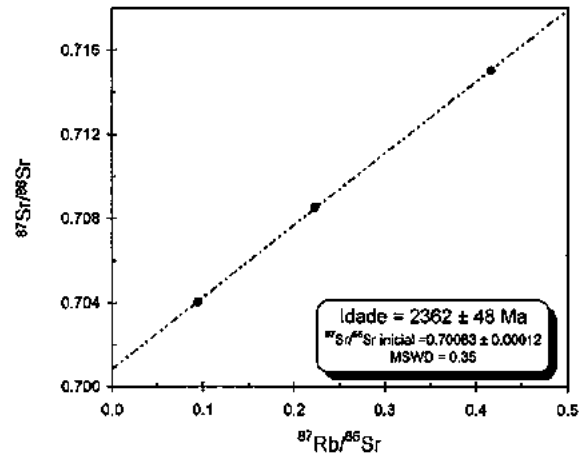


Figura 1. Diagrama isocrônico Rb-Sr representativo dos diques de diabásios.

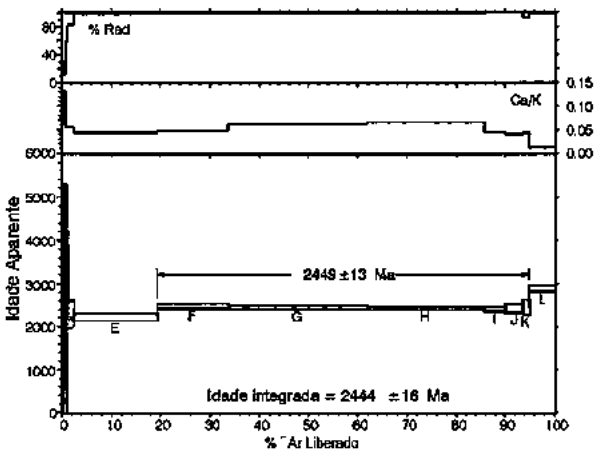


Figura 2. Espectro de extração de argônio em anfibólio (dique GO07).

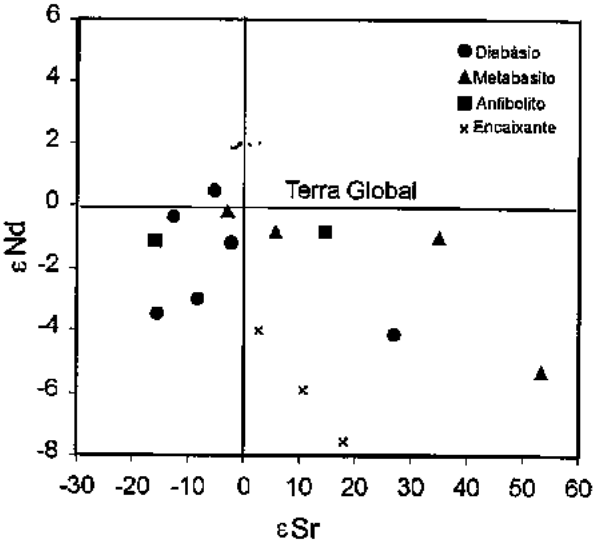


Figura 3. Diagrama εSr *versus* εNd dos diques máficos de Goiás (2.4 Ga).

TESTING POST-DEPOSITIONAL ALTERATION OF $\delta^{13}C$ VALUES IN MARBLE CALCITES: AN EVALUATION OF THE $D^{13}C$ USE IN HIGH RESOLUTION C-ISOTOPE STRATIGRAPHY

Silva, J.C[1]., Sial, A.N. & Ferreira, V.P.

[1]NEG-LABISE, Department of Geology, Federal University of Pernambuco. Recife-PE. juancst@ufpe.br

ABSTRACT

The C-isotope stratigraphy of the Meso-Neoproterozoic Sao Caetano Complex (SCC) marbles, in the state of Pernambuco, Northeastern Brazil, shows $\delta^{13}C$ values from -2.2 to 3.7‰$_{PDB}$ (Figure 1) The SCC $\delta^{13}C$ secular variation curve is similar to those reported for unmetamorphosed sequences from Siberia and Canada, in which C-isotope post-depositational alteration is negligible (Figure 1). Nevertheless, some anomalous $\delta^{13}C$ depletions (~5‰$_{PDB}$) in both, the Mesoproterozoic and Neoproterozoic portions of the sequence, have been interpreted as the result of post-depositional alterations. In the Neoproterozoic part of the section, values normally vary between 3.7 and -2.2‰$_{PDB}$; however anomalous depletions from 0 to -2‰$_{PDB}$ are also found. In the Mesoproterozoic part, $\delta^{13}C$ values generally vary between 2 and 4‰$_{PDB}$, but some $\delta^{13}C$ values as low as -2‰$_{PDB}$ are present and considered as anomalous. After performing several petrographic and geochemical tests, it was found that, in some parts of the stratigraphic section, depletions in the $\delta^{13}C$ values correlate with high contents of graphite. A possible calcite-graphite C-isotope fractionation is proposed to explain such $\delta^{13}C$ depleted values. This fractionation should have resulted from the graphite released ^{12}C-rich $HCO_3 - CO_2$ -calcite diffusion, with increasing metamorphism. C-isotope fractionation derived from calcite ^{13}C-rich CO_2 - silicate phase diffusion is negligible.

SCRUTINIZING FOR POST-DEPOSITIONAL $\delta^{13}C$ ALTERATIONS

C-isotope measurement in carbonate materials of marine origin have been successfully used to determine changes in the C-isotope geochemistry of ancient oceans (Veizer and Hoefs, 1976). This technique has been extensively used, with great success, in almost unaltered Phanerozoic, inorganically and biogenically precipitated, limestone successions (Mitchell et al., 1996); as well as in Proterozoic successions; in which strong C-isotope post-depositional alterations have been identified (Jacobsen and Kaufman, 1999; Sial et al.,2000). Diagenesis and/or metamorphism have been considered as the principal processes altering the original carbonate C-isotope composition. When submitted to either one of these processes, carbonate C-isotope alteration is favored by (1) presence of multiple mineral phases that hold carbon into their structure, (2) presence of intergranular or intercrystalline fluids with different C-isotope composition, (3) abundance of primary elements into the original carbonate and (3) extent of the water-rock interaction during precipitation, deposition and post-depositional processes (Brand and Veizer, 1980a,b; Veizer, 1983; Banner and Hanson, 1990, Kaufman et al., 1991). Carbonate samples with anomalous negative $\delta^{13}C$ encountered in the SCC marbles were scrutinized to determine whether they suffered post-depositional C-isotope alteration, or if, at the contrary, they and their C-isotope composition can be considered as a proxy for the original C-isotope composition of the ocean they deposited from.

PETROGRAPHY

When carbonates are submitted to diagenesis and/or metamorphism, calcite suffers grain size reduction due to exsolution, dissolution and posterior recrystallization. Organic matter, on the other hand, becomes well crystallized and coarser in size. The SCC marbles presents coarse grain sized calcite (0.8 and 4 mm) and a clear coarsening up tendency in graphite grain size (0.1 - 2 mm). Graphite content varies between 0 and 8% and is disseminated and/or distributed in layered. Silicate phases are also found in calcites (Quartz, Moscovite, Tremolite, and Diopside) but their amount is not representative (Figure 1). Calcite does not present exsolution textures, except when in contact with graphite crystals. Changes in calcite and graphite texture are eventually related to $\delta^{13}C$ anomalous values as it will be discussed bellow.

ELEMENTAL GEOCHEMISTRY

Post-depositional carbonate $\delta^{13}C$ alteration is accompanied by some typical geochemical changes. Determinations of the Mn/Sr, Rb/Sr and Sr/Ca ratios have been widely used to determine alteration; given that during this process Sr generally decreases with respect to Mn; Ca is replaced by Sr and Sr augments with respect to Rb (Veizer, 1983, Brand and Veizer, 1980a; Kaufman et al., 1991). The SCC marbles present, in average, $Mn/Sr < 1$, $Rb/Sr < 0.2$, $Ca/Sr < 0.004$. According to Kah et al. (1999,2001) and Bartley et al. (2001) similar values fall into the range of unaltered samples (Fig 2). On the other hand, Kah et al. (2001) reported Sr contents between 1100 and 1400 (ppm) in Meso-Neoproterozoic limestone from Canada and considered them as typical of their precursor seawaters. In the SCC marbles, Sr contents averaging 1.5×10^3 (ppm) were found for all samples, and thus, can be considered as unaltered. These results also coincide with the value ranges proposed by Brand and Veizer (1980a) for unaltered marine carbonates; indicating that the SCC limestone sequences were probably buffered by ocean water fluids during early diagenesis.

CARBON AND OXYGEN ISOTOPES

In order to test post-depositional C- and O- isotope alterations, the elemental geochemical tests and petrographic analyses were accompanied by behavioral analyses of the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ signatures. Shieh and Taylor (1969) proposed that under the presence of silicate mineral phases, post-depositional alteration (contact metamorphism) tend to proportionally decrease the calcite $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$. On the other hand, Dunn and Valley (199) and Kitchen and Valley (1995) determined that calcite-graphite C-isotope fractionation, during amphibolite metamorphism grade, is favored by the presence of agglutinated (layered disposed) and coarse grained graphite. These authors, as well as Satish-Kumar et al. (2002) propose that during metamorphism, C-isotope fractionation in marbles occurs due to graphite released ^{12}C-rich HCO_3-CO_2 - calcite diffusion. This process generates depletions in the calcite $\delta^{13}C$ values and is favored when graphite is distributed in layers and present coarse grain sizes and calcite grain size suffers reduction. Additionally, these authors proposed that this process does not affect $\delta^{18}O$ values.

In the SCC marbles non-paired $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ depletions were identified when contrasting both secular variation curves (Figure 1). On the other hand, depletions in the $\delta^{13}C$ occur independently of the presence and variations in the percentage of silicate minerals (Figure 1, 3). Additionally, a contrasting behavior between $\delta^{13}C$ and graphite content was observed; with $\delta^{13}C$ depletions generally accompanied by increases in graphite content, size and layering (Figures 1,3).

CONCLUSIONS

The C-isotope composition of some sections of the Meso-Neoproterozoic Sao Caetano Complex marbles were affected by post-depositional alteration which lowered the calcite $\delta^{13}C$ values. Major $\delta^{13}C$ depletions are found in samples in which graphite is agglutinated and disposed in layers and present an opposite correlation between the $\delta^{13}C$ values and the graphite content. A possible calcite-graphite C-isotope fractionation, associated to graphite derived ^{12}C-rich $HCO_3 - CO_2$ - calcite diffusion, is proposed as the process that caused C-isotope fractionation and calcite $\delta^{13}C$ depletions. The depleted calcite $\delta^{13}C$ values should have resulted from the incorporation of the ^{13}C depleted $HCO_3 - CO_2$ phases into the calcite structure. Non-mimic behavior between the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ curves was found, despite the presence of silicate phases. This indicates that neither $\delta^{13}C$ nor $\delta^{18}O$ were altered by silicate-calcite diffusion; nor by inclusion of external fluids. Therefore, the C-isotope composition of the SCC marbles can be considered as a good indicator of the Meso-Neoproterozoic seawater geochemistry despite the few $\delta^{13}C$ depleted samples. It can be stated, thus, that the original limestone sequences were buffered by marine fluids during early diagenesis and that, even at amphibolite metamorphism grade, the SCC marbles remained as a closed system, preventing $\delta^{13}C$ from external fluid post-depositional alterations. Finally, it is worth mentioning that since graphite released ^{12}C-rich $HCO_3 - CO_2$ phases can cause post-depositional alterations in calcite $\delta^{13}C$ composition; especial care must be taken in chemostratigraphic tasks, when sampling graphite-rich marbles or organic matter rich limestone successions.

REFERENCES

BARTLEY, J.; SEMIKHATOV, M.; KAUFMAN, A.; KNOLL, A.; POPE, M. & JACOBSEN, S. 2001. Global events across the Meso-Neoproterozoic boundary: C and Sr Isotopic evidence from Siberia. *Precam. Res.*, 111: 165-202.

BRAND, U. & VEIZER, J. 1980a. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate sytem-1: Trace elements. *J. Sed. Petrol.* 50: 1219-1236.

BRAND, U. & VEIZER, J. 1980b. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate sytem-2: Stable Isotopes. *J. Sed. Petrol.*, 51: 987-997.

DUNN, S. & VALLEY, J. 1992. Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada. *J. Metamorphic Geol.*, 10: 487-501.

KAH, L.; SHERMAN, A.; NARBONNE, G.; KAUFMAN, A.; KNOLL, A. & JAMES, N. 1999. Isotope stratigraphy of the Mesoproterozoic Bylot supergroup, Northern Baffin Island: Implication for regional lithostratigraphic correlation. *Can. J. Earth Sci.*, 36:313-332.

KAH, L.; LYONS, T. & CHESLEY, J. 2001. Geochemestry of a 1.2 Ga carbonate-evaporite succession, northern Baffin and Bylot Island: Implications for Mesoproterozoic marine evolution. *Prec. Res.* 111: 203-236.

KAUFMAN, A.; HAYES, J.; KNOLL, A. &, GERMS, G. 1991. Isotopic composition of carbonates and organic carbon from upper Proterozoic successions in Namibia: Stratigraphic variation and the effects on diagenesis and metamorphism. *Prec. Res.* 49: 301-329.

KITCHEN, N. & VALLEY, J. 1995. Carbon isotope thermometry in marbles of the Adirondack Mountains, New York. *J. Metamorphic Geol.* 13: 577-594

MITCHELL, S.; PAUL, C & GALE, A. 1996. Carbon isotopes and sequence stratigraphy. In: HOWELL, J. & AITKEN, J. (eds.). High resolution sequence stratigraphy: innovations and applications. *Geol. Soci. Spec. Publ.*, 104: 11-24.

SATISH-KUMAR, M.; WADA, H. & SANTOSH, M. 2002. Constraints on the application of carbon isotope thermometry in high to ultrahigh temperatura metamorphic terrones. *J. Metamorphic Geol.*, 20: 335-350

SIAL, A.N.; FERREIRA, V.; DE ALMEIDA, A.; ROMANO,A., PARENTE, C.; DACOSTA,M. & SANTOS, V. 2000. Carbon isotope fluctuations in the Precambrian carbonate sequences of several localities in Brazil. *An. Acad. Bras. Cien.* 72 (4): 539-558.

VEIZER, J. & HOEFS, J. 1976. The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta. 40: 1387-1395

VEIZER, J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. *Rev. Mineral.* 11: 141-167.

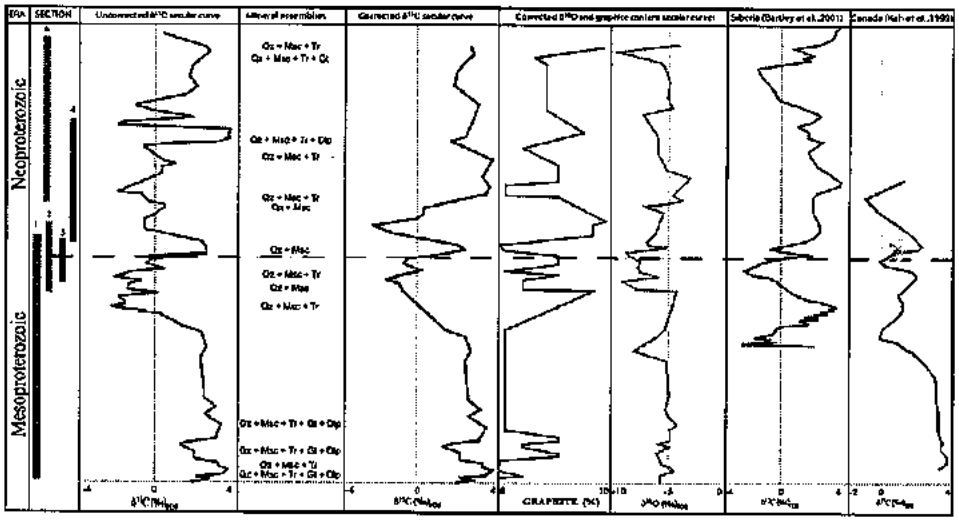


Figure 1. $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ and graphite secular variation curves fro the Sao Caetano complex marbles. The $\delta^{13}C$ secular variation curves from other limestone sequences world-wide are alos shown

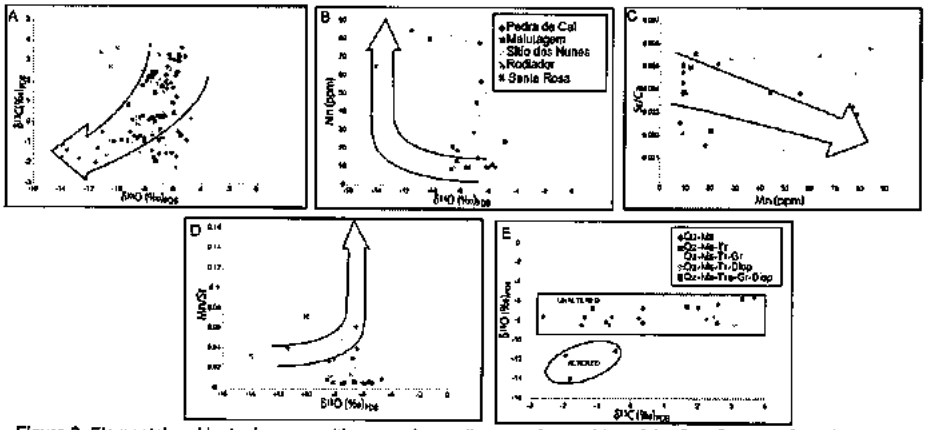


Figure 2. Elemental and isotopic composition covariance diagrams for marbles of the Sao Caetano Complex' (A-D) represent isotopic and elemental alteration tendencies (Arrows). (E) shows the non depency of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ with mineral assemblies

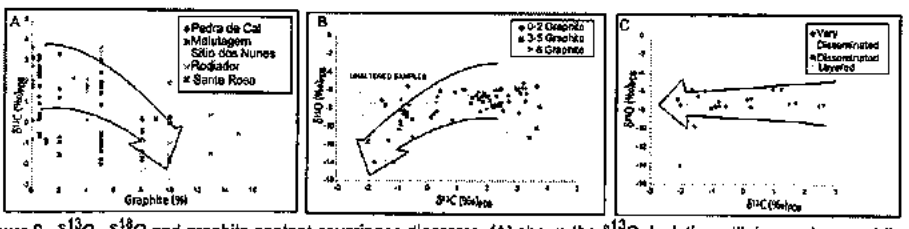


Figure 3. $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ and graphite content covariance diagrams. (A) shows the $\delta^{13}C$ depletion with increasing graphite (B) shows $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ deletions in relation to graphite content. (C) shows the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ covariance in relation to graphite disposition.

ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO DE MINERAIS DE GRANITÓIDES NA PROVÍNCIA BORBOREMA E FRACIONAMENTO DE ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO PARA EPIDOTO EM RELAÇÃO A QUARTZO

Ferreira, V.P.[1]; Valley, J.W.[2]; Sial, A.N.[1] & Spicuzza, M.J.[2]

[1]NEG-LABISE. Depto. de Geologia (UFPE). Recife-PE. valderez@ufpe.br;
[2]Dept. of Geology and Geophysics, University of Wisconsin, USA.

ABSTRACT

Oxygen isotope data for coexisting zircon, titanite, epidote, and quartz of granitoids of four magmatic series from the Borborema province indicate significant differences in the source of granitoids from the different series. There is a systematic fractionation between mineral-epidote, suggesting that epidote has cooled in a closed system and it is magmatic. The isotopic data indicate that oxygen diffusion in epidote is not slow as theoretically predicted and that oxygen isotope fractionation between epidote and zircon is opposite to the predicted, as $d^{18}O$ (Epi) < $d^{18}O$ (Zir).

INTRODUÇÃO

Epidoto é uma fase mineral acessória relativamente comum em rochas ígneas intermediárias a ácidas cristalizadas a P alta, e em rochas metassedimentares pelíticas. Como em geral ocorre como grãos grandes, abundantes e fáceis de separar, epidoto poderia ser uma fase importante na obtenção de valores magmáticos de δO^{18} em rochas com pouco ou nenhum zircão ou titanita. Experimentos a P_{H2O} = 1kbar indicam que taxas de difusão de oxigênio em zircão, titanita e epidoto seriam os três primeiros minerais a fechar para difusão de oxigênio durante resfriamento magmático, e seriam similarmente retentivos de valores magmáticos de δO^{18}. As taxas lentas de difusão de O e T(fechamento) altas de epidoto determinariam então condições ideais para uma calibração empírica de fracionamento de isótopos de oxigênio.

Neste trabalho são apresentados dados de isótopos de oxigênio em zircão, titanita, epidoto e quartzo coexistentes em granitóides de quatro séries magmáticas da província Borborema, que indicam diferenças significativas nas fontes dos magmas e, ao contrário do previsto teoricamente, que epidoto não é uma fase refratária à troca isotópica. Estes novos dados isotópicos vêm a se juntar àqueles apresentados por Ferreira *et al.* (2003), que mostraram e discutiram dados obtidos de dois plutons.

METODOLOGIA

Foram analisados minerais de 87 amostras de granitóides de quatro séries distintas (cálcio-alcalina de baixo K - CABK, cálcio-alcalina de alto K - CAAK, cálcio-alcalina de médio K – CAMK, e shoshonítica - SH) intrusivos em quatro terrenos (Seridó, Cachoeirinha, Alto Pajeú e Macururé) da província Borborema.

Todos os minerais separados foram analisados para as razões de isótopos de oxigênio pelo método de fluorinação a laser na Universidade de Wisconsin, usando BrF5 como reagente, segundo a metodologia descrita em Valley *et al.* (1984). Quatro a seis alíquotas da granada padrão UWG-2 foram analisadas em cada dia de análise e todas as análises dos minerais em cada dia foram corrigidos pela diferença entre a média diária de UWG-2 e seu valor aceito de 5,80‰$_{VSMOW}$. Quartzo foi analisado usando a técnica de aquecimento rápido descrita por Spicuzza *et al.* (1998). Todos os resultados estão na notação relativa ao padrão Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

RESULTADOS

Os valores de δO^{18} dos minerais separados têm uma variação total grande, de cerca de 4‰, com os valores médios de dO^{18} (zircão) variando de 5,98‰ nos granitóides CAMK, a 9,11‰ nos granitóides CABK. As variações isotópicas de cada mineral dentro de cada série, e em particular, dentro de cada pluton, no entanto, é limitada. Por exemplo, no pluton de Tavares (CAAK) os valores de δO^{18}(zircão) estão entre 9,00 e 9,33‰, com valor médio de δO^{18} = 9,13‰. Os valores de δO^{18} dos minerais separados estão na ordem de enriquecimento em O^{18} esperada em todas as amostras analisadas, isto é, δO^{18} de quartzo > feldspato > zircão> epidoto > titanita (δO^{18} zircão > δO^{18} epidoto como discutido por Ferreira *et al.*, 2003).

Os fracionamentos de isótopos de oxigênio entre os minerais são significativamente mais altos do que aqueles esperados em equilíbrio a temperaturas magmáticas (800º-700ºC). Epidoto e titanita coexistentes apresentam um fracionamento mais limitado (média D(Epi-Ttn) variando de 0,27‰ nos plutons CAMK a 0,66‰ nos granitóides SH), que os outros pares minerais. Como esperado, o par zircão-titanita apresenta temperatura aparente mais alta (T = 665ºC nos granitóides CAMK; T calculada usando o fator A de King *et al.*, 2001) que os outros pares minerais (ex: para o par quartzo-zircão, T =543ºC para os granitóides CAMK, calculada usando o fator A de Valley *et al.*, 2003). O fracionamento de isótopos de oxigênio para epidoto coexistente com zircão (média D (Zir-Epi) variando de 0,75 nos granitóides CA a 1,10 nos granitóides SH), com quartzo (média D(Qtz-Epi) varia de 4,53‰ nos granitóides CAAK a 4,81‰ nos CAMK) e com titanita (média D (Epi-Ttn) 0,27‰ nos CAMK a 0,66‰ nos SH) indicam temperaturas aparentes relativamente baixas. Temperaturas aparentes

obtidas com o par quartzo-zircão são entre 610°C nos granitóides SH e 524°C nos granitóides CABK (calculadas usando o fator A = 2,64; Valley et al., 2003).

Dentre as quatro séries de granitóides investigadas, os granitóides cálcio-alcalinos de médio K (ex. pluton de São Rafael, terreno Seridó) são os que apresentam os valores de isótopos de oxigênio mais baixos. Valor médio de δO^{18} de rocha total para esse pluton, calculado a partir dos valores de δO^{18} de zircão e SiO_2 (%)de rocha total, é igual a 7,86‰ compatível com fonte do tipo I na crosta inferior, com contaminação de material metassedimentar limitada. Os valores de δO^{18} em rocha total, calculados do mesmo modo para os granitóides CAAK e CABK, são ligeiramente superpostos, com os valores para os primeiros ligeiramente mais baixos (média 10,7‰) que para os segundos (média 11,6‰). Esses últimos são compatíveis com uma fonte metabasáltica que foi alterada devido à interação com água de baixa temperatura, como discutido por Sial et al. (1998), e Ferreira *et al.* (2003). Os valores de δO^{18} (de rocha total) determinados para os granitóides shoshoníticos são ligeiramente mais altos que os para os granitóides CAMK (média de 8,78‰ para o granito de Betânia), indicando uma maior participação crustal na fonte desses granitóides.

DISCUSSÃO

Os fracionamentos isotópicos mineral-epidoto, apesar de ter ocorrido a temperaturas aparentes baixas, são altamente sistemáticos. Este comportamento é compatível com condições de resfriamento em sistema fechado, e reflete as temperaturas de fechamento diferentes para os diferentes minerais, sugerindo portanto que epidoto é magmático.

Valores relativamente baixos das temperaturas aparentes indicam que a difusão de oxigênio em epidoto não é lenta como previsto teoricamente por modelo de porosidade iônica (ex. Zheng and Fu, 1998). Por outro lado, os valores de δO^{18}(Qtz) e δO^{18} (Epi) refletem troca isotópica contínua através de processos difusivos durante resfriamento lento em T alta após solidificação, compatível com resfriamento a profundidade alta, como indicado pela presença de epidoto. Como discutido por Ferreira *et al.* (2003) para o par quartzo-epidoto temperaturas aparentes obtidas utilizando a equação de Matthews (1994) ou de Zheng (1993) são muito baixas (abaixo do solidus). Essas equações também geram temperaturas baixas quando aplicadas ao par quartzo-epidoto de rochas vulcânicas, sugerindo que o fracionamento isotópico entre quartzo e epidoto é maior do que o previsto teoricamente, e que a temperatura de fechamento para difusão de oxigênio em epidoto é mais alta que a do quartzo. Esses autores propuseram um fator A (na equação 1000ln ALFA (Qtz-Epi) = A x $10^6/T^2$) = 3.1, com base nos valores de fracionamento entre quartzo e epidoto obtidos em rochas vulcânicas por Morrison *et al.* (1999).

Por outro lado, estes dados indicam que o fracionamento de isótopos de oxigênio entre epidoto e zircão é oposto daquele previsto de determinações teóricas devido à troca sub-solidus, de tal modo que dO^{18} (Epi) < dO^{18} (Zir).

REFERÊNCIAS

FERREIRA, V.P.; VALLEY, J.W.; SIAL, A.N. & SPICUZZA, M.J. 2003. Oxygen isotope compositions and magmatic epidote from two contrasting metaluminous granitoids, NE Brazil. *Contr. Mineral. Petrol.*

KING, E.M.; VALLEY, J.W.; DAVIS, D.W. & KOWALLIS, B.J. 2001. Empirical determination of oxygen isotope fractionation factors for titanite with respect to zircon and quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(18):3165-3175.

MATTHEWS, A. 1994. Oxygen isotope geothermometers for metamorphic rocks. *J. Metam. Geol.*, 12:211-219.

MORRISON, J.M.; ANDERSON, J.L.; CARLSON, C. & PATERSON, S.R. 1999. Oxygen isotope systematics in magmatic epidote-bearing volcanic and plutonic rocks. *Geol. Soc. Amer. Annual Meeting*, Abstracts with Programs, p. 416.

SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P.; FALLICK, A.E. & CRUZ, M.J.M. 1998. Amphibole-rich clots in calc-alkalic granitoids in the Borborema province, northeastern Brazil. *J. South Amer. Earth Sci.*, 11(5):457-471

SPICUZZA, M.J.; VALLEY, J.W.; KOHN, M.J.; GIRARD, J.P. & FOUILLAC, A.M. 1998. The rapid heating, defocused beam technique: a CO_2-laser-based method for highly precise and accurate determination of $\delta^{18}O$ values of quartz. *Chem. Geol.* 144:195-203.

VALLEY, J.W.; BINDEMAN, I.N. & PECK, W.H. 2003. Empirical calibration of oxygen isotope fractionation in zircon. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 67(11).

VALLEY, J.W.; CHIARENZELLI, J.R.; MCLELLAND, J.M. 1994. Oxygen isotope geochemistry of zircon. *Earth Plan. Sci. Lett.* 126:187-206

ZHENG, Y-F. 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth Plan. Sci. Letters*, 120:247-263.

ZHENG, Y-F AND FU, B. 1998. Estimation of oxygen diffusity from anion porosity in minerals. *Geoch. J.*, 32:71-89.

EDAD Y GEOQUIMICA DEL GRANITO EL HORNITO, PROVINCIA DE SAN LUIS, ARGENTINA

Ulacco, J.H[1] & Suarez, A.E.O.[1]

[1]Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco. Argentina. ulacco@unsl.edu.ar; aortiz@unsl.edu.ar

ABSTRACT

El Hornito is a granite within the post-kinematic granitoids of Sierra de San Luis. The K-Ar age for the granite is Upper Carboniferous and the preliminary analysis sugest a peraluminous calc-alkaline composition with a high contents of K and SiO_2. The tectonic setting corresponds to a volcanic arc to syn-collisional environment in its post-orogenic stage.

INTRODUCCION

La Sierra de San Luis forma parte de las Sierras Pampeanas Orientales y está compuesta por un basamento ígneo-metamórfico de edad precámbrica superior-paleozoica. En el sector S de la sierra han sido descriptos tres grupos de granitoides (Ortiz Suarez et al. 1992) caracterizados como pre, sin y postcinemáticos con respecto a la principal fase de deformación de rumbo NNE-SSO y de edad ordovícica (460-480 Ma.).

Dentro del grupo de granitos postcinemáticos compuesto por el batolito Las Chacras-Piedras Coloradas, el batolito de Renca, el granito de El Morro, y el granito de La Totora, se encuentran los granitos El Hornito, El Telarillo y la Población (Ortiz Suarez et al., 1997). Estos intrusivos cuyas características geológicas y petrográficas indican que pertenecen al grupo de granitoides postcinemáticos, se ubican al NO de la Sa. de San Luis.

GEOLOGIA DE LA REGION

El basamento cristalino del sector NO de la Sa de San Luis está conformado por metamorfitas de distinta composición, con distinto grado de inyección pegmatítica, y además por los granitoides post-cinemáticos con sus asociaciones filonianas (Ortiz Suarez et al., 1997).

Metamorfitas regionales

La roca de caja son esquistos cuarzo micáceos de coloración grisácea. En el sector N y O de los plutones son de grano fino, mientras que al NE y S son de grano grueso y presentan una fuerte invasión pegmatítica concordante. Para estos esquistos se han descripto dos esquistosidades, S1 y S2, siendo la primera la más marcada. Se observan además, esquistos cuarzo-biotítico-muscovíticos de grano fino al N de la zona, los cuales no muestran inyección pegmatítica.

Asociado a la intrusión del granito El Hornito se han observado fenómenos de metamorfismo de contacto, describiendose rocas del tipo hornfels micáceos y hornfels cuarcíticos. Las condiciones metamórficas indican que los dos tipos de hornfels corresponden a facies de hornfels hornbléndicos, con la existencia de una fase fluida que provoca la aparición de turmalina y un proceso de fibrolitización tardío (Ortiz Suarez et al., 1997).

Intrusivos graníticos

Los intrusivos El Hornito, El Telarillo y La Población cuyas superficies oscilan entre 8 y 73 Km^2, están ubicados entre las localidades de San Martín y Quines y presentan características geológicas y petrográficas semejantes a los granitoides de Las Chacras. El plutón El Hornito es el de mayores dimensiones y presenta una forma elongada en dirección NE - SO. Los contactos con la roca de caja son netos y regionalmente discordantes, aunque la esquistosidad de las metamorfitas se acomoda localmente en forma paralela a las márgenes. En algunos sectores se observan bordes de enfriamiento. El plutón es de composición principalmente granítica y se reconocen tres facies: equigranular, porfiroide y tonalítica.

Rocas filonianas asociadas

Los intrusivos tienen asociado un grupo importantes de rocas filonianas, destacándose por su abundancia las pegmatitas. Estas rocas se presentan en dos generaciones, un evento previo y otro relacionado a los plutones. Son numerosos además, los diques aplíticos y micrograníticos que se desarrollan en todo el cuerpo del granito. En menor proporción se encuentran los Porfidos Dacíticos y los Lamprófidos.

GEOQUIMICA Y AMBIENTE TECTONICO DEL GRANITO

Se realizaron análisis de dos facies del granitoide, una correspondiente al granito porfírico y otra a los microgranitos. Los análisis químicos de los elementos mayoritarios permiten considerarlos peraluminosos (Indice de Shand). El contenido de potasio es alto y se ubican en el campo de las rocas calcoalcalinas. El contenido de SiO_2 es mayor al 70% ubicándose preferencialmente en el sector de los granitos y granitos alcalifeldespáticos. El ambiente tectónico, de acuerdo al diagrama de Batchelor y Bowden (1985), corresponde a los granitos post-orogénicos, y en el diagrama de discriminación de granitoides de Pearce et al., (1984), se ubican en el límite entre ambiente de arco volcánico y sin-colisional.

El granito porfírico presenta un enriquecimiento en el sector de las tierras raras livianas con respecto a la facies del microgranito (REE, normalizado SUM) y un empobrecimiento en el sector de las tierras raras pesadas. Comparando estos análisis con otros granitos post-cinemáticos de la región (Ulacco, 1997) se observa, en general, un enriquecimiento en el sector de las tierras raras livianas por parte de las facies de El Hornito y un ligero empobrecimiento en las pesadas.

EDAD DEL GRANITO

Se ha realizado una datación K/Ar en el granito con el fin de compararla con otros granitoides, como los que forman parte del batolito Las Chacras - Piedras Coloradas (Brogioni 1993). La muestra fue procesada en el laboratorio Teledyne de N.J. USA. Si bien las características geológicas muestran que el granito El Hornito corresponde a los intrusivos post-cinemáticos, la edad obtenida perteneciente al Carbonífero Superior indicaría que es uno de los intrusivos más jóvenes en la evolución de las Sierras Pampeanas. La edad determinada sobre roca total debería ser revisada porque se considera que en ese momento ha cesado las actividad magmática de sierras pampeanas. Estudios en preparación permitirán confirmarla o corregirla.

CONCLUSIONES

El granito El Hornito tiene una edad K/Ar de 299±15 Ma, indicando que es uno de los intrusivos más jóvenes en la evolución de las Sierras Pampeanas.

Los análisis geoquímicos indican que posee características de un granitoide calcoalcalino con alto contenido de potasio, peraluminoso, con SiO_2 mayor al 70%, clasificando las rocas como granitos y granitos alcalifeldespáticos.

El granito El Hornito presenta en general, un enriquecimiento en el sector de las tierras raras livianas y un ligero empobrecimiento en las pesadas, comparado con los granitos post-cinemáticos de la región.

Los datos geoquímicos ubican al granito en un ambiente tectónico transicional de arco volcánico a sin-colisional y post-orogénicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATCHELOR, R.A. & BOWDEN, P. 1985. Petrogenetic interpretation of granitic rock series using multicationic parameters. *Chem. Geol.*, 48: 43-55.

BROGIONI, N. 1993. El batolito de Las Chacras - Piedras Coloradas, provincia de San Luis, geocronología Rb-Sr y ambiente tectónico. *Cong. Geol. Arg.*, 7; *Cong. de Exploración de Hidrocarburos*, 2. Actas, 4: 54-60.

ORTIZ SUAREZ, A.; PROZZI, C. & LLAMBÍAS, E. 1992. Geología de la parte Sur de La Sierra de San Luis, Argentina. *Rev. Estudios Geológicos* 48:269-277. Madrid.

ORTIZ SUAREZ, A.; ULACCO, H. & OJEDA, G. 1997. Geología del granito El Hornito, Provincia de San Luis, Argentina. *Congreso Geológico Chileno*, 8. Actas, 2:1413-1417.

PEARCE, J.A.; Harris, N.B.W. & Tindle, A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrology*, 25:956-983.

ULACCO, J.H. 1997. *Metalogénesis de las vetas de Plomo-Cinc del Distrito Las Aguadas, Provincia de San Luis*. San Luis, Univ. Nac. de San Luis, 313p. Tesis Doctoral. Inédito.

NOVAS IDADES ^{40}AR-^{39}AR E IMPLICAÇÕES NA METALOGÊNESE DOS DEPÓSITOS DE SULFETOS MAGMÁTICOS DE NI-CU-EGP NA PROVÍNCIA ÍGNEA CONTINENTAL DO PARANÁ

Mincato, R.L.[1]; Enzweiler, J.[2] & Schrank, A.[2]

[1]Faculdade de Química, CEATEC/PUC-Campinas. mincato@puc-campinas.edu.br
[2]Instituto de Geociências, UNICAMP. Campinas-SP

ABSTRACT

New gechronological ^{40}Ar-^{39}Ar data were obtained on sixteen samples of basaltic and acid flows at Brazilian portion of Paraná Continental Igneous Province. Thirteen samples were collected at the botton and top of de volcanic pile, respectively, at the eastern and western border of three E-W profiles. The profiles selected are located at Rio Grande do Sul, Santa Catarina and Paraná states. The last three samples were colected at the north portion of the province (north of Paraná and south of São Paulo states. The data obtained indicate a mean age of 131.75 Ma and that the evolution of magmatic event of the Paraná province lasted about 3.5 My (between 133.90 and 130.36 My) with a mean eruption rate of 0.23 $km^3.yr^{-1}$ and was linked to northward opening of South Atlantic ocean. Considering the geological controls of Ni-Cu-PGE deposits in continental flood basalts provinces, these data suggest the southern portion of Paraná province (low–Ti and –P) at its eastern border, as the principal target for this kind of deposit.

INTRODUÇÃO

No Brasil, a partir do início da última década, esforços começaram a ser direcionados na avaliação e investigação de alvos potenciais para depósitos de ou portadores de elementos do grupo da Platina-EGP. Desde então, a Província Ígnea Continental do Paraná-PICP – é uma das áreas enfocada como promissora para depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EGP. Isto, devido à ocorrência dos depósitos deste tipo, economicamente importantes, em Noril'sk – Talnakh, na província de derrames de basaltos continentais dos Traps Siberianos - Rússia (*e.g.* Naldrett, 1992, 1999).

Na PICP, trabalhos prévios evidenciaram a importância do conhecimento sobre a evolução espaço – temporal do vulcanismo para avaliação do potencial para depósitos de Ni-Cu-EGP, que poderiam estar condicionados às fases precoces do magmatismo das províncias de basaltos continentais (*e.g.* Mincato, 1994; Mincato & Schrank, 1998).

O acurado conhecimento sobre evolução espaço – temporal de qualquer província de basaltos continentais é fundamental para a realização de interpretações petrogenéticas e geodinâmicas e para a investigação do seu potencial mineral. Pois, permite elucidar a história evolutiva, o intervalo de tempo da manifestação ígnea e as próprias taxas de efusão do vulcanismo.

Recentemente, artigos baseados no método ^{40}Ar-^{39}Ar apresentaram idades conflitantes para a evolução do magmatismo da PICP. Trabalhos com base na técnica *step heating*, em amostras do sul da província, apontaram que o evento ígneo iniciou em 133 ± 1 Ma; durou menos do que 1 Ma; teve uma taxa de erupção de 1,5 km^3 ano^{-1} e concluíram que o magmatismo evoluiu de sul para o norte, concomitantemente à abertura do Atlântico Sul (*e.g.* Renne *et al.*, 1992). Por outro lado, pesquisas baseadas na técnica *laser spot* em amostras superfície e de profundidade, obtidas em sondagem, distribuídas de norte a sul na PICP sugeriram para a evolução da província um intervalo de ~ 10 Ma (de 137 a 127 Ma), com uma taxa de erupção da ordem de 0,1 km^3 ano^{-1} e defenderam a migração do magmatismo de NW para SE previamente à abertura do Atlântico Sul (*e.g.* Turner *et al.*, 1994).

Estudos comparativos posteriores entre as técnicas *step heating* e *laser spot* revelaram resultados concordantes (*cf.* Renne *et al.*, 1996, Stewart *et al.*, 1996) e, assim, as diferenças caracterizadas pelos dois grupos de pesquisadores ficaram por conta da concentração dos trabalhos e da obtenção de dados geocronológicos e em áreas geográficas distintas da PICP (Peate, 1997).

RELATO DO TRABALHO

Neste trabalho, para obtenção de idades ^{40}Ar-^{39}Ar e avaliação da evolução espaço – temporal do vulcanismo da PICP foram selecionadas 16 amostras. Destas, 13 localizadas na base e no topo da pilha vulcânica, nas porções a oeste e a leste de 3 seções regionais ao longo dos paralelos 29°, 27° e 25°S; 2 entre Londrina e Lerroville, norte do Paraná, e 1 no sul do Estado de São Paulo. A relação das amostras, com as respectivas localizações e principais características é apresentada na tabela 1. Os critérios utilizados para seleção das amostras foram a granulação grossa, a presença de fenocristais de plagioclásio, e de matriz holocristalina, a ausência de alteração e, ainda, os teores de perda ao fogo e de K_2O.

Os procedimentos analíticos foram realizados no Centro Geocronológico de Berkeley, Universidade da Califórnia (USA) consistiram, primeiramente, na moagem e seleção das fases minerais para datação. Foram separados cristais de plagioclásio nos litotipos básicos e de feldspato potássico da matriz nas amostras ácidas. As fases minerais selecionadas foram irradiadas no reator TRIGA da Universidade Estadual do Oregon (USA), juntamente com a sanidina Fish Canyon, como monitor do fluxo de nêutrons rápidos, e com a fluorita (CaF_2) e o vidro sintético ($KFeSiO_4$), como monitores da produção de isótopos de Ar, a partir do Ca e do K. Da fluorita foram obtidas razões $(^{36}Ar$-$^{37}Ar)_{Ca}$ e $(^{39}Ar$-$^{37}Ar)_{Ca}$ e do vidro a razão $(^{40}Ar$-$^{39}Ar)_{K}$. Os cristais foram degasados em etapas com laser iônico de Ar não focalizado. O gás liberado foi purificado em duas etapas no metal absorvedor C-50. A análise de Ar foi realizada num espectrômetro de massas MAP 215C, operado com resolução de massa de ~ 500. A discriminação de massa foi monitorada pela análise automática de 50 pipetas de ar intercaladas às amostras. As idades platôs e integrada, em Ma ± 1s, com os respectivos erros, são apresentadas na Tabela 2.

CONCLUSÕES

As datações realizadas revelaram que o ápice do magmatismo da PICP ocorreu a cerca de 132 Ma (precisamente 131,75 Ma) e que o evento ígneo teve uma duração aproximada de 3,5 Ma (entre 133,90 e 130,36 Ma), com uma taxa de efusão de 0,23 km^3.ano^{-1}, da mesma magnitude das estimativas de Renne *et al.* (1996) e de Stewart *et al.* (1996), para esse mesmo intervalo tempo. Concordam, ainda, com aqueles do principal episódio do magmatismo da província (entre 134 e 129 Ma) e associados à abertura do Rifte do Atlântico Sul de Stewart *et al.* (1996).

Apesar das incertezas analíticas, a interpretação do conjunto das idades determinadas indica, ainda, que o vulcanismo migrou de forma concomitante e relativamente rápido de leste para oeste e de sul para norte, estando as fases primordiais do magmatismo associadas ao início do processo de desenvolvimento do Rifte do Atlântico Sul, na borda leste da província do Paraná. Entretanto, a controvérsia quanto à duração do magmatismo deve perdurar por algum tempo ainda, pois as idades mais antigas do vulcanismo, apresentadas por Turner *et al.* (1994) e Stewart *et al.* (1996) foram obtidas em amostras coletadas de forma descontínua, em testemunhos de sondagem realizados nas

vizinhanças da cidade de Cuiabá Paulista, no Vale do Paranapanema, sudoeste do Estado de São Paulo.

Os dados geocronológicos obtidos em associação com os controles geológicos dos depósitos de Ni-Cu-EGP associados às províncias de derrames de basaltos continentais permitem indicar as unidades básicas da borda leste como a principal área para prospecção de depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EGP na Província Ígnea Continental do Paraná.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MINCATO, R.L. 1994. *Avaliação do potencial da Província Ígnea Continental do Paraná para Mineralizações de Ni-Cu-EGP, a partir dos modelos Noril'sk e Insizwa.* Dissertação de Mestrado. Campinas, UNICAMP/ Instituto de Geociências, 113p.

MINCATO, R.L. & SCHRANK, A. 1998. Evaluation of the Ni-Cu-PGE mineralisation for the Paraná Continental Igneous Province based on the Noril'sk and Insizwa Models. In: LAVEROV, N.P. & DISTLER, V.V. (eds.). *International Platinum.* St. Petersburg/Athens. Theophraustus:107-115.

NALDRETT, A.J. 1999. World-class Ni-Cu-PGE deposits: key factors in their genesis. *Mineral. Deposita*, 34: 227-240.

NALDRETT, A.J. 1992. A Model for the Ni-Cu-PGE Ores of the Noril'sk Region and Its Application to Other Areas of Flood Basalt. *Econ. Geol.*, 87: 1945-1962.

PEATE, D.W. 1997. The Paraná-Etendeka Province. In: MAHONEY, J.J. & COFFIN, M.F. (eds.). *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism.* American Geophysical Union, 217-245. (Geophysical Monograph, 100).

RENNE, P.R.; DECKART, K.; ERNESTO, M.; FÉRAUD, G.; PICCIRILLO, E.M. 1996. Age of Ponta Grossa dike swarm (Brazil), and implications to Paraná flood volcanism. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 144: 199-211.

RENNE, P.R.; ERNESTO, M.; PACCA, I.G.; COE, R.S.; GLEN, J.M.; PREVOT, M.; PERRIN, M. 1992. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*. 258: 975-979.

STEWART, K.; TURNER, S.; KELLEY, S.; HAWKESWORTH, C.J.; KIRSTEIN, L.; MANTOVANI, M.S.M. 1996. 3-D $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology in the Paraná flood basalt province. *Earth Planet.. Sci. Lett.*, 143: 95-110.

TURNER, S.; REGELOUS, M.; KELLEY, S.; HAWKESWORTH, C.; MANTOVANI, M. 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic; high precision $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121: 333-348.

Tabela 1. Listagem da amostras datadas localização e principais características.

UF	Sigla	Coordenadas geográficas	Posição relativa (cota em m)	Litotipo	% Perda ao fogo	% K_2O
RS	JS-06	29°21'26,8" S	Base (300)	Riolitos	0,70	4,65
RS	JS-14	54°45'44,3"W	Topo (410)		0,63	5,17
RS	SJ-04	29°39'26,0"S 53°46'22,4"W	Base (280)	Andesito	0,32	2,03
RS	BV-11	29°02'53,3"S	Topo (500)	Riodacitos	1,03	3,74
RS	BV-12	51°34'13,4"W	Topo (620)		0,98	3,93
SC	GB-03	28°26'00,0"S 49°28'03,3"W	Base (905)	Andesi-basaltos	0,59	2,39
SC	MI-02	28°03'16,7"S 49°29'56,3"W	Base (1365)		0,28	1,66
SC	GC-01	27°16'47,1"S	Base (220)	Basalto tholeiítico	0,21	0,65
SC	GC10	52°41'31,6"W	Topo (550)	Riodacito	0,98	4,07
PR	IC-03	25°33'52,4"S	Base (620)	Basaltos transicionais	0,59	0,68
PR	IC-10	53°34'35,1"W	Topo (700)		0,68	0,75
PR	TP-04	25°44'22,2"S	Base (665)	Dacito	1,04	3,99
PR	TP-05	52°13'43,8"W	Topo (710)	Lati-andesito	0,43	3,14
PR	LL-01A	23°39'13,7"S	Base (610)	Basalto transicional	0,16	0,93
PR	LL-11	51°06'28,2"W	Topo (445)	Andesi-basalto	0,05	0,96
SP	RC-01	23°15'30,4"S 47°51'53,3"W	Único (660)	Andesi-basalto	0,17	1,48

Tabela 2. Sumário dos resultados ^{40}Ar-^{39}Ar das análises por aquecimento incremental das fases minerais separadas nos litotipos da PICP.

Sigla	Peso (mg)	Platô (etapas)	Idade platô (Ma)	Erro (Ma) (±1 σ)	Idade Integrada (Ma)	Erro (Ma) (±1 σ)
JS-06	62	59	131,26	0,05	131,70	0,05
JS-14	58	57	131,16	0,05	130,79	0,05
SJ-04	54	18	132,84	0,12	132,31	0,16
BV-11	58	18	132,3	0,5	112	2
BV-12	53	22	131,0	1,7	126	3
GB-03	49	26	133,3	0,6	132,9	0,8
MI-02	14	19	131,8	0,7	130	40
GC-01	60	16	131,6	1,3	130	20
GC-10	57	31	132,10	0,19	131,6	0,4
IC-03	27	17	131,4	0,2	131,2	0,8
IC-09	51	17	131,10	0,15	131,2	0,5
TP-04	55	21	132,35	0,14	131,83	0,19
TP-05	25	17	132,21	0,12	132,30	0,12
LL-01A	45	16	131,3	0,4	121	3
LL-11	50	17	131,84	0,12	132,47	0,17
RC-01	48	22	130,47	0,11	129,30	0,11

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA ALFA AO ESTUDO DO DESEQUILÍBRIO RADIOATIVO ENTRE ^{230}TH E ^{238}U EM ROCHAS DA LINHA VULCÂNICA DOS CAMARÕES (ÁFRICA): RESULTADOS PRELIMINARES

Santos, R.N.[1,2] & Marques, L.S.[1]

[1]Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG/USP). São Paulo-SP. leila@iag.usp.br;
[2]Pontifícia Universidade Católica de São Paulo (FMFT-CCET/PUC-SP). rosana@pucsp.br

ABSTRACT

This work presents U and Th concentrations, as well as (^{238}U/^{232}Th), (^{230}Th/^{232}Th) and, (^{234}U/^{238}U) activity ratios determined, by alpha spectrometry, in volcanics from Cameroon Mount and from Bambouto Volcanic Complex, located at western Camarões Republic (Africa). The procedure is based on the following steps: spike addition and sample dissolution by acid digestion, co-precipitation of U and Th, separation and purification by anion-exchange chromatography, electrodeposition on stainless steel disks and alpha target counting. The preliminary results showed that four analyzed rocks have ^{230}Th/^{238}U activity ratios different to the unit, indicating that ^{230}Th and ^{238}U are in radioactive disequilibrium.

INTRODUÇÃO

As séries radioativas naturais ^{238}U, ^{235}U e ^{232}Th são compostas de nuclídeos com propriedades físicas e químicas diferentes, com meias vidas variando de alguns segundos até bilhões de anos. A medida das atividades dos membros da série de decaimento radioativo encabeçada pelo ^{238}U proporciona a possibilidade de quantificar o grau de fracionamento químico, entre certos radioisótopos que compõem essa cadeia, durante os processos ígneos. Durante a gênese de rochas vulcânicas, que envolve a fusão parcial de uma fonte mantélica e/ou crustal (geração de magma) e a cristalização fracionada (resfriamento e cristalização do magma), a condição de equilíbrio radioativo secular é perturbada, pois os diferentes membros da cadeia de decaimento apresentam características geoquímicas distintas (Condomines et al., 1988). Portanto, no intervalo de tempo compreendido entre o fechamento do sistema (cristalização do magma) e aquele no qual a condição de equilíbrio radioativo secular é novamente restabelecida é possível obter informações sobre os fracionamentos químicos ocorridos no sistema e a idade das rochas. Portanto, a determinação das atividades específicas de alguns radioisótopos de urânio e tório é de grande interesse e importância para investigações geológicas.

No estudo do desequilíbrio radioativo na série do ^{238}U deve-se considerar que processos magmáticos não provocam o fracionamento entre ^{234}U e ^{238}U e que o equilíbrio entre ^{234}Th e ^{238}U é rapidamente restituído (aproximadamente 180 dias), portanto, o equilíbrio entre os dois isótopos de urânio é uma característica muito comum em rochas vulcânicas, desde que não ocorram processos de alteração posteriores (Hémond et al., 1994). Por outro lado, devido às suas características químicas e às suas meias vidas, os radioisótopos ^{238}U, ^{230}Th, ^{226}Ra e ^{210}Pb são freqüentemente utilizados em estudos geoquímicos e geocronológicos. Após o fechamento do sistema, o ^{230}Th e o ^{238}U alcançam o equilíbrio em cerca de 450.000 anos. Cabe, no entanto, ressaltar que as diferenças entre as atividades do ^{230}Th e ^{238}U só são observáveis em rochas com idades inferiores a 300.000 anos, devido às incertezas experimentais. Desta forma, o desequilíbrio radioativo da série do ^{238}U só pode ser empregado para estudos petrogenéticos e geocronológicos de rochas ígneas do Quaternário recente.

Neste trabalho são apresentados os resultados dos primeiros estudos sobre a investigação da condição de desequilíbrio radioativo na série de decaimento do ^{238}U, em rochas vulcânicas do Monte Cameroon e do Complexo Vulcânico do Monte Bambouto (região de Foumbat). Para tanto, foram efetuadas determinações das concentrações de ^{238}U e ^{232}Th, bem como das atividades específicas de ^{234}U, ^{238}U, ^{230}Th e ^{232}Th por meio da técnica de espectrometria alfa. Estas análises permitiram determinar as razões de atividades de (^{234}U/^{238}U), (^{238}U/^{232}Th) e (^{230}Th/^{232}Th), que fornecem indicações sobre o tempo decorrido desde o fechamento do sistema.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Linha Vulcânica dos Camarões (LVC) situa-se na região oeste da República dos Camarões (África), estendendo-se na forma de uma sucessão de ilhas vulcânicas até atingir o continente. Esse magmatismo, essencialmente de natureza intraplaca, tem sido contínuo desde o final do Cretáceo e vários episódios ígneos estão representados, sendo que os vulcões Monte Cameroon, Monte Santa Isabel e Fernando Poo ainda estão ativos (Fitton & Dunlop, 1985). A LVC possui 1.600 km de comprimento, começando na ilha de Pagalu, atravessando o Golfo da Guiné e atingindo a montanha de Mandara, no interior do continente africano. Recentemente, a LVC tem sido objeto de estudos geológicos, geoquímicos e isotópicos de detalhe (Fitton & Dunlop, 1985; Fitton, 1987; Halliday et al., 1988; Chabaux & Allègre, 1994).

Na parte continental, o magmatismo recente concentra-se em uma área de cerca de 5.000 km^2, com forma alongada na direção NE, constituindo o Monte Cameroon. Ele é composto

principalmente por basaltos e basanitos, ocorrendo em pequena escala traquitos e fonolitos (Marzolli et al., 2000), além de alguns materiais piroclásticos (Fitton, 1987). Fitton e Dunlop (1985) obtiveram uma idade K-Ar de 9 Ma para os basaltos mais antigos do Monte Cameroon, enquanto que Piper e Richardson (1972) sugerem que a formação do edifício inteiro ocorreu há menos de 0,72 Ma.

O Complexo Vulcânico do Monte Bambouto, também pertencente à LVC, é composto por uma seqüência de lavas básicas (principalmente basaltos) e intermediárias (traquitos e fonolitos), cortadas por diques pertencentes a eventos magmáticos do Quaternário recente. Derrames quaternários ocorrem nas proximidades da cidade de Foumbat, localizada a cerca de 50 km do Monte Bambouto.

Vinte e duas rochas foram coletadas na parte continental da LVC, sendo que quinze delas foram amostradas ao longo da rodovia que chega ao topo do Monte Cameroon. Cabe ressaltar que uma dessas amostras pertence a um derrame histórico, cuja erupção ocorreu em 1959. As demais são provenientes da região de Foumbat.

METODOLOGIA

As amostras foram britadas (diâmetro inferior a 0,5 mm), lavadas com água destilada e secas em estufa (50 °C). Este material foi quarteado em pequenas porções e, alíquotas de aproximadamente 30 g foram pulverizadas, em um moinho de ágata mecânico, a uma granulação inferior a 150 mesh, e homogeneizadas.

Análises químicas de elementos maiores e menores foram utilizadas para a classificação e nomenclatura (TAS; Le Bas *et al.*, 1986) das rochas investigadas, as quais são de natureza mediamente alcalina. Praticamente todas as amostras analisadas, inclusive a MC1959, são rochas básicas ($45\% < SiO_2 < 52\%$), onde se observam dois grandes conjuntos, representados por basaltos alcalinos e traqui-basaltos. Subordinadamente ocorrem tefrito-basanitos, um traqui-andesito basáltico, um riolito e um basalto toleítico. A amostra MC1959 é um traqui-basalto.

Espectrometria alfa

Para a determinação de urânio e tório por espectrometria alfa, adicionou-se uma quantidade conhecida dos traçadores de ^{232}U e ^{229}Th em cada amostra. Em seguida iniciou-se o processamento químico (Santos, 2001; Santos et al., 2002), o qual é dividido em quatro fases: a) ataque e dissolução das amostras com ácidos concentrados; b) separação e purificação de urânio e tório por cromatografia de troca iônica; c) eletrodeposição de U e Th em discos polidos de aço inoxidável; d) contagem dos alvos radioativos em espectrômetro alfa do tipo barreira de superfície.

A contagem da fonte foi realizada utilizando-se um detetor com uma área ativa de 450 mm². O sistema de detecção possui eficiência absoluta de (32 ± 1)% e resolução de (28,6 ± 0,7) keV para o pico de 5,48 MeV do ^{241}Am. O tempo de medida variou entre 5 e 12 dias, de acordo com a atividade da amostra. Os valores das análises de brancos são bem inferiores àqueles das contagens obtidas nas medidas das amostras e, portanto, não foram efetuadas correções para o fundo radioativo. Os erros associados às concentrações de urânio e tório são inferiores a 3,5%, os quais correspondem à precisão determinada na análise de 10 alíquotas do padrão geológico BB-1. No caso das razões de atividades ($^{238}U/^{232}Th$), as incertezas foram obtidas pela propagação dos respectivos erros associados à reprodutibilidade. Por outro lado, os erros das razões de atividades ($^{234}U/^{238}U$) e ($^{230}Th/^{232}Th$) correspondem, apenas, à flutuação estatística do número de contagens nos respectivos picos.

RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÕES

As medidas efetuadas, por espectrometria alfa, em seis amostras do Monte Cameroon e região de Foumbat, incluindo a rocha MC1959, possibilitou a determinação das razões de atividades de ($^{234}U/^{238}U$), ($^{238}U/^{232}Th$) e ($^{230}Th/^{232}Th$). Esses resultados mostram que as razões de atividade ($^{234}U/^{238}U$) variam de 0,98 ± 0,4 a 1,03 ± 0,05, ou seja, que o ^{234}U está em equilíbrio radioativo com o ^{238}U, reforçando que as amostras não foram afetadas por nenhum processo de alteração intempérica.

Das seis rochas analisadas até o momento, verificou-se que a razão ($^{230}Th/^{232}Th$) é diferente de 1 em quatro delas, a qual varia de 0,65 ± 0,03 a 0,84 ± 0,03. Estes resultados demonstram que estas rochas devem apresentar idades inferiores a 300.000 anos e que o tório foi mais incompatível que o urânio nos processos de origem e evolução desses magmas.

Embora os rendimentos químicos obtidos, de aproximadamente 50% para U e acima de 80% para Th, sejam concordantes com aqueles encontrados na literatura (Gill & Williams, 1990), estão sendo realizados testes para elevar a taxa de recuperação do urânio. Estes valores de rendimento, aliados ao fato de as amostras apresentarem baixas concentrações de urânio, requerem tempos de contagem muito longos para a obtenção de resultados estatisticamente significativos.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a R. U. Ubangoh e E.M Piccirillo, por doarem as rochas para este estudo, e também a A. de Min, que realizou a análise por fluorescência de raios X. Este trabalho foi financiado pelo PADCT-FINEP, CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHABAUX, F. & ALLÈGRE, C.J. 1994. ^{238}U-^{230}Th-^{226}Ra disequilibria in volcanics: A new insight into melting conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126:61-74.

CONDOMINES, M.; HEMOND, C.H. & ALLÈGRE, C.J. 1988. U-Th-Ra radioactive disequilibria and magmatic processes. *Earth Planetary Science Letters*, 90:243-262.

FITTON, J.G. 1987. The Cameroon Line West Africa: a comparison between oceanic and continental alkaline volcanism, alkaline igneous rocks. *Geol. Soc. Special Public.*, 30:273-291.

FITTON, J.G. & DUNLOP, H.M. 1985. The Cameroon Line, West Africa, and its bearing on the origin of oceanic and continental alkali-basalt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 72:23-38.

GILL, J.B. & WILLIAMS, R.W. 1990. Th isotope and U-series studies of subduction-related volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54:1427-1442.

HALLIDAY, A.N.; DICKSON, A.P.; FALLICK, A. &. E FITTON, J.G. 1988. Mantle dynamics: A Nd, Sr and O isotopic study of the Cameroon Line Volcanic Chain. *J. Petrol.*, 29:181-211.

HÉMOND, C.; HOFMANN, A.W.; HEUSSER, G.; CONDOMINES, M.; RACZEK, I. & RHODES, J.M. 1994. U-Th-Ra systematics in Kilauea and Mauna Loa basalts. Hawaii. *Chem. Geol.*, 116: 163-180.

LE BAS, M.J.; LE MAITRE, R.W.; STRECKEISEN, A. & ZANETTIN, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.*, 27: 745-750.

MARZOLLI, A.; PICCIRILLO, E.M.; RENNE, P.R.; BELLIENI, G.; IACUMIN, M. & NYOBE, J.B. & TONGWA, A.T. 2000. The Cameroon Volcanic Line reviseted: Petrogenesis of continental basaltic magmas from lithospheric and asthenospheric mantle sources. *J. Petrol.*, 41:87-109.

PIPER, J.D.A. & RICHARDSON, A. 1972. The paleomagmatism of the Gulf of Guinea Volcanic Province, West Africa. Geophys. *J. R. Astr. Soc.*, 29:147-171.

SANTOS, R.N. 2001. *Implantação da metodologia de espectrometria alfa para a determinação de isótopos de U e Th em rochas ígneas: aplicação ao estudo do desequilíbrio radioativo na Ilha da Trindade*. São Paulo, USP/Instituto de Astronomia, geofísica e Ciências atmosféricas, 120p. Tese de doutoramento.

SANTOS, R.N.; MARQUES, L.S. & RIBEIRO, F.B. 2002. Estudo do desequilíbrio radioativo em rochas vulcânicas do Monte Cameroon (República dos Camarões – África). *International Nuclear Atlantic Conference/National Meeting on Nuclear Applications*. Actas: CD-Rom.

ESTUDOS PRELIMINARES DE ISÓTOPOS DE C E O EM CARBONATOS HIDROTERMAIS NO DISTRITO AURÍFERO DE LAVRAS DO SUL/RS – BRASIL.

Mexias, A.S.[1]; Bongiolo, E.M.[2]; Sial, A.N.[3]; Formoso, M.L.L.[1] & Gomes, M.E.B.[1]

[1] Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq/IG/UFRGS). andre.mexias@ufrgs.br
[2] Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGEO/IG/UFRGS). andre.mexias@ufrgs.br
[3] LABISE/Depto. de Geologia, Centro de Tecnologia e Geociências (UFPE). ans@npd.ufpe.br

ABSTRACT

A study in fourteen samples of calcites (plus dolomites) was performed using stable isotopes analysis of carbon and oxigen. These hydrothermal minerals are associated to the last event of alteration in volcanic and granitic rocks in the Lavras do Sul gold mining district. The results, still preliminary, showed that carbons source is abiogenic or with little contribution of the biomass and that the calculated primary oxigen from the water involved in the hydrothermal process indicates that not only a meteoric origin, but in some places deep (magmatic or mantle?) sources could have occurred.

INTRODUÇÃO

O estudo de isótopos estáveis é importante na compreensão da origem composicional do fluido hidrotermal ou dos fluidos hidrotermais em um sistema fossilizado. Esta ferramenta é importante no entendimento do veículo original que transportou e depositou os metais, ou seja, o fluido.

Os resultados dos trabalhos abaixo descritos provêm da análise de amostras selecionadas que, embora em número reduzido, podem ser consideradas representativas dentro da escala regional do sistema hidrotermal extinto.

MATERIAIS E MÉTODOS

O Distrito Aurífero de Lavras do Sul compreende cerca de vinte antigos prospectos mineiros mais importantes, situados em granitóides do Complexo Intrusivo Lavras do Sul (CILS) (Gastal & Lafon, 1998) e nas rochas vulcanoclásticas da Formação Hilário (Ribeiro & Fantinel, 1978). As mineralizações da região são predominantemente filonianas, representadas por veios de quartzo, calcita (predomina) e dolomita de direção N40W a E-W e, localizadamente, NE; subordinadamente ocorrem mineralizações disseminadas adjacentes aos veios. As concentrações de Au nos jazimentos variam entre 0,4 a 5 ppm, podendo, em alguns casos, alcançar teores maiores de forma localizada.

Foram selecionadas calcitas, localizadamente com dolomita, provenientes de oito minas/prospectos estudados. Estes minerais são produtos da carbonatação tardia (± clorita) e pervasiva que afeta toda a região estudada.

Os estudos foram realizados a partir de resultados em 14 amostras de calcitas e dolomita.

O gás de CO_2 foi extraído de carbonatos pulverizados em uma linha de alto vácuo, depois da reação com 100% de ácido fosfórico a 25°C ao longo de um dia (três dias no caso de dolomita e misturas calcita-dolomita), e criogenicamente limpo. O gás de CO_2 liberado, foi analisado para isótopos de O e C no espectrômetro de massa SIRA (LABISE – UFPE), com triplo coletor. Os resultados são expressos na notação δ‰ (por mil) em relação à escala PeeDee belemnite (PDB) e SMOV (padrão médio da água do mar).

RESULTADOS

Os resultados analíticos e cálculo $\delta^{18}O$ da água em equilíbrio, bem como proveniência e rocha hospedeira das amostras selecionadas encontram-se na tabela 1.

Os valores estão representados na figura 1 e mostram que são bastante homogêneos, em relação δC^{13}, sugerindo que a proveniência do carbono provavelmente não implica em misturas importantes de diversas origens. A figura 1 indica, também, que os resultados isotópicos seguem a tendência do campo estabelecido para o hidrotermalismo em cadeias mesoceânicas com derivação mantélica. Isto mostra que o carbono é provavelmente abiogênico, ou com pouca contribuição e mistura da biomassa. Diferentemente do oxigênio e do hidrogênio, o fracionamento isotópico do carbono é muito mais complexo e os resultados devem ser considerados com bastante cautela.

Considerando a temperatura média de 270°C, calculada com o geotermômetro de Cathelineau (1988) para as cloritas em veios (Clorita III) e sabendo que existem evidências petrográficas de coexistência destas cloritas com as calcitas, calculou-se a composição do oxigênio do fluido original através da equação de fracionamento isotópico de O'Neil *et al.* (1969) para o sistema calcita-H_2O, entre 0-500°C (ver resultados na tabela 1):

$$1000 \ln a_{\text{calcita-H2O}} = -3{,}39 + 2{,}78\ (10^6/T^2)$$

Os resultados mostram que o oxigênio apresenta uma grande variabilidade em relação ao carbono, apresentando, inclusive, valores bastante positivos sugestivos de origens diferentes daquelas associadas a águas meteóricas, como fontes mantélicas ou magmáticas.

CONCLUSÕES

Os estudos de isótopos estáveis em amostras de calcitas (e dolomitas) permitiram estabelecer as seguintes considerações:

- a carbonatação tardia é pervasiva e provavelmente associada a um único evento, em razão da homogeneidade dos dados isotópicos para C nas calcitas provenientes das diferentes minas;
- o carbono é provavelmente abiogênico;
- em alguns locais, a carbonatação tardia pode ter sofrido influência de águas não-meteóricas (magmáticas ou mantélicas?) considerando os valores positivos do $\delta^{18}O$ calculado.
- apesar do pequeno número de análises, os resultados apresentaram evidências importantes sobre a origem dos fluidos. Novas e mais detalhadas análises podem confirmar e ampliar as considerações acima com relação aos fluidos hidrotermais mineralizantes, no Distrito Aurífero de Lavras do Sul.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CATHELINEAU, M. 1988. Cation Site Occupancy in Chlorites and Illites as a Function of Temperature. *Clay Minerals*, 23:471-485.

GASTAL, M.C.P. & LAFON, J.M. 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do Escudo Sul-Rio-Grandense: geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. *Rev. Bras. Geoc.*, 28(1):29-44.

O'NEIL, J.R.; CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 51:5547-5558.

RIBEIRO, M. & FANTINEL, L.M. 1978. Associações Petrotectônicas do Escudo Sul-rio-grandense: 1 - tabulação e distribuição petrotectônica do Escudo do Rio Grande do Sul. *Iheringia, Ser. Geol.*, 5: 19-54.

ROLLINSON, H. 1994. *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*. UK, Longman Group, 352p.

Tabela 1. Resultados das análises isotópicas de oxigênio e carbono nas calcitas.

Proveniência das amostras	$\delta^{18}O$ SMOW	$\delta^{18}O$ PDB	$\delta^{13}C$ PDB	$\delta^{18}O$ H_2O	MINERAL	Rocha Hospedeira
Mina Bloco do Butiá	+3,604	-26,440	-10,404	-2,43	Calcita	Pertita Granito
Mina Bloco do Butiá	+4,310	-25,775	-11,997	-1,72	Calcita	Pertita Granito
Mina Boa Vista	+4,426	-25,642	-10,997	-1,61	Calcita	Pertita Granito
Mina Saint Clement	+3,280	-26,754	-11,034	-2,75	Calcita	Pertita Granito
Mina Saint Clement	+3,308	-26,727	-11,064	-2,73	Calcita	Pertita Granito
Mina Volta Grande	+4,780	-25,300	-7,720	-1,25	Calcita	Vulcanoclástica
Mina Volta Grande	+1,140	-28,830	-9,070	-4,89	Calcita	Vulcanoclástica
Mina Volta Grande	+11,320	-18,960	-4,150	5,29	Calcita	Vulcanoclástica
Mina Volta Grande	+6,700	-23,440	-8,310	0,67	Calcita Dolomita	Vulcanoclástica
Mina Volta Grande	+15,480	-14,950	-6,140	9,45	Dolomita Calcita	Vulcanoclástica
MINA VIRGÍNIA	+17,950	-12,520	-6,410	11,92	Calcita Dolomita	Grano/Monzogranito
MINA SÃO JOSÉ	+13,820	-16,520	-5,460	7,79	Calcita	Grano/Monzogranito
MINA AURORA	+1,540	-28,450	-8,600	-4,49	Calcita	Sienogranito
MINA MATO FEIO	+12,690	-17,620	-5,070	6,66	Calcita	Sienogranito

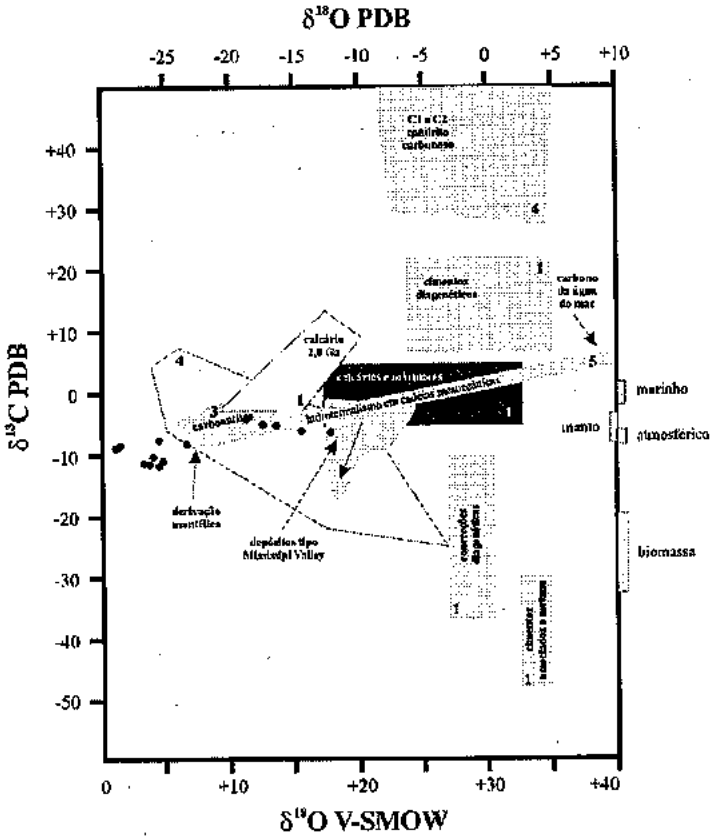


Figura 1. Os círculos negros mostram a posição dos resultados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em calcitas/dolomitas em amostras provenientes de oito minas do Distrito Aurífero de Lavras do Sul. As referências dos campos encontram-se indicadas e foram extraídas de Rollinson (1993).

RAZÕES ISOTÓPICAS PB/PB OBTIDAS POR LA-ICP-MC-MS: AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS, DETERMINAÇÃO DE IDADES E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Amante, A.M.S.[1]; Schrank, A.[1]; Mincato, R.L.[2] & Meyer, J.F.A.C.[3]

[1]UNICAMP, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia e Recursos Naturais. amante@ige.unicamp.br; [2]PUC/Campinas, Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas; [3]UNICAMP/Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Depto. de Matemática Aplicada.

ABSTRACT

New isotopic results Pb/Pb of the UQ-Z1 standard reference, obtained by LA-ICP-MC-MS – ISO PROBE, have been evaluated and systematically treated. Besides the calculation of the ages through the Pb/Pb ratios for UQ-Z1, such results have been compared with those available in literature by other analytical techniques: ID-TIMS; monocollector LA-ICP-MS and SHRIMP. The results of treatment consisted in: 1) the mass bias correction of the equipment based on the $^{205}Tl/^{203}Tl$ ratios of NBS 610; 2) the elimination of the ^{204}Hg interferences on the peak of ^{204}Pb from the ^{202}Hg intensities; 3) the common lead correction based on the ^{204}Pb intensities; 4) the statistical treatment with rejection of up to 15% of raw isotopic Pb/Pb ratios, considering the average ± 1 standard deviation (1s). The average age determined for the UQ-Z1 was 1144 Ma ± 34 (2s). This number is close to the value used as reference (1143 Ma ± 1 (2s)) obtained by ID-TIMS.

INTRODUÇÃO

Isótopos radiogênicos são usados em geocronologia, na determinação de idades absolutas de rochas e minerais e na geologia, ou geoquímica isotópica, em estudos petrogenéticos na identificação e caracterização de fontes e processos geológicos, (Faure, 1986; Dickin, 1995), permitindo, inclusive, a quantificação dos modelos físicos de processos geológicos (DePaolo, 1997).

A determinação das razões isotópicas é uma etapa essencial e crítica para a obtenção de idades e para as interpretações petrogenéticas. Para esse fim, atualmente, vários métodos da técnica de espectrometria de massas, se destacam: Diluição Isotópica e Espectrometria de Massas por Ionização Termal - ID-TIMS; Microssonda Iônica de Alta Sensibilidade e Resolução - SHRIMP; Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado com Introdução de Amostra por Ablação a Laser - LA-ICP-MS; Evaporação Térmica.

O LA-ICP-MS tem sido utilizado nas áreas biológicas, de plásticos, de metalurgia etc. Na geologia é usado na análise pontual para determinação de concentrações de elementos-traço, em análises isotópicas *in situ* e na análise global de sólidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados Pb-Pb foram obtidos por um dos autores (A. S.), em Manchester, na Inglaterra, nos laboratórios da Micromass UK LTD, com um LA-ICP-MC-MS - ISO PROBE.

Nas análises, a interferência do mercúrio ^{204}Hg no pico do ^{204}Pb foi corrigida com o ^{202}Hg. O valor da razão ^{204}Hg/^{202}Hg é 0,2293 (IUPAC). No UQ-Z1 o ^{204}Pb está abaixo do limite de detecção. No Padrão NBS 610, foi medida a intensidade do ^{205}Tl, para correção do viés de massa "*mass bias*" do equipamento, e foi obtido um viés de massa de 0,0028919 amu, utilizado para corrigir as razões medidas.

Para os dados corrigidos para interferência do ^{204}Hg e o efeito do viés de massa, foi calculada a média e o desvio padrão (s). Foram rejeitados num limite máximo de 15 %, os dados deslocados da média ± 1s e uma nova média foi calculada. Após, foram calculadas as idades Pb-Pb pelo método Newton-Raphson, com o aplicativo MATLAB R12®.

As idades do UQ-Z1 foram comparadas com as obtidas por outras técnicas analíticas como LA-ICP-MS monocoletor e TIMS (Bruguier *et al.*, 2001; Machado & Gautier, 1996; e Machado *et al.*, 1996) e por SHRIMP obtidas em 1997 no Serviço Geológico do Canadá.

RESULTADOS

Este trabalho visou calcular as idades Pb/Pb do zircão UQ-Z1 a partir de intensidades obtidas em equipamento de LA-ICP-MC-MS, avaliar comparativamente os resultados através da qualidade das razões isotópicas nas amostras analisadas e, comparar as idades Pb/Pb calculadas com aquelas obtidas por outras técnicas analíticas apontando vantagens e desvantagens relativas.

A tabela 1 lista a média de cada ponto das razões ^{207}Pb/^{206}Pb, antes e após a rejeição, o desvio padrão e a idade ± 2s, para o UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.

Na figura 1, as quatro técnicas são comparadas, através das idades médias calculadas sobre as razões ^{207}Pb/^{206}Pb, obtidas no material de referência natural de zircão UQ-Z1 por LA-ICP-MS multicoletor, LA-ICP-MS monocoletor, SHRIMP e ID-TIMS, sendo os resultados de ID-TIMS usado como referência.

Na figura 2, são mostradas algumas das linhas de comportamento das razões ^{207}Pb/^{206}Pb analisados no UQ-Z1. As setas indicam os pontos descartados e as idades médias são calculadas antes da rejeição (AR), com todos os pontos, e depois da rejeição (DR) sem a participação dos pontos indicados pelas setas. Pode-se observar que boa parte das medidas rejeitadas corresponde às situações no final das análises onde parte da resina de colagem deve estar sendo analisada juntamente com o grão, pois o laser perfura todo o grão e alcança a resina o que justifica estes pontos discrepantes. O mesmo pode acontecer no início da análise se a superfície dos zircões colados na resina não for polida. Da mesma forma, há variações abruptas em porções internas dos grãos, que devem resultar de irregularidades, como fraturas e ou inclusões naturais. Assim sendo, seria justificável proceder a uma análise visual dos resultados, para a rejeição de medidas discrepantes dentro da análise.

CONCLUSÕES

Os resultados alcançados demonstram a vantagem relativa da técnica LA-ICP-MS independentemente da característica monocoletor ou multicoletor em relação às demais técnicas, tanto na agilidade, como no tempo dispendido, quanto no custo das análises. Na comparação com a técnica ID-TIMS, o LA-ICP-MS apresenta, ainda, a vantagem da análise ser feita diretamente na amostra sólida, sem haver a necessidade de ataques químicos. Os estudos realizados permitem concluir também que o LA-ICP-MS é uma técnica analítica apropriada para estudos sobre a proveniência de sedimentos detríticos, que necessitam de uma grande quantidade de dados de razões isotópicas, de forma a permitir a identificação de zircões com distintas origens.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRUGUIER, O.; TÉLOUK, P.; COCHERIE, A.; FOUILLAC, A.M. & ALBARÈDE, F. 2001. Evaluation of Pb-Pb and U-Pb Laser Ablation ICP-MS Zircon Dating using Matrix-Matched Calibration Samples with a Frequency Quadrupled (266 nm) Nd-YAG Laser. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25 (2-3): 361-373.

DePAOLO, D.J. 1997. Studies of magmatic processes using isotopic ratios in igneous rocks. *South American Symposium on Isotope Geology*. Abstracts. Campos do Jordão:3-7.

DICKIN, A.P. 1995. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge, Cambridge University Press, 490p.

FAURE, G. (ed.). 1986. *Principles of Isotope Geology*. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 393p.

MACHADO, N.; SCHRANK, A.; NOCE, C.M. & GAUTHIER, G. 1986. Ages of detrital zircon from Archean-Paleoproterozoic sequences: Implications for Greenstone Belt setting and evolution of a Transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 141: 259-276.

MACHADO, N. & GAUTHIER, G. 1996. Determination of 207Pb/206Pb ages on zircon and monazite by laser-ablation ICPMS and application to a study of sedimentary provenance and metamorphism in southeastern Brazil. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 24: 5063-5073.

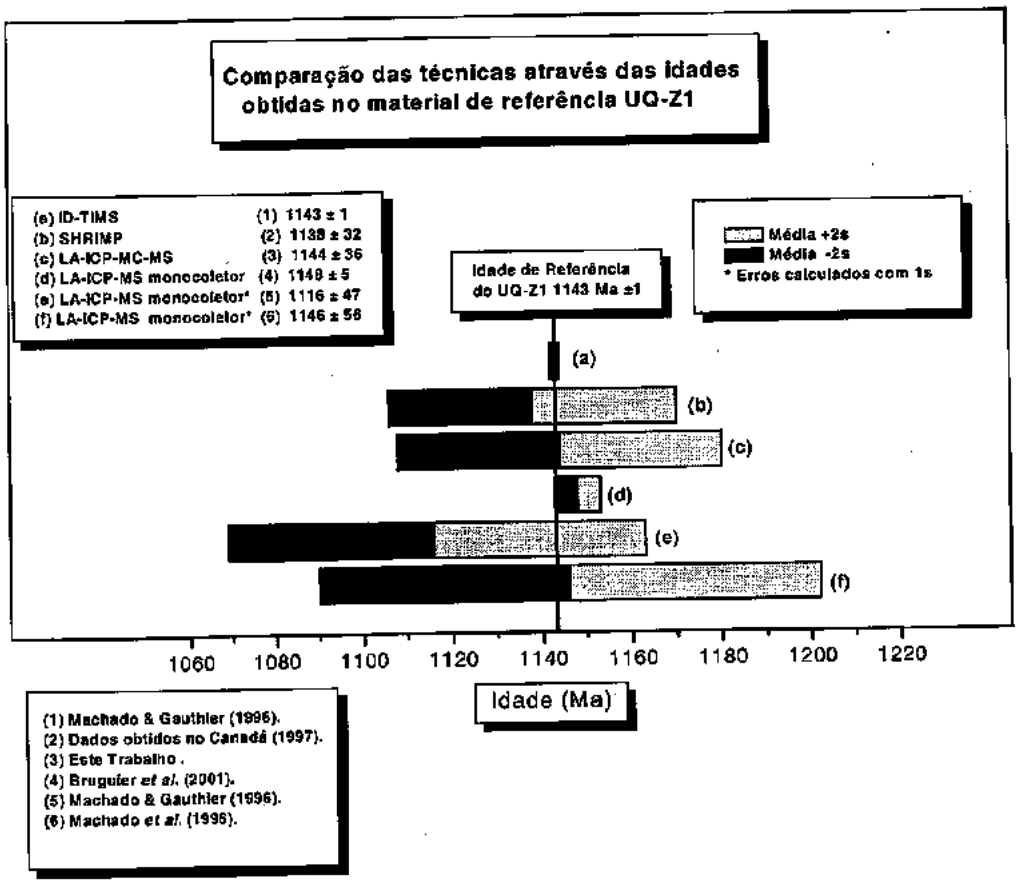


Figura 1. Comparação entre as técnicas.

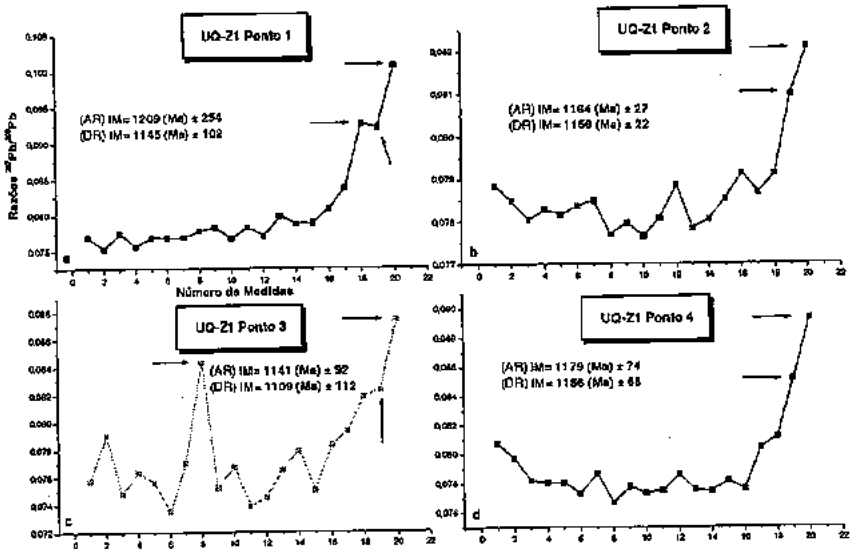


Figura 2. Gráfico das linhas analisadas no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.

NUEVAS EDADES RADIMÉTRICAS Y CONTROVERSIAS CON LAS OBSERVACIONES GEOLÓGICAS EN EL DISTRITO WOLFRAMÍFERO DEL VALLE DE PANCANTA, SIERRA DE SAN LUIS, ARGENTINA.

Ramos, G. [1] & Suárez, A.O. [1]

[1]Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, 5700 San Luis. gramos@unsl.edu.ar

ABSTRACT

The wolfram district studied is located in the Pancanta Valley. It is characterized for veins mineralization, lodged in tonalite and granite plutons and in low grade schists; nevertheless doubts exist still in the geochronological relation among them. The granite La Escalerilla has been dated for different authors furnishing ages that locate between the Upper Cambrian and the Lower Devonian. However an age obtained recently from muscovite of the alteration zone of the Pancanta Mine would be attesting for an older age to the granite.

INTRODUCCIÓN

El distrito wolframífero estudiado se ubica en el valle de Pancanta a 70 km. al norte de la ciudad de San Luis y se extiende en una faja de 10 km de largo hasta la localidad de La Carolina (Figura 1). Se caracteriza por una mineralización vetiforme, alojada en el granito La Escalerilla, en la tonalita Las Verbenas y Bemberg y en su mayor parte en metamorfitas de bajo grado (Figura 2). Distintos autores han realizado dataciones radimétricas en los granitoides, no obstante existen dudas en la relación geocronológica debido a controversias con los datos de campo. El granito ha sido datado por distintos autores arrojando edades que lo ubican en el Cámbrico superior y en el Devónico inferior. Sin embargo una edad obtenida recientemente desde muscovita de la zona de alteración de las vetas de la Mina Pancanta estaría avalando la edad más antigua del granito.

GEOLOGÍA DEL DISTRITO

Las rocas expuestas en el área forman parte del basamento de las Sierras de San Luis (Figura 1) y están representadas por distintas unidades magmáticas y metamórficas como el granito de La Escalerilla, la tonalita Las Verbenas, Bemberg y Gasparillo, esquistos micáceos inyectados y esquistos cuarzo micáceos de bajo grado con metadiques ácidos. Los granitoides fueron descriptos por Ortiz Suarez *et al.* (1992) Sato (1993), Sato *et al.* (1996) y Llambías *et al.* (1998) que se intruyeron en terrenos sedimentarios originando aureolas de metamorfismo térmico en los contactos entre ambas rocas; las tonalitas de afinidades calcoalcalinas, constituirían parte de un arco magmático, son preorogénicas (Famatiniano temprano) y su edad estaría entre el Cámbrico superior y Ordovícico inferior. El granito de la Escalerilla es un monzogranito deformado y alargado con una inflexión en la parte central, de relación no muy clara con los demás intrusivos. Intruye a la tonalita Las Verbenas por el flanco oriental de la misma, observándose bordes enfriados en el granito (Sato *et al.*, 1996) y efectos térmicos en rocas sedimentarias no deformadas (von Gosen y Prozzi, 1996; von Gosen, 1998) más al sur el contacto es por cizalla y en el borde oriental en el contacto con el Grupo de micaesquistos se observa una faja de cizalla dúctil (von Gosen y Prozzi, 1998). Las relaciones de campo indican que su intrusión es posterior a la tonalita la Verbenas (Sato, 1993). Los esquistos cuarzo micáceos de bajo grado que se encuentran en el flanco oeste del granito de La Escalerilla, son equivalentes de mayor grado metamórfico de la Formación San Luis de Prozzi y Ramos (1988) la cual localmente consiste en filitas con intercalaciones delgadas de cuarcitas y diques de metavulcanitas ácidas. El Grupo de Micaesquistos (von Gosen, 1998) consisten de capas alternadas de esquistos biotíticos-muscovíticos y cuarcitas con intercalaciones de pegmatitas y unas pocas anfibolitas plagioclásicas; este último autor propone que estas rocas son un equivalente de mayor grado metamórfico de las filitas.

Ortiz Suárez *et al.* (1992), von Gosen y Prozzi (1998) y (1996) atribuyen a la fase oclóyica (Famatiniano temprano), la generación del primer clivaje (S_1) en las filitas y esquistos de bajo grado, mientras que en los micaesquistos se imprime una segunda deformación (S_2) de rumbo NNE-SSO y buzamiento hacia el NO. Los plutones tonalíticos y el granito La Escalerilla también fueron afectados por esta deformación (Sato *et al.* 1996); estos autores determinaron que el metamorfismo alcanzado es de facies de esquistos verdes medio a alto, produciéndose foliaciones sobreimpuestas a las texturas ígneas; estas estructuras S_1 tienen rumbo meridiano a NNE y se presentan distribuidas con distinta intensidad y en forma heterogénea, dentro de las tonalitas (Sato *et al.*, 1996 ; von Gosen y Prozzi,1998). Estos últimos autores además mencionan un fallamiento sinestral NNO-SSE, relacionado a este primer evento deformativo y coincidente con el rumbo de fajas delgadas de cizalla mencionadas también por Vinciguerra (1999). Los depósitos vetiformes de W, están relacionados espacialmente con los granitoides y presentan características geométricas y texturales generadas probablemente por este último fallamiento sinestral.

EDADES

En la región analizada se conocen una serie de edades radimétricas obtenidas por diversos autores. Las edades conocidas para las tonalitas, hasta el momento, asignan 468 ± 6 Ma por el

método U-Pb SHRIMP en circón (Sims *et al.*, 1998) y 512 ± 16 por el método Rb-Sr roca total (Sato *et al.* 199) para la Tonalita Bemberg, asimismo, Sims *et al.* (1998) obtiene una edad de 470 ± 5 Ma en la tonalita Tamboreo, un cuerpo perteneciente a este mismo grupo pero situado al este y fuera del área de estudio.

Las edades obtenidas para el granito de La Escalerilla corresponde a 403 ± 6 Ma U-Pb SHRIMP en circón (Sims *et al.*, 1998), sin embargo, esta dato fue obtenido de la zona sur de cuerpo, posteriormente von Gosen *et al.* (2003) obtienen una edad de 507 ± 24 Ma, U-Pb en circón, proponiendo que la edad obtenida anteriormente corresponde a otra intrusión más joven que se ubica en la parte sur. Asimismo Lambías *et al.* (1998) menciona una edad de 414 Ma por el método Rb-Sr, correspondiente a una errorcrona que es interpretada, por estos autores, como la edad de la deformación que presenta este intrusivo.

Las edades radimétricas correspondientes a las mineralizaciones de wolframio han arrojado un valor de 431.9 ± 12.9 Ma por el método K-Ar sobre muscovita de las zonas de alteración hidrotermal en la mina Pancanta.

CONCLUSIONES

Las edades existentes presentan un problema de incompatibilidad entre sí y con las observaciones geológicas; así las dataciones arriba descriptas, evidencian la sucesión cronológica siguiente: (a) granito-tonalitas-vetas, considerando la edad cámbrica del granito, (b) tonalita-vetas-granito, considerando la edad devónica; por otro lado las relaciones de campo observadas por distintos autores indican: (c) tonalitas-granito-vetas.

En el estado actual del conocimiento no se puede establecer la relación genética entre los granitoides y las vetas; sólo podemos decir que la edad de las mineralizaciones de wolframio de 431,9 ± 12.9 Ma. (límite Ordovícico-Silúrico) avalaría la edad más antigua del granito La Escalerilla.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Llambías, E.; Quenardelle, S.; Ortiz Suarez y C. Prozzi, A. 1996. Granitoides sin-cinemáticos de la Sierra central de San Luis. *Congreso Geológico Argentino*, 7. Actas, 3: 487-496.

LLAMBÍAS, E.J.; SATO, A.M.; ORTIZ SUAREZ, A. & PROZZI, C. 1998. The granitoids of the sierra de San Luis. In: PANKHURST, R. & RAPELA, C. (eds.) *The proto-Andean Margin of Gondwana*. Geological Society of London. Special Publication, 142: 325-341.

ORTIZ SUAREZ, A.; PROZZI, C. & LLAMBÍAS, E. 1992. Geología de la parte sur de la Sierra de San Luis y granitoides asociados, Argentina. *Rev. Estudios Geológicos*. Madrid. España.

PROZZI, C. & RAMOS, G. 1988. La formación San Luis. Jornadas de Trabajo de Sierras Pampeanas, 1. Actas. San Luis.

SATO, A.; ORTIZ SUAREZ, A.; LLAMBÍAS, E.; CAVAROZZI, C.; SANCHEZ, V.; VARELA, R. & PROZZI, C. 1996. Los plutones pre-oclóyicos de la Sierra de San Luis: arco magmático al inicio del ciclo famatiniano. *Actas* 5: 259-272.

SIMS, J.P.; IRELAND, T.R.; CAMACHO, A.; LYONS, P.; PIETERS, P.E.; SKIRROW, R.; STUART-SMITH, P.G. & MIRÓ, R. 1998. U-Pb, Th-Pb and Ar-Ar geochronology from the southern Sierras Pampeanas, Argentina: implications for the Palaeozoic tectonic evolution of the western Gondwana margin. In: PANKHURST, R. & RAPELA, C. (eds.). The proto-Andean Margin of Gondwana. Geological Society of London. Special Publication, 142: 259-281.

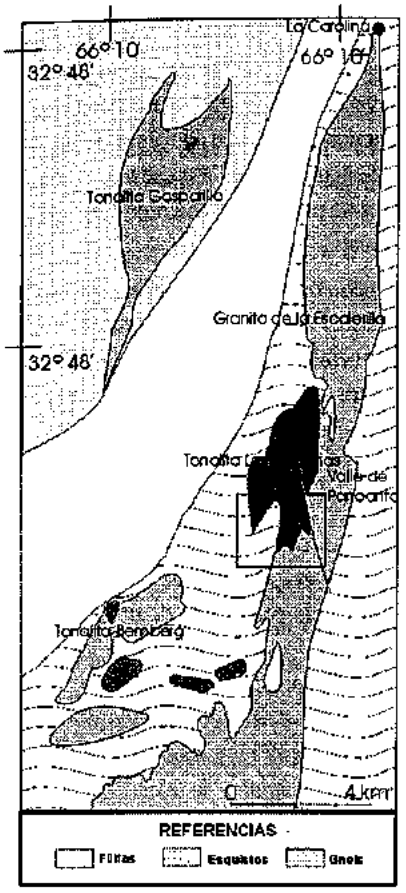
VINCIGUERRA, M.H. 1999. *Geología y petrografía del sector central del granito de La Escalerilla, Provincia de San Luis*. UNSL. Trabajo Final de Licenciatura en C.s Geológicas, 65p. Inédito.

VON GOSEN , W. 1998 . The Phyllite and Micaschist Group with associated Intrusions in the Sierra de San Luis (Sierras Pampeanas/Argentina). *J. South Am. Earth Sci.*, 11, 79-109.

VON GOSEN, W. & PROZZI, C. 1996. Geology, Structure and Metamorphism in the area south of La Carolina (Sierra de San Luis), Argentina. *Congreso Geológico Argentino*, 8. Actas, 2 : 301-314.

VON GOSEN, W. & PROZZI, C. 1998. Structural evolution of the Sierra de San Luis (Eastern Sierras Pampeanas, Argentina): implications for the Proto-Andean Margin of Gondwana. In: PANKHURST, R. & RAPELA, C. (eds.). The proto-Andean Margin of Gondwana. Geological Society of London. Special Publication, 142: 259-281.

VON GOSEN, W.; LOSKE, W. & PROZZI, C. 2002. New isotopic dating of intrusive rocks in the Sierra de San Luis (Argentina): implications for the geodynamic history of the Eastern Sierras Pampeanas. *J. South Am. Earth Sci.*, 15: 237-250.



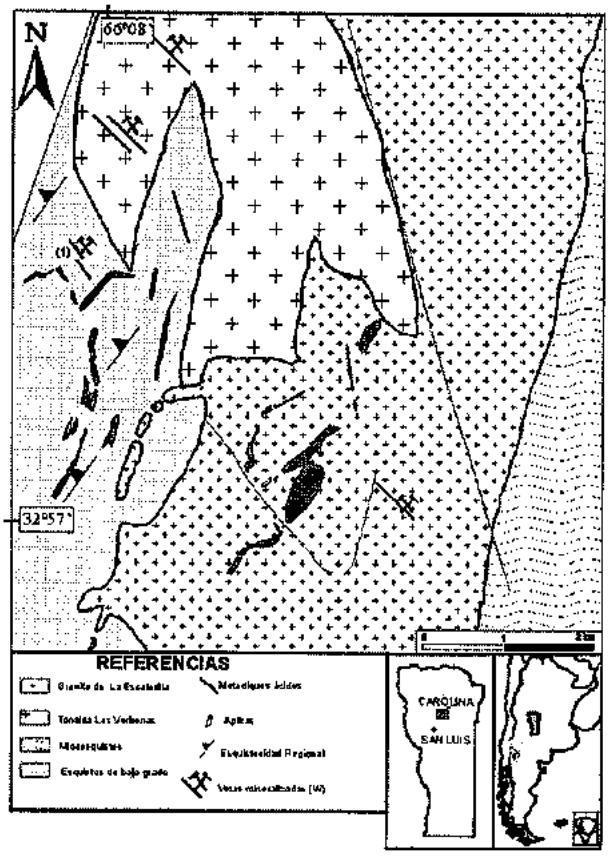


Figura 1. Mapa Geológico Regional con los granitoides ubicados entre el Valle de Pancanta y La Carolina.
Figura 2. Mapa Geológico y de ubicación del Yacimiento "Pancanta" (1).

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO E DA RAZÃO $^{234}U/^{238}U$ EM ÁGUAS: APLICAÇÃO AO ESTUDO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EXTRAÍDAS DE CORPOS GRANÍTICOS FRATURADOS DE ITÚ E MORUNGABA (SP)

Reyes, E.[1]; Nicolai, S.H.A.[1]; Marques, L.S.[1] & Brenha-Ribeiro, F.[1]

[1]Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG/USP). erika@iag.usp.br; leila@iag.usp.br

ABSTRACT

A radiochemical procedure for the determination of uranium concentration and ($^{234}U/^{238}U$) activity ratio in groundwaters, by alpha spectrometry, is presented. The established methodology was applied to the analysis of waters distributed by the National Intercomparison Program (IRD/CNEN). The relative precision of the methodology is better than 5,8%, whereas the accuracy is better than 10% for uranium concentration results. The uranium chemical recovery is better than 65%. The method has been applied to the study of groundwaters presented in fractured granitic rocks of Itú and Morungaba (SP). The preliminary results show strong disequibrium between ^{238}U and ^{234}U, especially in the groundwaters of Itú, which ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios are about 6,5.

NTRODUÇÃO

Os principais radionuclídeos que contribuem para a radioatividade do meio ambiente são os que compõem as séries de decaimento do ^{238}U, ^{235}U e ^{232}Th. No caso de águas superficiais e subterrâneas, a radioatividade natural provém de elementos radioativos dissolvidos ou suspensos em forma de colóides, sendo provenientes das rochas com as quais a água esteve em contato.

Dos elementos radioativos naturais, as concentrações de urânio, bem como as abundâncias dos isótopos ^{234}U e ^{238}U, vêm sendo amplamente utilizadas para caracterizar águas doces,

permitindo investigar os principais mecanismos de mobilização, transporte e precipitação deste elemento e de seus acompanhadores no ambiente hidrológico. O urânio possui várias valências (2+, 3+, 4+, 5+ e 6+), ocorrendo mais comumente na natureza nos estados de oxidação 4+ e 6+. A estabilidade do íon 6+ é bem maior que a do íon 4+, sendo que o urânio no estado de valência 6+ forma complexos solúveis com os ânions presentes nas águas naturais. Em virtude de suas características geoquímicas e nucleares, bem como dos processos de interação entre as águas com as rochas percoladas, freqüentemente observa-se desequilíbrio radioativo entre os isótopos ^{238}U e ^{234}U. As razões de atividades ($^{234}U/^{238}U$) são maiores do que a unidade para o urânio dissolvido em águas superficiais e subterrâneas (Ivanovich & Harmon, 1992 e referências citadas), as quais são muito importantes para o entendimento dos processos hidrológicos.

O presente trabalho apresenta um método para a determinação da concentração (e atividade) de urânio e também das razões de atividade ($^{234}U/^{238}U$) em águas, utilizando-se a técnica de espectrometria alfa. A metodologia estabelecida está sendo aplicada ao estudo da dinâmica dos isótopos de urânio ^{234}U e ^{238}U em águas subterrâneas presentes nos corpos graníticos fraturados da Suíte de Itú e nos granitóides de Morungaba, os quais se localizam na região leste do Estado de São Paulo.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

A suíte intrusiva de Itú possui uma área de aproximadamente 400 km² e está localizada entre as cidades de Itú, Itupeva, Salto e Indaiatuba. Com base em medidas de campo e de laboratório, Pascholati (1990) e Pascholati *et al.* (1990) identificaram quatro corpos intrusivos principais. Salto na parte oeste da suíte, Itupeva ao norte, Fazenda Japão no centro da suíte e Fazenda Cruz Alta no sul. Esses autores verificaram que as rochas desta suíte são caracterizadas por concentrações relativamente elevadas de urânio, as quais se situam entre 0,5 e 21mg/g (média de 5,0 mg/g). Águas subterrâneas provenientes de dois poços semi-artesianos perfurados nos granitos do tipo Salto, situados no Município de Salto (nas dependências da indústria Eucatex) foram amostradas e analisadas.

Os granitóides de Morungaba (Vlach, 1993) ocupam uma área aproximada de 320 km² e estão situados à leste da cidade de Campinas. O maciço é formado por diferentes corpos intrusivos neo-proterozóicos (tardi e pós-tectônicos). Os granitóides de Morungaba geralmente apresentam menores concentrações de urânio do que os da Suíte de Itú, atingindo somente valores de 9 mg/g nas variedades cálcio–alcalinas (Vlach, 1998). As águas subterrâneas presentes nas fraturas desses corpos estão sendo coletadas em dois poços semi-artesianos do Clube de Campo Valinhos, localizado no Município de Valinhos.

AMOSTRAGEM E METODOLOGIA

As amostras de água coletadas foram armazenadas em galões de polietileno, previamente descontaminados com solução de HNO_3, com pH menor do que 2,0, durante pelo menos 24 horas. O volume de água coletado em cada poço foi de 50 L, sendo determinados no próprio local da amostragem, o pH e a temperatura da mesma.

No laboratório, estas amostras foram filtradas, inicialmente, com um pré-filtro AP-20 em microfibra de vidro da Millipore e, depois, com uma membrana HA em éster de celulose, com 0,45 µm de poro, para a retirada da maior parte das partículas coloidais. Após o processo de filtração, as amostras foram acidificadas com HNO_3 a pH 2, com a finalidade de evitar possíveis perdas dos radionuclídeos de interesse.

Para a realização do processamento químico, 30L de cada amostra de água foram evaporados para um volume final de 1L. Feito isto, quantidades conhecidas de um traçador ^{232}U e de um carregador de Fe foram adicionadas a cada amostra. Em seguida, o urânio foi pré-concentrado por co-precipitação com $Fe(OH)_3$. Este precipitado foi separado por filtração e solubilizado com 40 mL de HCl 9N, obtendo-se a solução a ser utilizada na etapa cromatográfica de troca iônica.

A separação e purificação do urânio foram efetuadas percolando-se a solução anteriormente obtida, por uma coluna de vidro de 10 cm de comprimento e 15 cm de diâmetro preenchida com resina aniônica AG 1-X8 (100-200 mesh), que havia sido pré-condicionada com 40 mL de HCl 9N. Nesta condição, U e Fe ficaram retidos na resina e o efluente foi descartado. A coluna foi, então, lavada por três vezes consecutivas com 10 mL de HCl 9N e o Fe foi eluído com 40 mL de HNO_3 8N. A seguir, o U foi eluído com 100mL de HCl 0,1N e procedeu-se à etapa de eletrodeposição.

O procedimento utilizado para a eletrodeposição do U é uma adaptação do proposto por Hallstadius (1984). A solução contendo U foi, inicialmente, evaporada até quase a secura e recuperada em 1 mL de solução de Na_2SO_4 0,3M. Esta solução foi, então, evaporada à secura e o resíduo foi dissolvido com 0,3 mL de H_2SO_4 concentrado. Feito isto, acrescentaram-se 5 mL de água destilada e duas gotas de azul de timol à solução. Esta solução foi, então, aquecida e o seu pH, ajustado para um valor entre 2,1 e 2,4, acrescentando-se algumas gotas de NH_4OH concentrado. A seguir, a solução final foi transferida para a célula de eletrodeposição e o U foi eletrodepositado em disco de aço inoxidável de diâmetro 25 mm e espessura 0,5 mm, polido especularmente. A eletrólise foi efetuada por uma hora, sob uma densidade de corrente de 1,2 A/cm², sendo que um minuto antes de desligar a fonte de tensão, adicionou-se 1 mL de NH_4OH concentrado para a fixação do depósito. A fonte alfa obtida foi lavada com água destilada e acetona, sendo em seguida, seca sob luz por 20 minutos. Maiores detalhes do procedimento analítico utilizado podem ser encontrados em Santos et al. (2002).

Cada fonte radioativa obtida foi submetida à contagem em um espectrômetro alfa, para a determinação da atividade de urânio e das razões de atividade ($^{234}U/^{238}U$). O detector utilizado é constituído por um semicondutor de silício do tipo barreira de superfície, calibrado para operar em energias entre 3 e 7 MeV, sob pressão da ordem de 10^{-2}mbar. O espectrômetro possui resolução de (28,6 ± 0,7) KeV para o pico de 5,48 MeV do ^{241}Am e eficiência absoluta de (32 ± 1)% para essa mesma energia. A duração das contagens variou entre 2 e 4 dias, em função da atividade de cada amostra analisada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de verificar a qualidade das determinações efetuadas, a metodologia descrita foi empregada na análise de amostras de água do Programa Nacional de Intercomparação (PNI), desenvolvido no Instituto de Radioproteção e Dosimetria – CNEN. Foram analisadas 9 amostras com atividades de urânio distintas, as quais variaram de 0,4 a 26,4 Bq/L, sendo processadas pelo menos 3 alíquotas de cada uma delas. Os valores de atividade total (^{238}U, ^{235}U e ^{234}U) obtidos são concordantes com os valores de referência fornecidos pelo PNI, indicando que a exatidão média do método é da ordem de 4%, variando de 1,2 a 9,9%. A análise das diferentes alíquotas de cada uma das amostras permitiu verificar também que o método fornece resultados com alta reprodutibilidade, pois a precisão relativa variou entre 0,9 e 5,8%. Além disso, verificou-se que em 4 das amostras processadas, os isótopos ^{238}U e ^{234}U encontravam-se em equilíbrio radiativo secular, pois as razões de atividade determinadas variaram de 0,97 ± 0,03 a 0,99 ± 0,02, sendo consideradas iguais à unidade, quando se leva em conta os erros analíticos envolvidos.

O mesmo método analítico foi utilizado no processamento das águas subterrâneas investigadas. Até o momento, foram analisadas apenas 4 amostras, sendo uma alíquota de cada poço (dois perfurados nas rochas da suíte de Itú e dois nos granitóides Morungaba). As águas subterrâneas presentes nos granitos da suíte de Itú, cuja coleta foi realizada na mesma data, apresentam razões de atividade ($^{234}U/^{238}U$) similares (da ordem de 6,5), indicando forte desequilíbrio radioativo entre estes dois isótopos, embora a atividade específica de ^{238}U de um poço seja cerca de vinte vezes maior (42,0 ± 0,1 mBq/L) do que a do outro (2,1 ± 0,1 mBq/L). Por outro lado, as duas amostras de água dos granitóides Morungaba, cuja coleta foi também realizada na mesma data, apresentaram razão de atividade ($^{234}U/^{238}U$) bem menores do que aquelas verificadas nas da suíte de Itú, sendo da ordem de 2,3. As atividades de ^{238}U foram de 3,8 ± 0,1 e de 11,1 ± 0,3 mBq/L, enquanto as de ^{234}U foram de 7,1 ± 0,2 e de 30,2 ± 0,7 mBq/L.

As atividades de urânio determinadas nas águas subterrâneas analisadas encontram-se dentro da faixa de variação observada na literatura (Ivanovich & Harmon, 1992) e diferenças observadas devem estar provavelmente relacionadas com as concentrações deste elemento químico nas rochas percoladas. Cabe ainda destacar que bons rendimentos químicos foram obtidos no processo de separação radioquímica do urânio, tanto nas águas do PNI, como nas águas subterrâneas investigadas, situando-se geralmente acima de 65%.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa está sendo patrocinada pela FAPESP. A primeira autora agradece à CAPES pela bolsa mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HALLSTADIUS, L. 1984. A method for the electrodeposition of actinides. *Nucl. Instrum. Methods Physics Rese.*, 223:226-227.

IVANOVICH, M. & HARMON, R.S. 1992. *Uranium series disequilibrium: applications to Earth, marine and environmental sciences*. 2.ed. Oxford Science Publications.

PASCHOLATI, E.M.; AMARAL, G. & VLACH, S.R.F. 1990. Suíte intrusiva de Itú: aspectos geológicos e geofísicos. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 36. Anais, 4:1936-1941.

PASCHOLATI, E.M. 1990. *Caracterização geofísica da suíte intrusiva de Itú*. São Paulo, USP/Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade, 135p. Tese de doutorado.

SANTOS, R.N.; MARQUES, L.S. & RIBEIRO, F.B. 2002. Determination of uranium concentrations and activity ratios in silicates by alpha spectrometry: application to the volcanic rocks from the Trindade and Martin Vaz Island (Brazil). *Appl. Rad. Isotopes*, 56(5), 741-750.

VLACH, S.R.F. 1993. Geologia e petrologia dos granitóides de Morungaba, SP. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 414p. Tese de doutorado.

VLACH, S.R.F. 1998. Teores de U, Th e K dos granitóides de Morungaba, SP, e implicações para a produção de calor radiogênico e para a radiação natural. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 40. Anais, 395.

COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS (C, O) DE CARBONATOS HIDROTERMAIS DO DEPÓSITO AURÍFERO DO CACHOEIRA, NE-PARÁ, CINTURÃO GURUPI

Klein, E.L.[1]; Harris, C.[2]; Giret, A.[2]; Moura, C.A.V.[3] & Angélica, R.S.[3]

[1]CPRM, Belém-PA. eklein@amazon.com.br; [2]Université Jean Monnet, Saint Etienne, França; [3]Universidade Federal do Pará. Belém-PA

ABSTRACT

The Cachoeira gold deposit (>6 ton Au) is located in the Paleoproterozoic Gurupi belt in northern Brazil. It shows strong structural control and is hosted in a metavolcano-sedimentary sequence. Carbon and oxygen isotope compositions of hydrothermal carbonates (mainly dolomite) are: $\delta^{13}C = -9.8$ per mil (calcite) and −11.5 to −13.6 per mil (dolomite); $\delta^{18}O = +14.2$ per mil (calcita) and +13.4 to +15.0 per mil (dolomite). These data are interpreted as reflecting a deep seated source for carbon (mantle?, magmatic?, metamorphic?), with possible contribution of organic carbon at the site of ore deposition.

INTRODUÇÃO

O depósito aurífero do Cachoeira localiza-se no NE do Estado do Pará, próximo à fronteira com o Estado do Maranhão (UTM 9.804.180N, 328.263E). Possui reservas superiores a 6 t Au e suas características geológicas, incluindo ambiente geotectônico, associação litológica, estrutura, estilo e alteração hidrotermal enquadram-se naquelas atribuídas a depósitos orogênicos de ouro. Carbonatos são componentes importantes na alteração hidrotermal deste depósito e o estudo de isótopos de carbono e oxigênio nesses minerais é o tema deste estudo. O objetivo é especular sobre possíveis fontes para os fluidos e assim contribuir para o entendimento da gênese do depósito.

CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOLOGIA DO DEPÓSITO

O depósito do Cachoeira localiza-se no Cinturão Gurupi, possível cinturão colisional paleoproterózoico retrabalhado no Neoproterózoico (Klein & Moura, 2003). Este cinturão constitui-se de uma seqüência metavulcano-sedimentar de fácies xisto verde a localmente anfibolito (Costa *et al.*, 1996), na qual intercalam-se tectonicamente gnaisses, cordierita-quartzitos e granitóides TTG. Diversas gerações de granitóides tipo I e S intrudem as rochas metavulcano-sedimentares.

As rochas hospedeiras da mineralização aurífera são bastante variadas e consistem em tufos, basaltos, andesitos, xistos cloríticos (± ultramáficas), dioritos, dacitos, riolitos (vulcânicos e pórfiros), arcósios, grauvacas, pelitos, siltitos e filitos carbonosos, atribuídos ao Grupo Gurupi. Dados geocronológicos em zircão mostram idades entre 2148 ± 1 Ma e 2160 ± 3 Ma para esta unidade (Klein & Moura, 2001). A mineralização esta contida em veios ou pequenas vênulas de quartzo e quartzo-carbonato, ou nas rochas encaixantes hidrotermalizadas. Os corpos de minério são algo descontínuos e são controlados por falhas e zonas de cisalhamento rúpti-dúctil subverticais e submeridianas de caráter transcorrente. Bettencourt *et al.* (1991) interpretaram essas estruturas como subsidiárias à Zona de Cisalhamento Tentugal. A alteração hidrotermal, pós-metamórfica, é relativamente uniforme em composição, consistindo em variaveis proporções de quartzo, carbonato, albita e sulfetos (pirita ± arsenopirita), além de clorita e sericita subordinadas.

ESTUDO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS

O estudo de isótopos de carbono e oxigênio foi realizado em carbonatos contidos em veios, vênulas e na alteração hidrotermal. A mineralogia dos carbonatos foi determinada por difração de raios-X na Universidade Federal do Pará (Belém). As análises isotópicas foram realizadas no laboratório da Université Jean Monnet (Saint Etienne, França), sendo as composições isotópicas medidas em espectrômetro Micromass-Isoprime. Os carbonatos reagiram com H_3PO_4, segundo procedimentos constantes em McRae (1950) e Al-Assam *et al.* (1990). Os resultados analíticos estão dispostos na tabela 1 e figura 1 e são apresentados na notação delta (per mil) relativa aos padrões PDB (carbono) e SMOW (oxigênio).

Com excessão de uma amostra de calcita, em todas as demais o carbonato é a dolomita (Tabela 1). $\delta^{13}C$ é −9,8 per mil na calcita e varia entre −11,5 e −13,6 per mil nas dolomitas. O valor de $\delta^{18}O$ na calcita é +14,2 per mil e varia de +13,4 a +15,0 per mil nas dolomitas.

Devido à ausência de um geotermômetro que demonstre a temperatura de formação do minério, a composição isotópica do fluido em equilíbrio com os carbonatos não pode ser calculada.

DISCUSSÃO

As composições isotópicas dos carbonatos do depósito de Cachoeira são relativamente constantes o que é refletido por diferenças menores do que 4 e 2 per mil, respectivamente, em $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$. Isto sugere que os carbonatos e, por extensão, a mineralização, formaram-se em sistema dominado por fluido, sob condições relativamente uniformes de temperatura e estado de oxidação (Kerrich, 1987). Possivelmente, representam também certa homegeneidade de fontes.

Nas amostras do furo CSD18 há uma sutil, mas perceptível, variação na composição isotópica das dolomitas com a

profundidade, sendo que os valores de $\delta^{13}C$ tornam-se mais negativos e os de $\delta^{18}O$ tornam-se mais positivos com o aumento de profundidade. Isso pode representar pequenas variações na temperatura de deposição dos carbonatos, ou evolução do fluido devido ao reequilíbrio das rochas encaixantes (p.ex., Lerouge *et al.*, 1999). Infiltração de fluido hidrotermal externo (mistura) pode também provocar essa tendência, mas nesses casos os autores observaram a variação ocorrendo entre carbonatos associados ao minério e a vênulas consideradas pós-mineralização (Xavier & Dreher, 2001), ou entre rocha encaixante alterada e não alterada (Arehart, 1996). Como a tendência observada no depósito do Cachoeira é construída tanto pelos carbonatos das vênulas, como da alteração hidrotermal, é possivel descartar a hipótese de mistura.

Os valores de $\delta^{13}C$ aqui reportados não são diagnósticos de uma fonte precisa. Entretanto, aproximam-se dos valores do carbono reduzido de rochas ígneas e metamórficas e, em segundo lugar, do carbono mantélico, sendo distintos daqueles apresentados por fontes marinhas e orgânicas (Ohmoto, 1986; Kerrich, 1987; Des Marais, 2001). A possibilidade de influência orgânica, contudo, não é descartada, visto que filitos carbonosos fazem parte da estratigrafia do depósito e hospedam parte da mineralização. Poranto, infere-se fonte profunda, mas indefinida (mantélica, magmática ou metamórfica), para o carbono, com possível contribuição orgânica oriunda de encaixantes carbonosas no local da deposição do minério.

Os valores globais determinados encontram-se parcialmente dentro dos intervalos de variação das composições isotópicas de carbonatos consideradas normais para depósitos de ouro orogênicos (p.ex., McCuaig & Kerrich, 1998).

AGRADECIMENTOS

Estudo financiado pela CAPES (BEX 2020/02-05), CPRM e UFPA. Contribuição ao projeto PRONEX/CNPq/UFPA (66.2103/1998).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ASSAM, I.S.; TAYLOR, B.E. & SOUTH, B.S. 1990. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol.*, 80: 119-125. Isotope Geoscience Section.

AREHART, G.B. 1996. Characteristics and origin of sediment-hosted disseminated gold deposits: a review. *Ore Geol. Rev.*, 11: 383-403.

BETTENCOURT, J.S.; BORGES, W.R. & KORITIAKE, M. 1991. The Cachoeira gold deposit, Gurupi belt, Para, Brazil: geological setting, structure and mineralization – a preliminary report. In: LADEIRA, E.A. (ed.). *Brazil Gold'91*. Balkema, Rotterdam, p. 203-208.

COSTA, J.L.; ALMEIDA, H.G.G. & RICCI, P.S.F. 1996. Metamorfismo e divisão tectono-estratigráfica do Grupo Gurupi no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 5. Belém: 110-112.

DES MARAIS D.J. 2001. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian. In: VALLEY, J.W. & COLE, D.R. (eds.). Stable Isotope Geochemistry. *Rev. Mineral. Geoch.*, 43: 555-578.

KERRICH, R. 1987. The stable isotope geochemistry of Au-Ag vein deposits in metamorphic rocks. In: KYSER, T.K. (ed.). *Stable Isotope geochemistry of low temperature fluids*. v. 13. Mineralogical Association of Canada, Short Course, p. 287-336.

KLEIN, E.L. & MOURA, C.A.V. 2001. Age constraints on granitoids and metavolcanic rocks of the São Luis craton and Gurupi belt, northern Brazil: implications for lithostratigraphy and geological evolution. *Intern. Geol. Review*, 43: 237-253.

KLEIN, E.L. & MOURA, C.A.V. 2003. Síntese geológica e geocronológica do Cráton São Luis e do Cinturão Gurupi na região do rio Gurupi (NE-Pará/NW-Maranhão). *Rev. Geol. USP, Ser. Cient.*, 2.

LEROUGE, C.; MILÉSI, J.P. & FOUILLAC, A.M. 1999. The Paleoproterozoic Dorlin gold deposit, French Guiana: genetic constraints of the stable isotope geochemistry. *Chem. Geol.*, 155: 131-149.

McCUAIG, TC. & KERRICH, R. 1998. P-T-t-deformation-fluid characteristics of lode gold deposits: evidence from alteration systematics. *Ore Geol. Reviews*, 12: 381-453.

McRAE, M. 1950. The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Physics*, 18, 849-857.

OHMOTO, H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: VALLEY, J.W.; TAYLOR, H.P. & O'NEIL J.R. (eds.). Stable isotopes in high temperature geological processes. Rev. Mineral. 16: 491-559.

XAVIER, R.P. & DREHER, A.M. 2001. Carbon isotopic composition of carbonates in the Bahia Cu-Au deposit, Carajas Mineral Province (PA), northern Brazil. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 7. Belém, SBG. CD-rom).

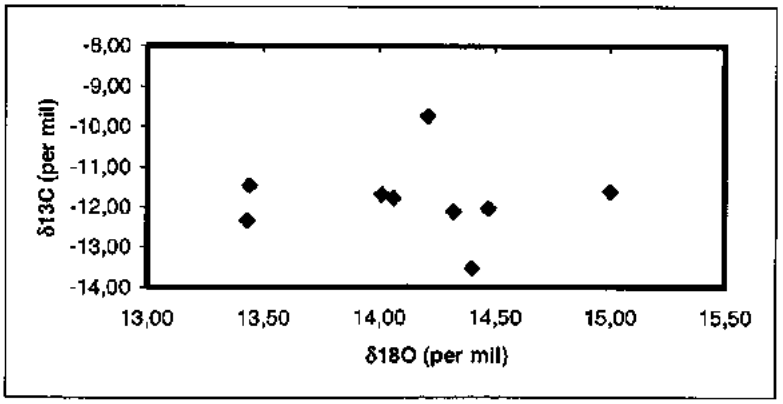


Figura 1. Diagrama $d^{13}C$ versus $d^{18}O$ mostrando a composição isotopica dos carbonatos hidrotermais do depósito de Cachoeira.

Tabela 1. composições isotópicas (C, O) de carbonatos associados à mineralização aurífera do depósito de Cachoeira

amostra	rocha encaixante	tipo de carbonato	forma de ocorrência	$\delta^{13}C$ PDB (per mil)	$\delta^{18}O$ SMOW (per mil)
CSD12/47	microdiorito	dólomita	vênula	-13,55	14,40
CSD12/107,5	tufo mafico	dolomita	veio	-11,70	14,01
CSD14/106,5	vulcânica fels	dolomita	vênula	-11,48	13,44
CSD15/112,5	diorito	dolomita	vênula	-11,79	14,06
CSD18/68	vulcânica maf	calcita	vênula	-9,75	14,21
CSD18/96,15	microdiorito	dolomita	vênula	-12,34	13,43
CSD18/102	dique félsico	dolomita	alteração	-12,13	14,32
CSD18/109	tufo mafico	dolomita	alteração	-12,05	14,47
CSD18/121,8	filito carbonoso	dolomita	vênula	-11,62	15,00

DADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS DO MACIÇO SIENÍTICO ITABUNA, SUL DO ESTADO DA BAHIA, BRASIL

Peixoto, A.A.[1,3]; Rosa, M.L.S.[2,3]; Conceição, H.[3]; Macambira, M.J.B.[4] & Scheller, T.[4]

[1]Curso de Pós-graduação em Geologia (IGEO-UFBA). aap@cpgg.ufba.br; [2]Pesquisadora (DCR-CNPq). lourdes@cpgg.ufba.br; [3]Grupo de Petrologia Aplicada a Pesquisa Mineral (GPA). herbet@cpgg.ufba.br; [4]Laboratório Pará-Iso, Universidade Federal do Pará. moamac@ufpa.br; tscheller@ufpa.br

ABSTRACT

The Itabuna Syenitic Massif (is located in the Alkaline Province of the South of Bahia State. This massif is inserted into the Archean-Paleoproterozoic high grade metamorphic terrains of the Itabuna Belt. The rocks of this massif evolve from basic to felsic terms (gabbros to syenites), and have an alkaline signature. Through the isotopic data it was observed that the massif has positive ε_{Nd} (1.3 to 1.5) and low Sr initial ratios.

INTRODUÇÃO

No sul do Estado da Bahia ocorrem diversas intrusões alcalinas, dispostas na direção NE-SW, e que se encontram distribuídas numa área de aproximadamente 8000 km². Essas rochas alcalinas foram nomeadas de PASEBA (Província Alcalina do Sul do Estado da Bahia) por Silva Filho *et al.* (1974). Na PASEBA existem aproximadamente 20 maciços que apresentam diversas formas, e ocorrendo associados a numerosos diques.

O Maciço Sienítico Itabuna (MSI) com cerca de 450 km², representa a maior intrusão alcalina desta província, sendo o objeto principal deste estudo. O maciço está localizado no nordeste da PASEBA nas proximidades da cidade homônima. Suas rochas são intrusivas nos terrenos granulíticos Arqueano-Paleoproterozóico do Cinturão Móvel Costeiro Atlântico, mais especificamente no Cinturão Itabuna. O Bloco Jequié limita o MSI a oeste, e a sul ocorrem as coberturas Tércio-Quaternárias. O contato desse maciço com as rochas encaixantes é predominantemente controlado por falhas.

ASPECTOS PETROGRÁFICOS

O MSI é composto por uma grande diversidade de litotipos, onde o dominante é o sienítico, seguido dos dioritos, nefelina-sienitos, monzodioritos, leucogabros e noritos. Em campo, observa-se com freqüência a presença de xenólitos do embasamento, e intrusões de diques alcalinos e subalcalinos dominantemente basálticos, ocorrendo termos traquíticos e fonolíticos de forma subordinada.

Petrograficamente as rochas do MSI são homogêneas, com granulometria média a grossa e textura isotrópica. Por vezes, apresentam orientação ou gnaissificação em zonas bordas ou próximas às de falhas. Nos sienitos, monzodioritos, leucograbros ocorrem geralmente clinopiroxênios, biotita e hornblenda como minerais máficos, enquanto que nos noritos observa-se a presença de dois piroxênios (orto e clino). As rochas nefelina sienitíticas apresentam percentagens modais de k-feldspatos entre 50 e 74%, e de nefelina em torno de 10-15% aproximadamente. Biotita e hornblenda são os máficos que ocorrem associados às rochas dioríticas.

LITOGEOQUÍMICA

As análises químicas, em rocha total, realizadas em amostras selecionadas do MSI, mostram que quantidade de álcalis cresce com o crescimento da sílica (46,0 a 64,0%). Dessa forma, as rochas desse maciço evoluem dos termos básicos a félsicos, ou seja, de gabros a sienitos. Observando o diagrama TAS, as rochas classificaram-se como gabros, monzogabros e *foid*-gabros, monzodioritos, *foid*-dioritos, monzonitos e *foid*-monzonitos, sienitos e *foid*-sienitos. Com o crescimento da sílica ocorre um decréscimo de TiO_2, FeO, MnO, MgO, CaO e P_2O_5. Algumas rochas do MSI são enriquecidas em Al_2O_3 (12,10 a 19,90%) e apresentam feldspatóides no cálculo da Norma CIPW.

As rochas do MSI apresentam altos valores de Ba (até 5000 ppm), Sr (até 2388 ppm), F (até 2100 ppm), Cl (até 1803 ppm) e Zr (até 1175 ppm), valores moderados em W (até 316 ppm), Nb (até 247 ppm), Rb (até 106 ppm) e Pb (até 21 ppm), e baixos conteúdos de Y (até 80 ppm), Cr (até 90 ppm), Ni (até 50 ppm) e Co (até 49 ppm). As razões Ba/Sr (2 a 5) e Ba/Rb (13 a 48) evidenciam uma afinidade alcalina desses sienitos.

A relação entre K, Na, Al, e Si permite classificar essas rochas variando de termos básicos a félsicos, indicando que provavelmente o controle da evolução magmática foi feito por cristalização fracionada.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Diversos autores utilizaram vários métodos para datar o MSI. Cordani *et al.* (1974) utilizou o método K-Ar em biotita obtendo uma idade de 683 ± 29 Ma (em sienito); Lima *et al.* (1981) obteve uma idade de 660 ± 9,8 Ma pelo método Rb-Sr em rocha total (sienito, monzodiorito e diorito); e Teixeira *et al.* (1997) datou esse maciço utilizando o método U-Pb (SHRIMP) em zircão e baddeleita, encontrando uma idade de 676 ± 5 Ma (piroxênio-sienito). Esta é a idade de cristalização do MSI considerada neste trabalho.

Com o objetivo de determinar a idade de extração do magma da fonte mantélica que deu origem ao MSI e a cogeneticidade dos seus diferentes litotipos, foram analisadas duas amostras, 2053 (diorito) e 2056 (nefelina-sientito), utilizando os métodos Sm-Nd e Rb-Sr. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica do Pará (Pará-Iso).

As razões isotópicas encontradas para os isótopos de Sm e Nd mostraram valores positivos do $\varepsilon_{Nd\,(0,676)}$ 1,23 e 1,49. As análises de Rb-Sr evidenciaram baixas razões iniciais, variando entre 0,703 e 0,704. Estes dados indicam que as rochas do Maciço Sienítico de Itabuna, provavelmente, foram geradas a partir de uma fonte mantélica.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi sustentada pela Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Esta é a contribuição número 140-2003 do GPA-UFBA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORDANI, U.G; BERNAT, M.; TEIXEIRA, W. & KINOSHITA, H. 1974. Idades Radiométricas das Rochas Alcalinas do Sul da Bahia. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28. Anais. Porto Alegre, SBG: 6:253-259.

LIMA, M.I.C.; FONSÊCA, E.G.; OLIVEIRA, E.P.; GHIGNONE, J.I.; ROCHA, R.M.; CARMO, U.F; SILVA, J.M.R. & SIGA JÚNIOR, O. 1981. Geologia. In: *Projeto RADAMBRASIL. Folha SD-24 Salvador. Geologia, Geomorfologia, Pedologia, Vegetação, Uso Potencial da Terra*. Rio de Janeiro, p.25-192. (Levantamento de Recursos Naturais, 24)

SILVA FILHO, M.A.; MASCARENHAS, J.F., MORAES FILHO, O.; GIL, C.A.A. & SANTOS, R.A. 1974. *Projeto Sul da Bahia*. Relatório Final. Salvador, DNPM/CPRM., 15 v.

TEIXEIRA, W.; KAMO, S.L. & ARCANJO, J.B.A. 1997. U-Pb Zircon and Baddeleite Age and Tectonic Interpretation of the Itabuna Alkaline Suite, São Francisco Craton, Brazil. *J. South Am. Earth Sci.*, 10(1):91-98.

ESTUDO GEOCRONOLÓGICO MULTIMÉTODO DO GRANITO SERROTE NA REGIÃO DE PARAÍSO DO TOCANTINS

Moura, C.A.V.[1,2]; Gorayeb, P.S.S.[1]; Arcanjo, S.H.S.[1]; Scheller, T.[1,2]; Abreu, F.A.M.[1] & Sousa, D.J.L.[3]

[1]Centro de Geociências (UFPA). Belém-PA; [2]Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso/UFPA);
[3]Curso de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais (UFOP).

ABSTRACT

The Serrote Granite is an intrusive body emplaced in the paleoproterozoic gneisses of the Rio dos Mangues Complex, basement of the Araguaia belt. The Pb-Pb zircon age of 1.850 ± 20 Ma is presently the best estimation for the age of crystallization of this granite. The Rb-Sr whole rock age of 1.648 ± 42 Ma shows a partial resetting related to thermo-tectonic events of the Brasiliano cycle that formed the Araguaia belt. The timing of this event is recorded in the Rb-Sr mineral age of 536 ± 18 Ma for the Serrote Granite. The two stage T_{DM} model ages varying from 2.58 to 2.63 Ga and the $\varepsilon_{Nd(1.85\,Ga)}$ between –5.2 and -6.0 indicate a long crustal residence time for the protolith of the Serrote Granite, suggesting contribution of Archean crust for the magma source. This paleoproterozoic granitogenesis event is also present in the north portion of the Araguaia belt (Cantão Gneiss), and is contemporary to the anorogenic granitic magmatism (1.88–1.86 Ga) that occur in the adjacent Amazonian craton.

INTRODUÇÃO

O Granito Serrote (Hasui *et al.* 1984) é um batólito com forma alongada na direção NNE-SSW, alojado em rochas gnáissicas paleoproterozóicas do Complexo Rio dos Mangues (Arcanjo e Moura 2000). Ambas as unidades constituem uma parte do embasamento do Cinturão Araguaia que, na região de Paraíso do Tocantins têm registrado os efeitos dos processos tectono-metamórficos da formação deste Cinturão. No Granito Serrote predominam sienogranitos e pertita granitos de coloração rósea ou marrom avermelhada, leucocráticos, de granulação grossa com variações mais finas nas bordas do corpo. Os constituintes mineralógicos essenciais são microclina, quartzo, plagioclásio (An_{15-25}), além de biotita, ferro-hastingsita e muscovita. Acessoriamente, ocorrem titanita, alanita, zircão, apatita e minerais opacos. Texturalmente, são destacadas feições augen porfiróides em que cristais estirados de microclina estão envolvidos em matriz foliada definida por orientação preferencial de biotita, anfibólio e quartzo em fitas, o que permite classificar as rochas como augen gnaisses (Gorayeb 1996).

Estudos geocronológicos utilizando as sistemáticas Rb-Sr em rocha total e em minerais, e evaporação de Pb em monocristais de zircão (Pb-Pb em zircão), revelaram que o Granito Serrote alojou-se acerca de 1.850 Ma no Complexo Rio dos Mangues, e foi afetado pela tectônica de estruturação do Cinturão Araguaia em torno de 540 Ma (Sousa & Moura 1995). Neste trabalho, a retomada desses dados geocronológicos, juntamente com estudos isotópicos adicionais, utilizando as sistemáticas Pb-Pb em rocha total e em feldspatos, e Sm-Nd em rocha total, permitiram discutir o contexto geológico do Granito Serrote na evolução crustal desta região. Além disso, a abordagem multimétodo possibilitou avaliar as vantagens e limitações dos diferentes sistemas isotópicos face ao situação geológica específica deste plúton.

GEOCRONOLOGIA E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

As análises isotópicas foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso). As primeiras idades do Granito Serrote foram publicados por Sousa & Moura (1995) utilizando os sistemas isotópicos Rb-Sr e U-Pb em zircão. No primeiro caso foi obtida a idade de 1.648 ± 42 Ma (1δ), com razão inicial de 0,70645 ± 0,00090 (MSWD = 4,86). No segundo, a datação de monocristais de zircão por evaporação de chumbo (Pb-Pb em zircão) forneceu idade aparente $^{207}Pb/^{206}Pb$ de 1.851 ± 20 Ma (1δ), calculada com base na média de seis cristais de zircão. Estes autores apresentaram ainda uma isócrona interna Rb-Sr construída com concentrados de biotita, feldspato, além da rocha total, que forneceu idade de 536 ± 18 Ma (1δ) com MSWD = 0,77.

Empregando o método Pb-Pb em rocha total obteve-se a idade de 1.872 ± 140 Ma (1s), MSWD = 0,76 e valores de μ_1 = 8,6 e μ_2 = 10,6. O concentrado lixiviado de feldspato potássico extraído de uma das amostra forneceu as seguintes razões isotópicas de Pb: $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 16,26; $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,54; $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 37,04.

Três amostras analisadas pelo método Sm-Nd forneceram idade modelo T_{DM} entre 2,43 e 2,50 Ga, que foram calculadas segundo equação de DePaolo (1988). Os valores de $f_{Sm/Nd}$ acima de –0,55 de duas dessas amostras sugerem fracionamento intracrustal dos elementos terras raras, o que pode interferir no valor da idade modelo calculada. Em função disso, as idades T_{DM} foram recalculadas utilizando o modelo de evolução em dois estágios descrito por Sato e Tassinari (1997), que resultou em idades mais antigas entre 2,58 e 2,63 Ga. Os valores de ε_{Nd}, calculados para a idade de 1,85 Ga variaram entre –5,2 e –6,0.

DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÕES

A idade de 1.851 ± 20 Ma para o Granito Serrote foi obtida pelo método P-Pb em zircão usando a técnica de filamento simples descrita por Gaudette *et al.* (1999). Estes autores

demonstraram que a idade aparente $^{207}Pb/^{206}Pb$ de zircões magmáticos deve ser interpretada como idade mínima de cristalização do corpo mas, que se superpõe, dentro dos erros analíticos, com a idade de cristalização obtida pelo método U-Pb convencional. Desta forma, interpreta-se a idade de 1.851 ± 20 Ma como a melhor estimativa para definir idade de cristalização do Granito Serrote. Esta idade reforça a caracterização de um evento de granitogênese no final do Paleoproterozóico, o qual já tem registros mais ao norte como o Gnaisse Cantão (Souza *et al.*, 1985; Moura & Gaudette, 1999). Estes corpos graníticos se alojaram nos domínios arqueanos e paleoproterozoicos do embasamento do Cinturão Araguaia. Este evento de plutonismo granítico presente neste domínio crustal da Província Tocantins pode ser correlacionado temporalmente ao magmatismo anorogênico do sudeste do Cráton Amazônico com registro de idades entre 1,88 e 1,86 Ga (Dall'Agnol *et al.*, 1994; Teixeira *et al.*, 2003).

A idade de 1.872 ± 140 Ma fornecida pela sistemática Pb-Pb em rocha total, mostra uma grande similaridade com a idade Pb-Pb em zircão. A despeito do seu alto erro analítico, atribuído ao pequeno espalhamento das amostras no diagrama isocrônico, esta similaridade reforça a interpretação sugerida anteriormente para a idade de cristalização do Granito Serrote.

A idade Rb-Sr em rocha total de 1.648 ± 42 Ma não tem significado geológico e permite considerar apenas que o sistema Rb-Sr sofreu rejuvenescimento parcial na escala da rocha. Aliás, as limitações do sistema Rb-Sr em rocha total são bem conhecidas na datação dos ortognaisses arqueanos do Complexo Colméia, embasamento do Cinturão Araguaia. Como exemplo, pode-se citar as idades Rb-Sr obtidas por Hasui *et al.* (1980) e Lafon *et al.* (1990) para estas rochas com variação entre 1.900 e 2.600 Ma, enquanto que as idades Pb-Pb em zircão estão em torno de 2.850 Ma (Moura & Gaudette, 1999). As discrepâncias existentes nas idades Rb-Sr em rocha total dos ortognaisse podem ser explicadas pelo rejuvenescimento isotópico parcial desse sistema durante o evento termo-tectônico do Neoproterozoico que resultou na formação do Cinturão Araguaia, cujo metamorfismo atingiu a fácies anfibolito médio (Abreu et al. 1994).

No caso do Granito Serrote, este evento imprimiu forte estruturação na matriz ígnea original, levando ao estabelecimento de uma trama anisotrópica, com recristalização parcial dos minerais primários. A isócrona interna Rb-Sr de 536 ± 18 Ma pode registrar a idade deste evento deformacional. Ela é similar às idades K-Ar obtidas em honblenda (565 ± 20 Ma) e biotita (553 ± 16 Ma) por Macambira (1983) extraídas de anfibolitos e micaxistos do Grupo Estrondo, respectivamente, na região de Xambioá. Essas idades K-Ar são, presentemente, as melhores estimativas geocronológicas do evento tectono-termal relacionado a implantação do Cinturão Araguaia.

Os valores de $\varepsilon_{Nd(1,85\ Ga)}$ situados entre –5,2 e -6,0 mostram o longo tempo de residência crustal do protólito do Granito Serrote, e as idades T_{DM} calculadas em estágio duplo, situadas entre 2,58 e 2,63 Ga evidenciam contribuição de crosta arqueana para o magma que gerou este corpo granítico. Estes dados são contrastantes com as idades T_{DM} dos gnaisses encaixantes que sugerem a existência de uma crosta juvenil paleoproterozóica (Arcanjo 2002). No entanto, rochas arqueanas de idade 2,6 Ga do Grupo Rio do Coco ocorrem nesta região (Arcanjo 2002). A contribuição de material crustal na formação do Granito Serrote também é evidenciada no diagrama uranogênico ($^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$) onde a fração de feldspato lixiviado se situa entre as curvas da Crosta Superior e da Orogênese, definidas por Zartman & Doe (1981). Por outro lado, no diagrama toriogênico ($^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$) a fração de feldspato está próxima da curva da Crosta Inferior. Embora contraditórios, estes dados reforçam o envolvimento de uma crosta mais antiga na formação do Granito Serrote.

CONCLUSÕES

Os dados isotópicos apresentados revelam que a idade Pb-Pb em zircão de 1.850 ± 20 Ma é, atualmente, a melhor estimativa para a idade de alojamento do Granito Serrote no Complexo Rio dos Mangues. A idade Rb-Sr em rocha total de 1.648 ± 42 Ma reflete o rejuvenescimento parcial deste sistema durante o evento termo-tectônico de estruturação do Cinturão Araguaia. A época deste evento pode estar registrada pela idade de 536 ± 18 Ma obtida em isócrona interna em amostra do Granito Serrote, que é similar a idades K-Ar em honblenda e micas obtidas em anfibolitos e micaxistos da região de Xambioá (TO). As idades T_{DM} arqueanas (≈2,6 Ga) e os valores bastante negativos de $\varepsilon_{Nd(1,85\ Ga)}$ mostram contribuição de crosta arqueana para o magma que originou o Granito Serrote. Esta contribuição crustal é também sugerida pelos dados isotópicos de Pb em feldspatos lixiviados de amostra deste corpo granítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F.A.M.; GORAYEB, P.S.S. & HASUI, Y. 1994. Tectônica e inversão metamórfica no Cinturão Araguaia. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 4. Anais. Belém:1-4.

ARCANJO, S.H.S. 2002. *Evolução geológica da região de Paraíso do Tocantins – Porção sul do Cinturão Araguaia*. Belém, Universidade Federal do Pará, 171p. Tese de doutorado.

ARCANJO, S.H.S.; MOURA, C.A.V. 2000. Geocronologia das rochas do embasamento do setor meridional do Cinturão Araguaia na região de Paraíso do Tocantins (TO). *Rev. Bras. Geociências*. 30:665-670.

DALL'AGNOL, R.; LAFON, J.M.; MACAMBIRA, M.J.B. 1994. Proterozoic anorogenic magmatism in the Central Amazonian Province, Amazonian craton: geochronological, petrological and geochemical aspects. *Mineral. Petrol.*, 50:113-138.

DEPAOLO, D.J. 1988. *Neodymium isotope geochemistry: An introduction*. Springer-Verlag. 187p.

GAUDETTE, H.G.; LAFON, J.M.; MACAMBIRA, M.J.B.; MOURA, C.A.V. & SCHELLER, T. 1998. Comparison of single filament Pb-evaporation/ionization zircon ages with conventional U-Pb results:examples from the Pre-Cambrian of Brazil. *J. South Am. Earth Sciences*, 11:351-363.

GORAYEB, P.S.S. 1996. *Petrologia e evolução crustal das rochas de alto grau de Porto Nacional-TO*. Belém, UFPA/Centro de Geociências, 262p. Tese de doutorado.

HASUI, Y.; TASSINARI, C.C.G.; SIGA JR, O.; TEIXEIRA, W.; ALMEIDA, F.F.M. & KAWASHITA, K. 1980. Datações Rb-Sr e K-Ar do centro norte do Brasil e seu significado geológico-geotectônico. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 31. Anais. Camboriu, 5:2659-2667.

Hasui, Y.; Costa, J.B.S.; Gorayeb, P.S.S.; Lemos, R.L.L.; Gama, Jr. T. Bemerguy, R.L.1984. Geologia da Região de Paraíso do Norte de Goiás, GO.Congresso Brasileiro de Geologia, 33. Anais. Rio de Janeiro, 5:2220-2233.

LAFON, J.M.; MACAMBIRA, J.B.; MACAMBIRA, M.J.B.; MOURA, C.A.V.; GAUDETTE, H.E.; SOUZA, A.C.C. 1990. A Faixa de Dobramentos Araguaia (TO): novos dados geocronológicos. Congresso Brasileiro de Geologia, 36. Anais. Natal, 5: 2550-2563.

MACAMBIRA, J.B. 1983. *Geologia e ocorrências minerais do braquianticlinal do Lontra (GO)*. Belém, Universidade Federal do Pará, 108p. Tese de mestrado.

MOURA, C.A.V. & GAUDETTE, H.E. 1999. Zircon ages of the basement orthogneisses from the northern segment of the Araguaia belt, Brazil. In: SINHA, A.K. (ed.). *Basement Tectonic 13*. Kluwer Academic Plubishers, p. 155-178.

SATO, K. & TASSINARI, C.C.G. 1997. Principais eventos de acreção continental no Cráton Amazônico baseados em idade-modelo Sm-Nd, calculada em evoluções de estágio único e estágio duplo. In: COSTA, M.L. & ANGÉLICA, R.S. (coord.). *Contribuições à Geologia da Amazônia*, p.91-142.

SOUSA, D.J.L. & MOURA, C.A.V. 1995. Estudo geocronológico do Granito Serrote, Paraíso do Tocantins (TO). *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 5. Anais. Niterói, CD-Rom.

SOUZA, A.C.C.; DALL'AGNOL, R. & TEIXEIRA, N.P. 1985, Petrologia do gnaisse Cantão: implicações na evolução da faixa de dobramentos Araguaia. Serra do Estrondo (GO). *Rev. Bras. Geoc.*, 15:300-310.

TEIXEIRA, N.P.; BETTENCOURT, J.S.; MOURA, C.A.V.; DALL'AGNOL, R. & MACAMBIRA, E.M.B. 2002. Archean crustal sources for paleoproterozoic tin-granites in the Carajás Province, SSE Pará, Brazil: Pb-Pb geochronology and Nd isotope geochemistry. *Precambrian Res.*, 119:2257-2275.

ZARTMAN, R.E. & DOE, B.R. 1981. *Plumbotectonics – The model. Tectonophysics* 75:135-162

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção VI

Geoquímica de Ambientes Estuarinos e Costeiros

METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO CURIMATAÚ (RN): DADOS PRELIMINARES

Garlipp, A.B.[1,2]; Silva, C.A.R. [2]; Soares, A.M.B. [2]; Amaro, V.E.[1] & Vital, H.[1]

[1]Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica (UFRN). Natal-RN; [2]Departamento de Oceanografia e Limnologia, Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UFRN). caugusto_99@yahoo.com

ABSTRACT

The sediment bottom has been used for distinguishing metal with a lithogenic origin from those with an anthropogenic origin. To reach our purpose was used a weak extraction (HCl 0.5 M) and HF-HNO_3 digestion for residual fraction. Sediments were collected using a Van Veen grab in May 2001 from 6 stations in the Curimataú estuary (RN), an estuary becoming increasingly affected by many activities of anthropogenic origin, as sugarcane monoculture and shrimp farming are fixed there menacing this important ecosystem. As to the results, the heavy metal concentrations from weak extraction varied large among the stations: from < 0.3 to 3.9 $\mu g.g^{-1}$ for Cu, from 19 to 52 $\mu g.g^{-1}$ for Mn, from < 0.3 to 1.7 $\mu g.g^{-1}$ for Zn, from < 0.3 to 5.6 $\mu g.g^{-1}$ for Ni, from 73 to 320 $\mu g.g^{-1}$ for Al and from 371 to 1,132 $\mu g.g^{-1}$ for Fe. Cd, Pb, Cr and Ba were found in all station lower limits of detection (< 0.3 $\mu g.g^{-1}$). Mn, Zn and Fe show correlation with very fine sediment size fractions (silt + clay, less than 63 microns). At the moment our results show that metals content in Curimataú estuary sediments are characteristic of unpolluted sediments.

INTRODUÇÃO

Vários estudos têm sido realizados sobre as concentrações de metais pesados em sedimentos de rios e estuários em vários países do mundo. No Brasil, no estado do Rio Grande do Norte, poucos trabalhos foram desenvolvidos nesse sentido. O estuário de Curimataú está localizado na porção sul do litoral oriental do Rio Grande do Norte (Figura 1), apresentando uma extensa região de manguezais em contraste com as atividades de carcinicultura e monocultura canavieira. Silva et al. (submetido, 2003) estudando a acumulação de metais em ostras *Crassostrea rhizophorae*, no mesmo estuário, argumentam que existe entrada de metais (Cu, Zn, Mn, Pb and Cd) possivelmente devido ao manejo das fazendas de camarão. Para um melhor entendimento do risco potencial de alguns metais, foi elaborada uma abordagem metodológica utilizando o sedimento de fundo do estuário para definir os possíveis impactos do sedimento como fonte de metais e diferenciar os metais de fontes antrópicas daqueles de fonte natural.

Para esta finalidade, foram utilizados dois extratores: um para extração dos metais associados às frações instáveis do sedimento e outro para a extração dos metais associados às estruturas cristalinas do sedimento.

Neste trabalho serão apresentados os dados geoquímicos das frações instáveis de metais pesados (Al, Ba, Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn), bem como as análises de silte e argila, matéria orgânica e carbonato no sedimento.

METODOLOGIA

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas ao longo de seis seções transversais ao longo do canal do estuário (Figura 1). A coleta consistiu de 9 amostragens por seção: 3 amostragens na margem direita, 3 amostragens no meio e 3 amostragens na margem esquerda. As coletas foram feitas com o auxílio de uma draga pontual (tipo "Van Veen"), totalizando 54 amostras. Estas foram então acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados, sendo mantidas em freezer até a etapa de laboratório.

Em laboratório as amostras foram secas em estufa a 60°C por 48 horas e homogeneizadas. Para as análises geoquímicas utilizou-se a fração < 1 mm. A quantificação de silte e argila (fração < 63 µm) nas amostras foi realizada em granulômetro da marca CILAS modelo 1180.

A extração dos metais da fração instável foi feita de acordo com Fizman et al. (1984). Os extratos foram acondicionados em frascos plásticos de polietileno e congelados até o momento da leitura no espectrofotômetro de absorção atômica de chama convencional (Varian AA 110).

Os teores de matéria orgânica foram obtidos por calcinação. Pesou-se 0,5 g de cada amostra, sendo colocadas em frascos de vidro pré-pesados (peso inicial). Os frascos foram então levados a mufla à temperatura de 450°C por 24 horas. A seguir os mesmos foram colocados no dessecador e pesados (peso final), para a obtenção da quantidade de matéria orgânica que foi feita pela diferença dos pesos inicial e final.

Para a obtenção do carbonato utilizou-se o processo químico. Pesou-se 0,250 g (peso seco) da amostra já processada, que foi em seguida transferido para um béquer de 50 mL previamente lavado com HCl 0,5 mol L^{-1} e água deionizada. Adicionou-se então ao béquer 5 mL de HCl 1 M, sendo este deixado a temperatura ambiente por 4 horas em agitador magnético. A solução foi então filtrada em filtro GF/F Whatman previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas e pesado. Os filtros com os precipitados foram colocados em estufa a 60°C por 24 horas para posterior pesagem. O procedimento para o cálculo do carbonato no sedimento é o mesmo que foi utilizado para a matéria orgânica, ou seja, a diferença dos pesos inicial e final.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores médios e o desvio padrão dos metais analisados, bem como a fração silte+argila e os teores de matéria orgânica e carbonato.

Os valores médios de silte e argila variaram de 15,66% na estação 1 a 66% na estação 6. Da mesma forma os valores médios de carbonato e matéria orgânica se mostraram mais baixos nas estações a jusante do que a montante. A matéria orgânica variou de 2,08% (estação 1) a 13,56% (estação 6), e o carbonato variou de 5,67% (estação 1) a 12,28% (estação 4).

Dos metais analisados, Ba, Cd, Pb e Cr estavam abaixo do limite de detecção do aparelho (< 0,3 $\mu g.g^{-1}$). Os valores médios de Cu variaram de 0,35 a 3,88 $\mu g.g^{-1}$ nas estações 2 e 6, respectivamente, sendo que o mesmo não foi detectado nas estações 1, 3 e 4.

O Ni variou de 0,51 a 5,63 $\mu g.g^{-1}$ (estações 4 e 3, respectivamente), não tendo sido detectado na estação 6. Os valores médios de Mn foram mais baixos na estação 1 (19,42 $\mu g.g^{-1}$) e mais elevados na estação 4 (165,95 $\mu g.g^{-1}$). O Fe e Al apresentaram valores médios de 371,47 (estação 2) a 1131,78 $\mu g.g^{-1}$ (estação 4), e de 72,84 (estação 1) a 319,77 $\mu g.g^{-1}$ (estação 5), respectivamente. E o Zn foi detectado apenas nas estações a montante (estações 4, 5 e 6), variando de 1,22 a 1,65 $\mu g.g^{-1}$.

Os valores até agora obtidos encontram-se dentro dos padrões normais de sedimento estuarino sem influência antrópica.

Foi realizado tratamento estatístico a fim de verificar correlação entre os parâmetros estudados, com um nível de confiança de 95% e n=9. A análise estatística realizada revelou correlação entre a fração < 63 µm e os metais Fe, Zn e Mn. Este resultado é esperado já que a fração fina do sedimento (silte + argila) é amplamente conhecida por acumular grandes concentrações de metais(4).

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados dos dados geoquímicos obtidos até o momento das frações instáveis de metais pesados, pode-se afirmar que o sedimento do estuário do rio Curimataú encontra-se dentro dos padrões normais, ou seja, sem contaminação por atividades antropogênicas. Conclusões posteriores poderão ser obtidas juntamente com os dados de extração dos metais associados às estruturas cristalinas do sedimento, que estão em fase de obtenção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pelo Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA 009/00) e as concessões de bolsas de estudo pela CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FIZMAN, M.; LACERDA, L.D. & PFEIFFER, W.C. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, Rio de Janeiro. *Environ. Technol. Lett.*, 58: 567-572.

REGO, V.S.; PFEIFFER, W.C.; BARCELLOS, C.C.; REZENDE, C.E.; MALM, O. & SOUZA, C.M.M. 1993. Heavy metal transport in the Acarí-São João de Meriti river system, *Brazil. Environ. Technol.*, 14: 167-174.

FIFIELD., F.W. & HAINES, P.J. 1995. *Environmental Analytical Chemistry*. London, Chapman & Hall.

MUDROCH, A. &AZCUE, J.M. 1995. *Manual of aquatic sediment sampling*. Lewis Publishers.

Tabela 1. Valores médios e desvio padrão dos parâmetros analisados no sedimento do estuário do rio Curimataú - RN (n=9). Legenda: x = média, DP = desvio padrão.

Variáveis		Estação 1	Estação 2	Estação 3	Estação 4	Estação 5	Estação 6
Silte+Arg. (%)	x	15,66	31,20	27,72	42,57	51,61	66
	DP	±10,82	±25,02	±21,47	±35,30	±27,62	±40,21
MO (%)	x	2,08	3,87	4,15	7,42	11,44	13,56
	DP	±1,60	±3,51	±3,41	±6,27	±8,70	±8,43
CO_3 (%)	x	5,67	10,58	7,75	12,28	9,75	10,19
	DP	±1,93	±6,99	±3,15	±9,45	±4,38	±4,23
Cu ($\mu g.g^{-1}$)	x		0,35			1,68	3,88
	DP	< 0,3	±1,07	< 0,3	< 0,3	±2,09	±3,13
Ni ($\mu g.g^{-1}$)	x	1,80	1,08	5,63	0,51	2,02	
	DP	±1,75	±1,64	±1,15	±1,52	±3,05	< 0,3
Mn ($\mu g.g^{-1}$)	x	19,42	20,37	43,36	165,95	19,56	41,87
	DP	±20,96	±8,46	±82,14	±152,29	±15,56	±42,96
Fe ($\mu g.g^{-1}$)	x	397,90	371,47	629,33	1131,78	765,48	1021,71
	DP	±263,68	±311,79	±382,98	±517,87	±670,58	±941,30
Al ($\mu g.g^{-1}$)	x	72,84	121,29	111,48	168,84	319,77	311,10
	DP	±56,36	±91,28	±94,23	±148,16	±175,54	±179,76
Zn ($\mu g.g^{-1}$)	x				1,27	1,22	1,65
	DP	< 0,3	< 0,3	< 0,3	±1,30	±1,34	±1,67

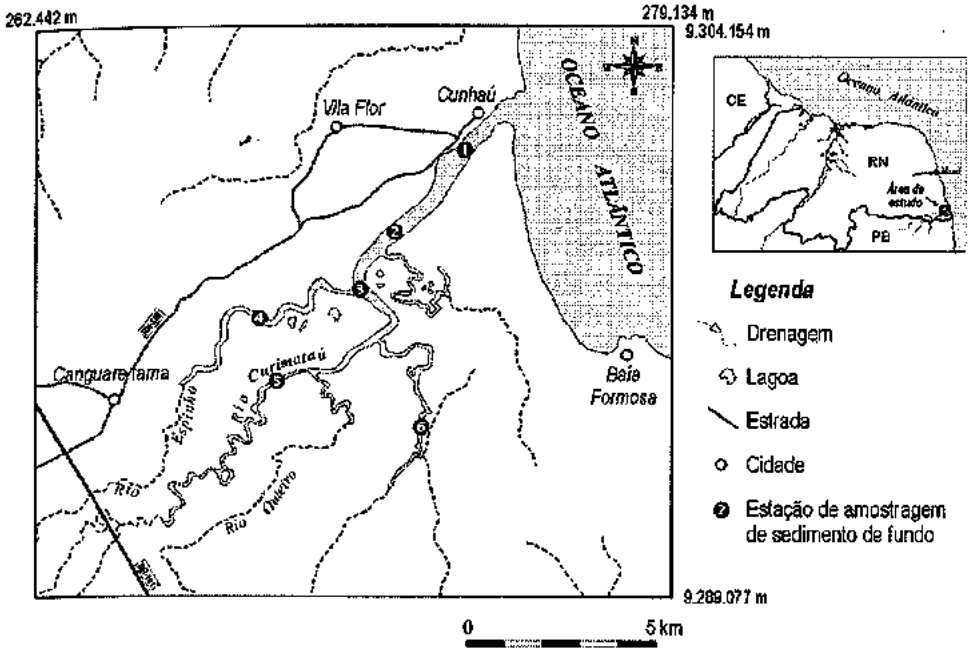


Figura 1. Localização da área de estudo e das estações de amostragem de sedimento no estuário do rio Curimataú-RN.

ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DA BAÍA DE SEPETIBA (RJ), SE BRASIL

Paraquetti, H.H.M.[1]; Mounier, S.[2]; Lacerda, L.D.[1,3] & Marins, R.V.[3]

[1]Departamento de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ; [2]Laboratoire RCMO, Université de Toulon et du Var. France.
[3]Instituto de Ciência do Mar (UFCE) Fortaleza-CE

ABSTRACT

The presented results show that the particulate-Hg-fraction dominates the Hg trasport from Sepetiba bay to the sea and that the reactive-Hg-fraction increases with high tide. The particulate-water partition coefficient (Kd) found characterizes physical sorption/desorption processes as the main processes involved in Hg chemistry in Sepetiba bay waters. Fluorescence spectroscopy was used to study the dissolved organic matter and to differentiate between humic and fulvic acids.

INTRODUÇÃO

O estudo da interação entre os metais e a matéria orgânica dissolvida natural (DOC) tem sido de extrema importância para entender a toxicidade, a biodisponibilidade e o transporte dos metais em águas naturais.

Sabe-se que tanto carbono orgânico particulado como o dissolvido desempenham um significante papel no ciclo biogeoquímico de Hg em ambientes aquáticos. Estudos da relação entre a biodisponibilidade de Hg e a presença de carbono orgânica dissolvido (COD) tem demonstrado que o COD atua como controlador da biodisponibilidade de Hg^{+2} para o processo de metilação. Quanto maior a concentração de COD na água, menor é a biodisponibilidade de Hg, e essa redução é mais pronunciada sob pH neutro do que sob condições ácidas (Barkay *et al.* 1997; Cai *et al.* 1999. Fitzgerald & Lyons (1973) concluíram que 50-60% do Hg presente em águas costeiras devem estar associados à matéria orgânica e/ou material particulado em suspensão, portanto para a compreensão do comportamento do Hg em águas costeiras é necessário não só conhecer sua especiação como também realizar uma qualificação e quantificação da matéria orgânica dissolvida.

ÁREA DE ESTUDO

A baía de Sepetiba é uma laguna costeira separada do mar pela Restinga de Marambaia, com ampla troca de águas através de um canal largo e profundo entre a Ilha Grande e a Marambaia (Figura 1). Sua área total média é de 433 km², com um volume médio

de 2,72 x 10^9 m^3, e um tempo de residência da massa d'água de aproximadamente 100 horas, o que resulta em águas com grande oxigenação. A circulação de águas na Baía é dominada por ventos e pela maré. A Baía tem um fluxo fluvial anual de 7,6 x 10^9 m^3 que é responsável pela entrada de grandes quantidades de matéria orgânica dissolvida e esgotos industriais (Rodrigues, 1990).

As fontes de Hg para a Baía são provavelmente difusas, oriundas da atividade industrial, da lixiviação dos aterros sanitários e de runoff de área urbana e rural (Marins *et al.*, 1998).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras para análise de Hg foram coletadas em garrafas PET (Fadini & Jardim, 2000) durante a maré de enchente e mantidas sob refrigeração durante o transporte até o laboratório. As amostras destinadas à análise de carbono e espectroscopia de fluorescência foram coletadas em frascos de polietileno previamente descontaminados. Subamostras não acidificadas e não filtradas foram utilizadas para a determinação das espécies de Hg (Hg0, Hg reativo, Hg total dissolvido, Hg total (dissolvido + particulado) e Hg particulado).

O Hg^0 foi analisado através de purga com argônio livre de Hg a um fluxo de 760 mL mim^{-1} por 2 mim e coletado em trap de ouro. O Hg reativo corresponde à fração reduzida por uma solução de cloreto estanoso ($SnCl_2$) e inclui o Hg^{+2}, Hg^0 e o Hg fracamente ligado a complexos orgânicos e inorgânicos. O Hg total dissolvido foi analisado através de oxidação com cloreto de bromo (BrCl) seguido de redução com $SnCl_2$. Esta fração inclui todas as espécies de Hg dissolvido fortemente ligado a complexos orgânicos e inorgânicos e o Hg fracamente ligado ao material particulado. O Hg total (dissolvido + particulado) foi analisado por oxidação com água régia seguido de redução com $SnCl_2$. Essa fração inclui todo o Hg particulado e dissolvido da amostra (Marins et al., 2002). A determinação de Hg foi feita por espectroscopia de fluorescência atômica, utilizando a técnica de geração de vapor a frio, num Tekran Model 2500.

Para a análise de carbono, as amostras foram filtradas em filtro de microfibra de vidro Whatman GF/F, previamente queimado, e analisadas no TOC 5000 Shimadzu através de oxidação por via seca.

A caracterização da matéria orgância dissolvida foi feita por espectrofotomentia de fluorescência por ser um método simples e não destrutivo. As medidas de fluorescência foram feitas usando o espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F4500 com lâmpada de xenônio como fonte de excitação. Os espectros de excitação foram feitos entre 200 e 420 nm com comprimento de onda de emissão fixado em 435 nm, e os espectros de emissão entre 350 e 600 nm com comprimento de onda de excitação fixado em 340 nm. A matriz de excitação e emissão de fluorescência (MEEF) foi feita variando o comprimento de onda de excitação entre 200 e 500 nm e o comprimento de onda de emissão entre 250 e 600, ambos com intervalo de 5 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 apresenta os resultados encontrados para as principais espécies de Hg. A fração de Hg particulado foi dominante em todos os pontos. Observou-se um aumento da fração de Hg reativo em função da entrada da maré e uma significante correlação entre a % de Hg reativo e o Hg total dissolvido (r= 0.855). Os valores de Kd (coeficiente de partição) calculados variaram de 1,78x10^3 a 1,36x10^5 $L.Kg^{-1}$ o que caracterizam processos de sorção/desorção (Leermakers *et al.*, 1995). Não foi observada correlação entre os valores de Kd e o TSS (sólidos totais em suspensão).

Através dos resultados obtidos pela MEEF foi possível distinguir a região de emissão e excitação dos diferentes tipos de matéria orgânica (ácidos húmicos, fúlvicos) e proteínas (tirosina e triptofana). Os ácidos húmicos estão presentes na região entre λEX280-320nm e λEM370-420nm, os ácidos fúlvicos entre λEX250-270nm e λEM400-450nm, enquanto que as proteínas (tirosina e triptofana) entre λEX220-240nm e λEM290-360nm. Os resultados são comparáveis aos reportados por Coble (1996) e demonstram que a matéria orgânica encontrada é essencialmente de origem marinha, não tendo influência da matéria orgânica terrestre (Figura 3). Mc Knight (2001) recentemente propôs o uso da razão entre a intensidade de emissão de fluorescência a 450nm e 500nm(EM_{450}/EM_{500}) para distinguir os ácidos fúlvicos formados microbiologicamente (EM_{450}/EM_{500} ~ 1,9) e os de origem terrestre (EM_{450}/EM_{500} ~ 1,4). Os valores encontrados para a razão EM450/EM500 variaram entre 2,26 e 2,52 o que demonstram que os ácidos fúlvicos devem ser de origem microbiológica, concordando assim com os resultados encontrados pela MEEF.

A razão entre a intensidade de excitação de fluorescência dos dois principais fluoroforos, ác. fúlvico - ác. húmico (Ia/Ic) podem informar o grau de conjugação das moléculas. Se compararmos duas razões Ia/Ic, a menor razão está relacionada a uma matéria orgânica mais conjugada (ác. húmico) enquanto que a razão maior está relacionada a uma matéria orgânica menos conjugada (ác. fúlvico). A razão Ia/Ic encontrada variou de 1,29 a 1,49 o que caracteriza uma matéria orgânica jovem, rica em ácidos fúlvicos. Esses valores são comparáveis aos encontrados em outras áreas marinhas e na bacia amazônica (Coble, 1996).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARKAY, T.; GILLMAN, M. & TURNER, R.R. 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Appl. Environm. Microbiol.*, 63(11): 4267-4271.

CAI, Y.; JAFFÉ, R. & JONES, R.D. 1999. Interactions between dissolved organic carbon and mercury species in surface waters of the Florida Everglades. *Appl. Geochem.*, 14: 395-407.

COBLE, P.G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chemistry*, 51:325-346.

FADINI, P.S. & JARDIM, W.F. 2000 Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *The Analyst*, 125: 549-551.

FITZGERALD, W.F. & LYONS, W.B. 1973. Organic mercury compounds in coastal waters. *Nature*, 242: 452-453.

LEERMAKERS, M.; MEULEMAN, C. & BAEYENS, W. 1995. Mercury speciation in the Scheldt Estuary. *Water, Air and Soil Poll.*, 80: 641-652.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D. & VILLAS-BOAS, R.C. 1998. Mercury emission into the Sepetiba Bay basin, SE Brazil. *Ciênc. e Cult.*,50(4):293-297.

MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M & AYRES, G.A. 2002. Alternativa analítica para a especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. *Química Nova*, 25: 342-378.

MCKNIGHT, D.M.; BOYER, E.W.; WESTERHO, P.K.; DORAN, P.T.; KULBE, T. & ANDERSON, D.T. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity. Limnol. *Oceanography*, 46: 38-48.

RODRIGUES, P.P.G.W. 1990. *Aporte de metais pesados para a Baía de Sepetiba e seu comportamneto na região estuarina*. Niterói, UFF/ Departamento de Geoquímica, 161p. Dissertação de mestrado.

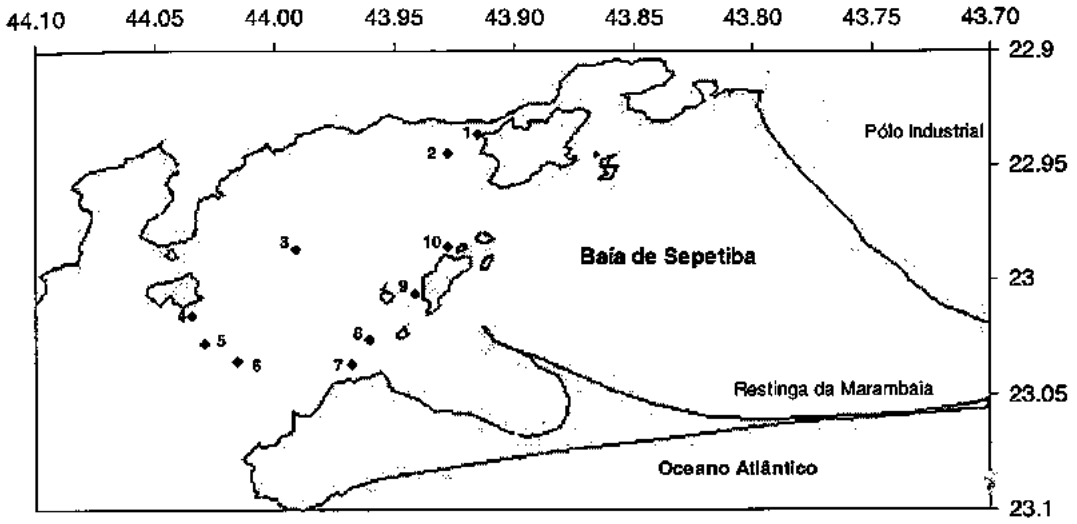


Figura 1. Area de estudo e localização dos pontos de amostragem.

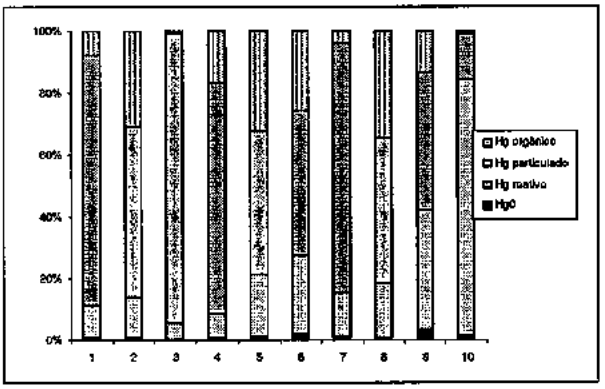


Figura 2. Distribuição das principais espécies de Hg nas águas da baía de Sepetiba.

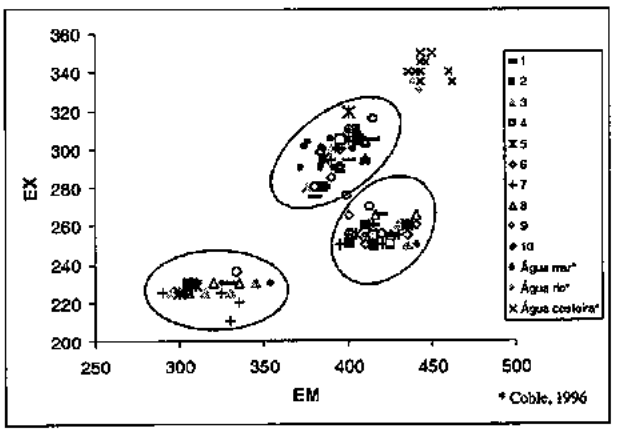


Figura 3. Representação da matriz de emissão excitação (MEE) e comparação com dados da literatura.

CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS AS, CR, FE E ZN EM SEDIMENTOS DE DRENAGENS DO COMPLEXO GRANÍTICO DA ILHA ANCHIETA, SÃO PAULO

Figueiredo, A.M.G.[1]; Nogueira, C.A.[1] & Sígolo, J.B.[2]

[1]Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP). São Paulo-SP; [2]Instituto de Geociências (USP). São Paulo-SP

ABSTRACT

This paper presents a study of the geochemical behavior of the elements As, Cr, Fe and Zn in sediments from the main streams of Parque Estadual da Ilha Anchieta, a well preserved ecosystem in the northern coast of São Paulo. Total concentrations of the elements were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). The concentration levels of the elements analyzed were compared with values found in sediments from other ecosystems in the same region and with reference values and showed background levels.

INTRODUÇÃO

As intensas atividades humanas em áreas litorâneas têm como conseqüência comum a geração de resíduos que, na maioria das vezes, são liberados para o ambiente sem tratamento. A liberação desses materiais associada ao desmatamento de encostas e ao aterro de manguezais tem causado a degradação do sistema costeiro com crescentes problemas de poluição (Zoumis *et al.*, 2001). No caso específico dos metais pesados, um indicador muito poderoso do grau de contaminação nesses ecossistemas é a determinação dos teores desses elementos em sedimentos (Al-Jundi, 2000).

Para a recomposição de áreas impactadas é necessário o conhecimento das condições do sistema, sem o impacto antrópico (Odum, 1977). Desta forma, a determinação dos teores dos elementos presentes em sedimentos de um ambiente não impactado é bastante importante para o planejamento de ações de recuperação de ambientes já contaminados (Solomons & Fornstner, 1984).

Neste trabalho, utilizando-se a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), determinaram-se os teores dos elementos metais pesados Cr, Fe e Zn e do semi-metal As, em sedimentos de drenagens do Parque Estadual da Ilha Anchieta. Os teores obtidos foram comparados a valores de referência para sedimentos, para uma avaliação da ação antrópica nesta região.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram coletadas colunas de até 40 cm de profundidade de sedimentos de fundo das principais drenagens da Ilha Anchieta. Na primeira drenagem, que deságua na praia do Mangue, foram amostrados dois pontos, a 100m e 200m a jusante (PM01 e PM02). Na segunda drenagem, que deságua na Praia de Palmas, foram coletados dois grupos de amostras: quatro pontos a cada 100m a montante (RPP01 a RPP04), e dois pontos a 100 e 164m a jusante (RPP100 e RPP164). Estas amostras foram transportadas do campo até o laboratório sob refrigeração. No laboratório, as amostras foram congeladas e divididas em subamostras de 5 cm. Estas frações foram secas em estufa ventilada por um período de 48 horas a uma temperatura de 45°C. Após a secagem, foi separada e descartada a porção da amostra com granulometria superior a 2 mm. A porcentagem de finos (granulometria < 63 mm) foi determinada por peneiração a úmido. Para a INAA, foram pesadas cerca de 200 mg das amostras e materiais de referência, que foram acondicionados em envelopes de polietileno e submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}, por um período de 16 horas no reator IEA-R1. A concentração dos elementos de interesse na amostra foi determinada utilizando-se o método *quasi* absoluto k_0 (Figueiredo *et al*, 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precisão e a exatidão do método analítico foram avaliadas por meio das análises dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM2704) e GS-N (IWG-GIT). Os dados obtidos concordaram com os valores certificados com erros relativos entre 2 e 10%, e boa precisão (desvios menores que 12%).

Na figura 1, são apresentadas as concentrações dos elementos analisados em relação à profundidade. Observa-se que não houve variação significativa ao longo dos testemunhos estudados, podendo-se concluir que não há uma contribuição antrópica, já que uma contaminação deste tipo tende a ser observada com maior intensidade nas frações de sedimentos de menor profundidade. As variações observadas podem ser explicadas por uma dinâmica natural das drenagens e pelo processo de retirada, transporte e sedimentação de material das rochas e do solo que formam a Ilha Anchieta para o fundo das drenagens. Observa-se também uma associação entre a granulometria das amostras e as concentrações dos elementos, encontrando-se, em geral, maiores teores nas frações com maior porcentagem de finos.

As faixas de concentração obtidas para As, Cr, Fe e Zn, nos sedimentos estudados, foram comparadas aos valores limites adotados pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (1999), que apresenta dois níveis de classificação: um que consiste na concentração abaixo da qual não são esperados

efeitos adversos sobre organismos aquáticos denominado de TEL (*Threshold Effect Level*), e outro que representa valores de concentração acima da qual são observados efeitos danosos sobre os organismos aquáticos que convivem com os sedimentos, o qual é denominado de PEL (*Probable Effect Level*). Os mesmos valores obtidos foram comparados com dados provenientes da Ilha Grande-RJ, local em que o embasamento é constituído de rochas de origem granitóide, boa parte delas similares ao Complexo Granítico da Ilha Anchieta, e também com concentrações médias na crosta terrestre para rochas sedimentares (*shale*) (Turekian & Wedepohl, 1961).

Os valores obtidos para os sedimentos da Ilha Anchieta são menores que os propostos para o *shale* e são menores ou da mesma ordem de grandeza, caso do cromo, que os valores obtidos por De Paula & Mozeto (2001) para sedimentos do Rio Capivari (Ilha Grande), ambiente sugerido como referência para estudos regionais e que apresenta litologia semelhante à da Ilha Anchieta. Ainda na tabela 1, pode-se observar que nenhuma das amostras analisadas ultrapassou os limites do critério de qualidade para sedimentos de água-doce estabelecidos pelo governo canadense. Desta maneira, verifica-se que não há nenhum indicativo que a região estudada apresente alguma contaminação antrópica ou que os sedimentos venham a representar algum risco para a vida aquática a eles associada.

CONCLUSÃO

Os valores obtidos para As, Cr, Fe e Zn nos sedimentos das drenagens da Ilha Anchieta estão abaixo dos valores de referência para sedimentos não contaminados, mostrando que esses dados podem servir como base de referência das concentrações naturais desses elementos na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-JUNDI, J. 2000. Determination of trace elements and heavy metals in the zarka iver sediments by neutron activation analysis.– Nuclear Instruments and Methods *Research. Elsevier*, 170:180-186.

CANADIAN Council of Ministers of the Environment. 1999. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Winnipeg.

DE PAULA, F.C.F; MOZETO, A.A. 2001. *Appl.Geochem.*, 16:1139.

FIGUEIREDO, A.M.G.; VASCONCELLOS M.B.; PICCOT, D.; NOGUEIRA, C.A.; FÁVARO, D.I.T.; SAIKI, M. 2001. K0-NAA Implementation and aplication at neutron activation analysis laboratory, IPEN, São Paulo, Brazil. In: of the *International Symposium on Nuclear & Related Tecchniques*, 3. Proceedings. La Habana: CD-Rom.

ODUM, E.P. 1977. *Ecologia*. 3.ed. São Paulo, Pioneira, 201p.

SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Springer Verlag, 249p.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust. *Geolog. Soc. Am. Bull.*, 72:175-192.

ZOUMIS, T.; SCHMIDT, A.; GRIGOROVA, L. & CALMANO, W. 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Sci. Total Environm.*, 266:195-202.

Tabela 1. Concentrações dos elementos Cr, Fe e Zn em sedimentos de drenagens da Ilha Anchieta, no Rio Capivari (Ilha Grande) e valores de referência.

Elementos	Ilha Anchieta	Rio Capivari (De Paula & Mozeto, 2001)	Shale (Turekian & Wedepohl, 1961)	Canadian Council of Minister s of the Environment (1999)	
				PEL	TEL
As ($\mu g.g^{-1}$).	0,5-4,6	--	13	5,9	17
Cr ($\mu g.g^{-1}$).	5,0 - 28,0	5 - 23	90	37,3	90
Fe (%)	0,12 - 4,1	0,8-7,2	4,7	--	--
Zn ($\mu g.g^{-1}$).	4,0 - 66	24 - 142	95	123	315

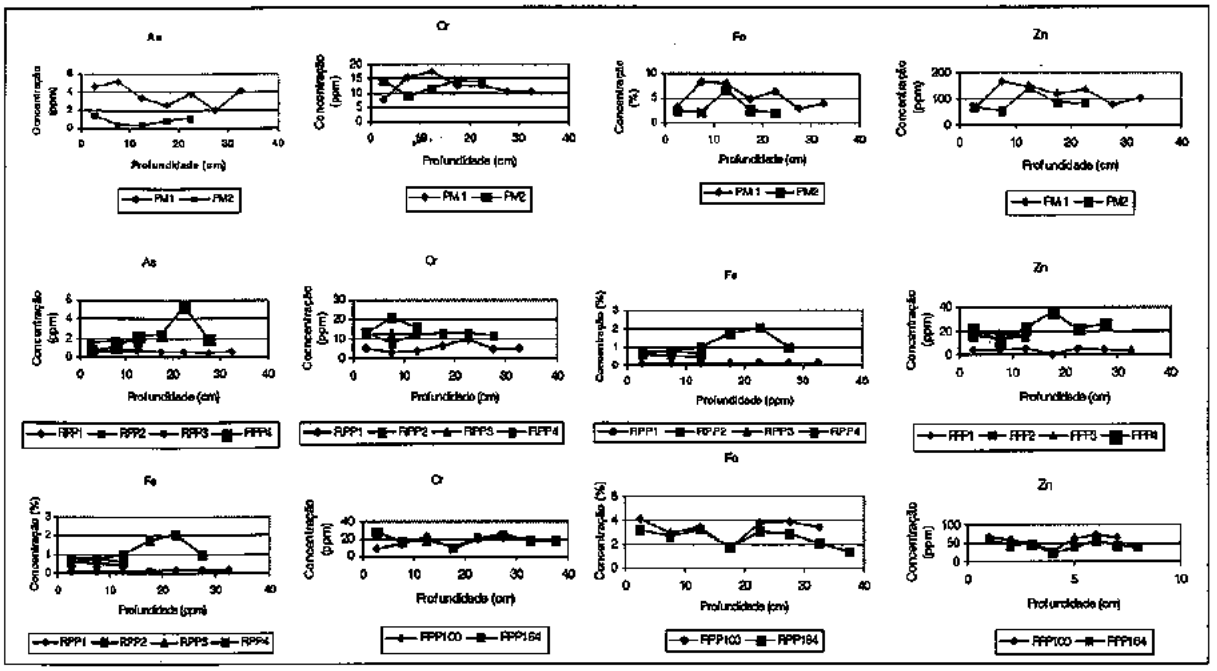


Figura 1. Concentração dos elementos As, Cr, Fe e Zn em relação à profundidade nos sedimentos das drenagens do Parque Estadual da Ilha Anchieta.

DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS AMBIENTAIS FÍSICOS, FÍSICO-QUÍMICOS, QUÍMICOS E HIDROBIOLÓGICOS EM ÁREAS SELECIONADAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MARACANÃ (NORDESTE DO PARÁ)

Costa, F.F.[1]; Dias, J.C.[2]; Lima, W.N.[1,2]

[1]Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (UFPA). Belém-PA. fabifer@ufpa.br, waterloo@ufpa.br;
[2]Departamento de Química (UFPA). jailson@ufpa.br

ABSTRACT

Selected physical, physical-chemical, chemical and hydrobiological environmental parameters are presented and discussed for understanding about the electrolytes and nutrients cycling in the Maracanã River Basin (Northeast of the State of Pará, Brazil). The results show the importance from the organic matter in the geochemical context and in the sustainability of the ecosystems.

INTRODUÇÃO

A legislação brasileira caracterizou a bacia hidrográfica como unidade fundamental à gestão integrada de recursos hídricos. Além disso, congressos científicos nacionais e internacionais têm enfatizado, na temática, assuntos voltados à questão ambiental, à sustentabilidade e ao aproveitamento racional dos recursos naturais. Exemplo disso foi o último congresso de geoquímica, cujo tema fundamental, motivo maior do evento, voltou-se à geoquímica e à sustentabilidade.

Neste trabalho, buscou-se o formalismo geoquímico na interpretação de resultados analíticos relacionados com águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Maracanã, por se tratar de importante polo de desenvolvimento regional, graças às suas características geoambientais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A bacia do rio Maracanã está situada na mesoregião nordeste do estado do Pará, ocupando área fisiográfica aproximada de 3500 km² (Figura 1). Caracteriza-se por apresentar áreas de nascentes, de topografia algo mais elevada (cotas acima de 40m); áreas de transição, sob influência mínima, ou já perceptível, de marés; e áreas estuarinas, sob forte domínio da

dinâmica de marés, resultantes da mistura de águas fluviais (continentais) e oceânicas. Enquanto nas áreas de nascentes domina vegetação ciliar de floresta (tipo hiléia) e secundária (capoeira), nas áreas estuarinas domina vegetação de mangue nas margens do rio principal e na baía. Nas áreas de transição, esta se manifesta de modo lento, gradual, misturando-se os três tipos de vegetação mencionados. A sustentação dessa vegetação exuberante é feita por terrenos de coberturas cenozóicas, principalmente por material areno-argiloso do Pós-Barreiras (hiléia e capoeira) e sedimentos holocênicos predominantemente argilo-arenosos (manguezais).

Na tentativa de compreender os mecanismos de variação e transporte de eletrólitos e nutrientes selecionados nas duas áreas limites e sua transição nas áreas intermediárias, selecionou-se representar em figura uma distribuição preliminar de parâmetros ambientais físicos, físico-químicos, químicos e hidrobiológicos (Figura 2), enfatizando-se, tanto quanto possível, a exemplificação de valores máximos e mínimos registrados durante dois períodos sazonais contrastantes (estiagem de 2002 e chuvoso de 2003). Os parâmetros selecionados foram temperatura, pH, condutividade elétrica (condutância específica), cor, turbidez, sólidos totais dissolvidos (STD), material particulado em suspensão (MPS), matéria orgânica (dissolvida, particulada) e clorofila-a (APHA, 1995; Strickland & Parsons, 1972), distribuídos em três pontos (1, 2 e 3) representativos de áreas de nascentes do rio Maracanã (igarapé do Tubo, rio Jeju e rio Taciateua, respectivamente); três pontos de coleta (4, 5 e 6) indicativos de transição (portos do Caju e Livramento, no rio Maracanã e rio Peixe-Boi, este sob visível influência de maré, em Velha Timboteua); e quatro pontos na área estuarina (rio Maracanã em Santarém Novo (7), situado à montante da baía, e na própria baía de Maracanã, em frente à cidade de mesmo nome (8); em Derrubada (9) e Penha (10), esta praticamente à saída da baía para o oceano).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando-se os pontos situados nas áreas de nascentes, destacam-se, na estiagem, máximos em pH (6,8), condutividade elétrica (59,5 $\mu S.cm^{-1}$), cor (24 UC), STD (28 $mg.L^{-1}$), MPS (3,6 $mg.L^{-1}$) e matéria orgânica (4,1 $mg.L^{-1}$), enquanto no período chuvoso aparecem mínimos em pH (4,8), condutividade elétrica (21 $\mu S.cm^{-1}$) e STD (10 $mg.L^{-1}$) associados a valores máximos para os outros parâmetros selecionados. Nesse conjunto de resultados o que se infere é que a estiagem provoca um aumento de concentração de eletrólitos, enquanto que no período chuvoso há incremento de coloração (máximo de 165 UC) compatível com o aumento de matéria orgânica (máximo em 5,8 $mg.L^{-1}$), MPS (máximo em 23,2 $mg.L^{-1}$), turbidez (14,3 UNT) e acidez (pH diminui para 4,8). Com efeito, a lixiviação de terrenos, na área de influência da bacia, durante o período das chuvas mais abundantes, provoca o arraste de matéria orgânica colorida (dissolvida, particulada), predominantemente húmica, fazendo aumentar a acidez, com liberação de ácidos orgânicos livres (Aiken et al., 1985), fato esse muito comum em rios amazônicos (Sioli, 1967; Lima & Kobayashi, 1988). No entanto, o aumento apreciável de precipitação pluviométrica (índices anuais, em geral, acima de 2500mm) causa efeito diluidor, registrando-se um mínimo de eletrólitos (STD em 10 $mg.L^{-1}$).

Ao contrário, nas áreas estuarinas, sob competição entre regimes de chuvas e estiagem, e maior ou menor influência dos componentes hidrodinâmicos fluviais e oceânicos, deve-se levar em conta a dinâmica das marés. Esse efeito pode ser bem exemplificado no rio Maracanã, em Santarém Novo. Na estiagem, enquanto na maré máxima, sob influência de eletrólitos oriundos da penetração de águas oceânicas, a condutividade elétrica chega ao máximo de 1527 $\mu S.cm^{-1}$, no período chuvoso desce para 34,4 $\mu S.cm^{-1}$ registrado sob maré mínima e durante a vazante.

Por sua vez, na baía de Maracanã, durante forte estiagem, sob influência de águas oceânicas e dinâmica de manguezais, a concentração de matéria orgânica atinge um máximo registrado em 7,4 $mg.L^{-1}$ durante o início de vazante. Essa situação parece compatível com o teor de clorofila-a, que atinge o máximo de 44,0 $mg.m^{-3}$. A distribuição de clorofila-a em águas costeiras, sob influência de grandes rios, tem merecido atenção de pesquisadores (Degens et al., 1991). Acrescente-se o fato que a maré alta provoca lixiviação de manguezais na área considerada, que se manifesta nesse resultado elevado para a matéria orgânica. Já no período chuvoso, embora haja contribuição para a matéria orgânica de origem fluvial (águas interiores) e estuarina (oriunda da dinâmica de manguezais), levando a uma concentração de 6,5 $mg.L^{-1}$, o teor de clorofila decresce apreciavelmente para abaixo de 3,0 $mg.m^{-3}$ em Santarém Novo, à montante da baía, situação essa contrastante com as águas da baía de Maracanã (em Derrubada), cujo teor de matéria orgânica (pouco acima de 3,0 $mg.L^{-1}$) parece mais associado com a concentração de clorofila-a (pouco acima de 28,0 $mg.m^{-3}$), sob maior influência de águas oceânicas.

Nas áreas de transição, com pontos de amostragem sob influência mínima de fluxos de maré, no rio Maracanã (como se observa nos portos do Caju e Livramento), e sob efeitos de maré mais sensíveis (como é o caso do rio Peixe-Boi em Velha Timboteua), percebe-se que há transição entre os valores dos parâmetros selecionados. Destaque-se, por exemplo, a elevada acidez e baixa condutividade (com mínimos em pH 4,8 e 21,2 $\mu S.cm^{-1}$, respectivamente) nos pontos sem influência de maré, no período de chuvas mais abundantes, enquanto que no rio Peixe-Boi a condutividade pode atingir 52,4 $\mu S.cm^{-1}$. Também a coloração das águas atinge máximos em 173 UC (áreas mais distantes de manguezais) e acima de 250 UC (no rio Peixe-Boi, mais próximo da área de manguezal), índices esses compatíveis com o teor de matéria orgânica (máximo em 5,7 $mg.L^{-1}$).

A coloração das águas é indicativa da matéria orgânica dissolvida, oriunda de lixiviações continentais interiores, plantas aquáticas e da dinâmica de manguezais. Por sua vez, a fixação

da matéria orgânica no material particulado em suspensão ocorre por sua interação com argilominerais, onde a caolinita predomina.

CONCLUSÕES

Pelo exposto, é de inferir que a ciclagem de eletrólitos e nutrientes orgânicos nessa bacia hidrográfica ocorre sob influência da sazonalidade, de forma diferenciada, nas três áreas geográficas consideradas (nascentes, transição e estuarina). A importância do ciclo hidrológico, das variações sazonais, das trocas entre essas águas superficiais com as oceânicas, a presença do manguezal, a ciclagem de nutrientes, a energia do ambiente como um todo, permitem atividades de sustentabilidade, aqui exemplificadas por atividades de pesca (notadamente peixe, camarão e caranguejo). Um planejamento estratégico para a sustentabilidade deve levar em conta as variáveis aqui discutidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKEN, G.R. *et al.* 1985. *Humic substances in soil, sediments and water.* Wiley.

APHA. 1995. *Std. methods for examination* ... Amer. Public Health Association.

DEGENS, E.T. *et al.* 1991. *Biogeochem. ... world rivers.* Wiley.

LIMA, W.N. & KOBAYASHI, C.N. 1988. *Geochim.* Brasil., 2(1): 53-71.

SIOLI, H. 1967. *Simpósio sobre a Biota Amazônica.* Atas. CNPq/MPEG, 3: 9-50.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1972. *A practical handbook ... Bull.* 167.

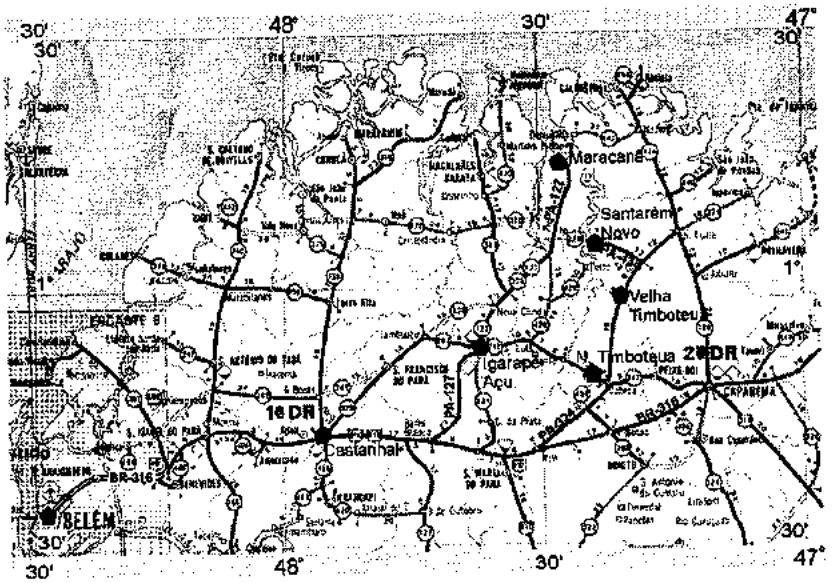


Figura 1. Mapa de localização geográfica e acesso rodoviário à área fisiográfica em estudo (bacia hidrográfica do rio Maracanã, nordeste do Pará).

Escala aproximada:
1cm ≅ 16,7km

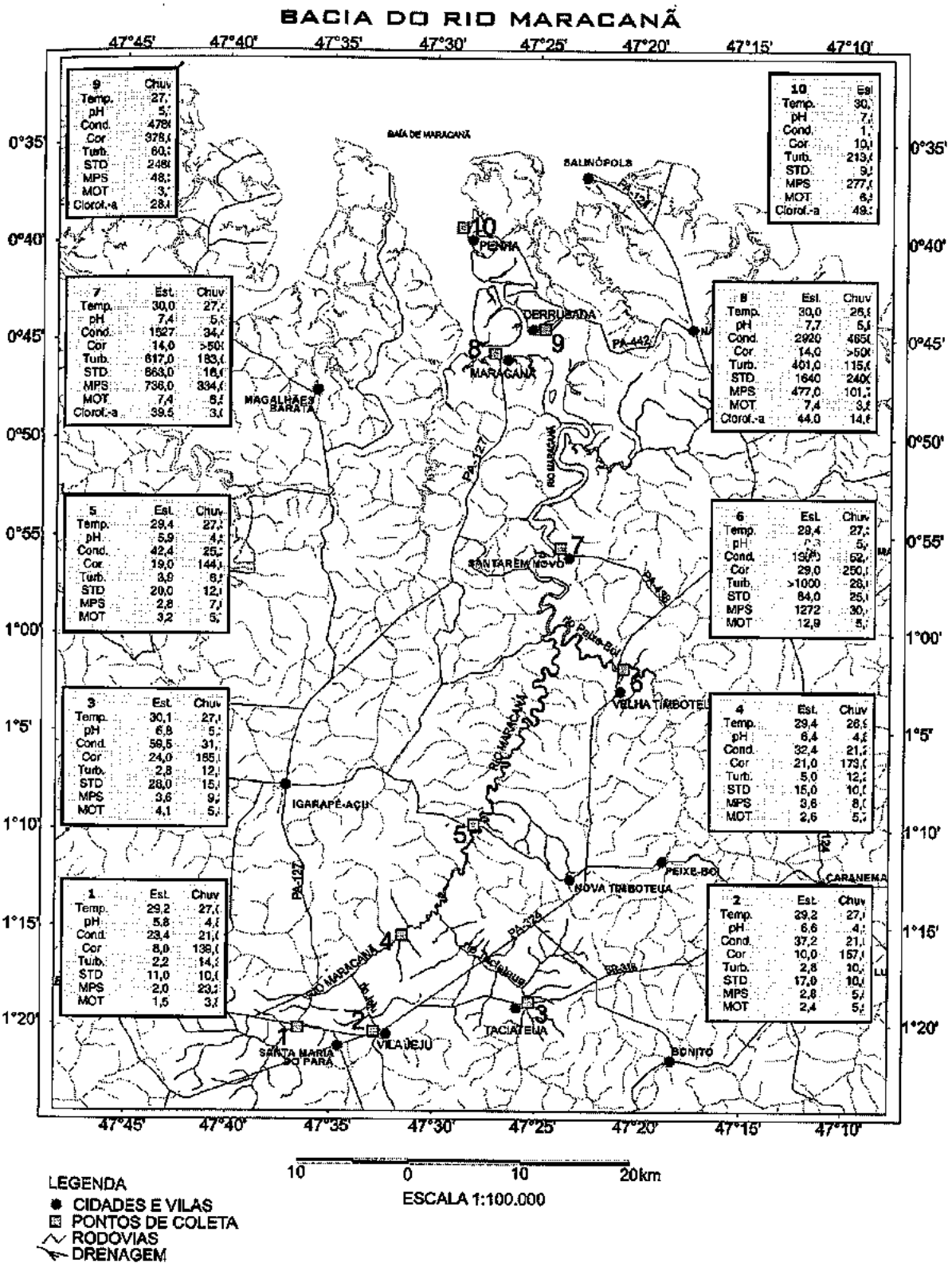


Figura 2. Distribuição de parâmetros ambientais físicos, físico-químicos, químicos e hidrobiológicos em áreas selecionadas da bacia hidrográfica do rio Maracanã (PA). Escala aproximada 1:520.000.

Obs.: Est. (período de estiagem de 2002); Chuv. (período mais chuvoso de 2003); Temp. (temperatura em °C); Cond. (condutividade elétrica em $\mu S.cm^{-1}$); cor APHA; Turb. (turbidez em UNT); STD (sólidos totais dissolvidos em $mg.L^{-1}$); MPS (material particulado em suspensão em $mg.L^{-1}$); MOT (matéria orgânica total em $mg.^{-1}$); Clorof.-a (clorofila-a em $mg.m^{-3}$).

DISTRIBUIÇÃO SUPERFICIAL DE PARÂMETROS ABIÓTICOS NA ZEE NORTE (ENTRE AS LATITUDES DE 0°12' E 2°36' N, E LONGITUDES DE 47°12' A 49°W)

Saraiva, A.L.L.[1]; Delfino, I.B.[1]; Eschrique, S.A.[1]; Santos, M.L.S[2] & Bordalo, A.O.[1]

[1]GEMC-Grupo de Estudos Marinhos e Costeiros (UFPA). Belém-PA. andrells@ufpa.br; [2]Departamento de Oceanografia (UFPE). Recife-PE. mdelssantos@hotmail.com

ABSTRACT

The cruise accomplished during the North Operation II (1997) of the program Evaluation of Sustainable Potencial of the Living Resources in Economic Exclusive Zone - REVIZEE, using the NOc. ANTARES of the Brazilian Navy, permitted to investigate the superficial distributions of the non biotic parameters (salinity, dissolved oxygen, nitrate, phosphate and silicate), during the period of minimum discharge of the Amazon river, in the area between the mouths of the Amazon and Pará rivers, on the Amazon Continental Shelf. The content of dissolved oxygen varied between 3.05 ml.L-1 and 5.54 ml.L-1 and the surface distribution of the salinity ranged from 28.10 to 36.74, with lower values near the coast. The surface distribution of the nutrients showed an opposite behavior with the highest concentrations near the coast, where the maximum contents of nitrate, phosphate and silicate reach 6.16 mM, 0.75 mM and 12.41 mM, respectively. The influence of fluvial waters was indicated by the low salinity values and higher concentrations of the dissolved inorganic nutrients, especially silicate that presented high concentrations, even during the period of lower discharge of the Amazon River.

INTRODUÇÃO

De acordo com as metas do Programa REVIZEE executado na Zona Econômica Exclusiva (ZEE - NO), foi realizada a Operação Norte II (1997) durante o período de descarga mínima do rio Amazonas a bordo do NOc."ANTARES". As estações efetuadas entre a foz do rio Amazonas e a foz do rio Pará, na área da Plataforma Continental do Amazonas, foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Segundo Silva (2000), a Plataforma Continental do Amazonas é identificada como um ecossistema marinho de alta energia que apresenta processos dinâmicos de marés, correntes, ventos, ondas e a presença de águas oriundas do rio Amazonas. Esta área fluvial-esturarina-costeira do rio Amazonas evidencia diversos processos de interação meteorológica (ventos e precipitações) e oceanográfica, como as influências na salinidade, através do aporte de água doce, e a grande quantidade de material em suspensão, que atenua a penetração de luz solar provocando uma diminuição zona eufótica (Diegues, 1972).

Este trabalho teve por objetivo descrever as distribuições superficiais dos parâmetros abióticos (salinidade, oxigênio dissolvido, nitrato, fosfato e silicato) na área da Plataforma Continental do Amazonas, com dados obtidos em 22 estações oceanográficas pontuais (Figura 1), a fim de melhor conhecer a influência das águas oriundas do rio Amazonas na distribuição dos nutrientes (nitrato, fosfato, silicato) considerados essenciais para a produtividade primária no ambiente mairnho.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de água foram coletadas a bordo do navio com garrafas de Niskin, acopladas ao conjunto Rosette/CTD, onde foram obtidos dados de: (i) salinidade, através do CTD, e (ii) oxigênio dissolvido pelo método de Winkler, descrito em Strickland & Parsons (1972). Para a determinação do nitrato, fosfato e silicato, as amostras foram filtradas e armazenadas em freezer, e posteriormente foram analisadas no Laboratório de Oceanografia da Universidade Federal do Pará, seguindo-se as técnicas descritas em Grasshoff et al. (1983).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A distribuição superficial de salinidade variou entre 28,10 e 36,74 (Tabela 1), observando-se a existência de águas menos salinas próximo à costa, o que assinala a presença de águas oriundas do rio Amazonas, mesmo durante o seu período de descarga mínima (Figura 2). Tal fato, também foi verificado por Limerburner e Beardsley (1991) e Limerburner et al.(1992) apud Silva (2000) que encontraram durante este período, valores de salinidade na Plataforma Continental Interna variando em torno de 24,00 e um aumento em direção ao mar aberto atingindo 36,00.

O teor de oxigênio dissolvido na área em estudo variou entre 3,05 $ml.L^{-1}$ e 5,54 $ml.L^{-1}$ (Tabela 1), com o menor valor coincidindo com o menor valor de salinidade. No meio ambiente marinho as condições de supersaturação de oxigênio na zona eufótica são atribuídas principalmente à produtividade do fitoplâncton, o qual produz o oxigênio, e conseqüentemente, aumenta a disponibilidade deste no meio.

As avaliações do fosfato, nitrato e silicato são muito importantes para a compreensão dos mecanismos que regem a dinâmica dos oceanos e áreas costeiras, podendo ser considerado um fator limitante da produção primária. De acordo com Libes (1992) apud Caria et al. (2001), as concentrações de fosfato e nitrato na superfície são explicadas pela intensa assimilação destes nutrientes na zona oceânica, enquanto que para o silicato, as menores concentrações na superfície, pode ser provavelmente a sua remoção pelas diatomáceas e radiolárias.

A distribuição da concentração superficial do nitrato (máximo de 6,16 µM e mínimo de 0,11 µM), fosfato (máximo de 0,75 µM e mínimo de 0,09 µM) e silicato (máximo de 12,41 µM e mínimo de 0,55 µM) neste trabalho, foi inversa a verificada para a salinidade,

com os maiores valores desses nutrientes nas estações localizadas próximo a costa, e uma diminuição em direção a área oceânica, conforme demonstrado para o fosfato (Figura 3) e silicato (Figura 4). Destaca-se ainda a alta concentração de silicato, caracterizando o elevado input deste nutriente pelas águas fluviais na área da Plataforma Continental do Amazonas (Tabela 1).

Santos (2000), durante o período de máxima descarga do rio Amazonas, descreveu uma distribuição superficial similar a verificada neste trabalho para o nitrato, fosfato e silicato na área da Plataforma Continental do Amazonas, porém com valores bem mais elevados, principalmente para o silicato (máximo de 108,59 µM), durante o período de máxima descarga do rio Amazonas, demonstrando desta forma a forte influência do aporte fluvial na distribuição deste nutriente na área estudada.

CONCLUSÕES

Devido à influência das águas oriundas do rio Amazonas, a salinidade na área costeira apresentou menores valores, aumentando com o afastamento da costa. As concentrações de oxigênio dissolvido em toda a área apresentaram na camada superficial altos valores, no entanto, não sendo possível relacionar com a biomassa fitoplanctônica.

A presença de águas fluviais foi verificada também, através das altas concentrações dos nutrientes inorgânicos dissolvidos, destacando-se o silicato que apresentou elevadas concentrações. Essa distribuição demonstrou a forte influência das águas oriundas do rio na distribuição deste nutriente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARIA, A.P.F; SANTOS, V.L.C.; ALMEIDA, A.M.B. & BRAID, M.N.M. 2001. Estudo da correlação da temperatura e da salinidade com nutrientes da coluna d'água da ZEE Brasileira do Trecho Ilhéus - Salvador. Semana Nacional de Oceanografia, 14. Anais. Salvador. CR-Rom.

DIÉGUES, F. 1972. Introdução à oceanografia do estuário amazônico. Congresso Brasileiro de Geologia, 26. Anais: 301-317.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMMLING, K. 1993. Methods of Sea Water Analysis. 2.ed. Verlag-Chimie, FRG, 419 p.

SANTOS, M.L.S. 2000. Influência dos rios Amazonas e Pará na Biomassa fitoplanctônica. Recife,Universidade Federal de Pernambuco, 92p. Dissertação de mestrado.

SILVA, A.C. 2000. Campos de Temperatura e Salinidade na Plataforma Continental do Amazonas, Durante a Descarga Mínima (Outubro de 1997) do Rio Amazonas: "Uma Análise Ambiental". Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 67p.Trabalho de Conclusão de Curso.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1972. A practical handbook of sea water analysis. Bull. Fisher. Rese. Board Canadá, Ottawa, 167: 1-311.

Tabela 1. Valores máximos, mínimos e a média, das concentrações superficiais de nitrato (µM), fosfato (µM), silicato (µM), salinidade (psu) e do oxigênio dissolvido (ml.L^{-1}) na área estudada.

	Máximo	Mínimo	Média
Nitrato (µM)	6,16	0,11	3,09
Fosfato (µM)	0,75	0,09	0,20
Silicato (µM)	12,41	0,55	6,48
Salinidade (psu)	36,74	28,10	35,75
Oxigênio dissolvido (ml.L^{-1})	6,16	3,05	4,61

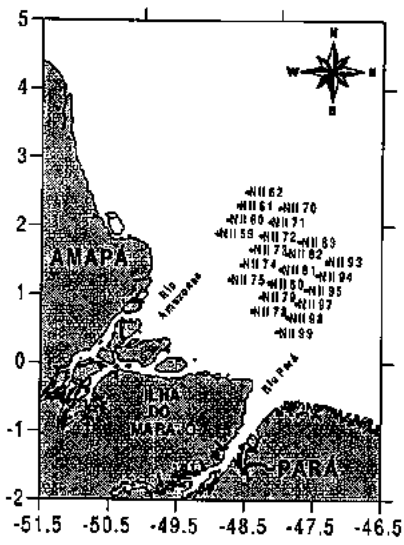


Figura 1. Mapa de localização das estações oceanográficas da área da Plataforma Continental do Amazonas (Operação Norte II/ Programa REVIZEE).

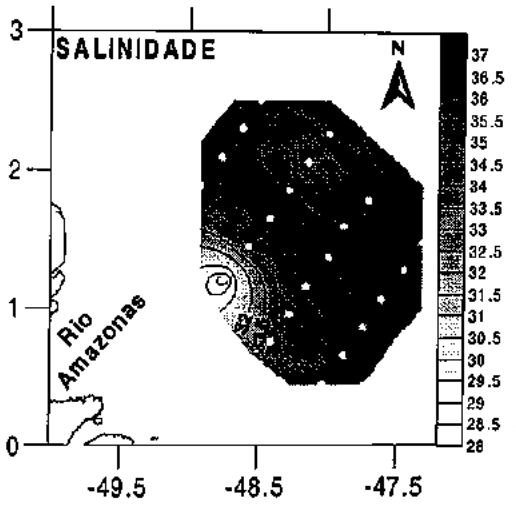


Figura 2. Distribuição superficial da salinidade, em (psu).

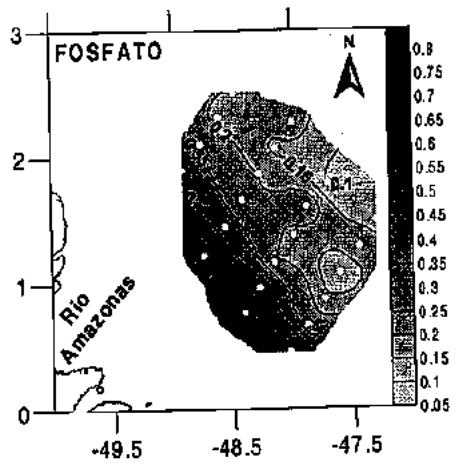


Figura 3. Distribuição superficial do fosfato (µM).

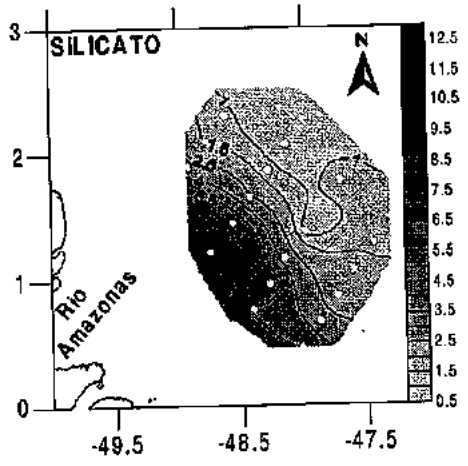


Figura 4. Distribuição superficial do silicato (µM).

FLUXOS DE ÁGUA E SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO NA COSTA LESTE BRASILEIRA

Souza, W.F.L.[1]; Knoppers, B.[1] & Barbiére, E.B.[1]
[1]Departamento de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ. geowfls@vm.uff.br

ABSTRACT

Anthropogenic activities in drainage basins can introduce an outstanding modification in the water and sediment fluxes, altering the pulsation, magnitude, and the nature of fluxes to the coastal zone. In the East Brazilian Coast national databanks were used to estimate water and sediment fluxes and yields, revealing low fluxes and yields and the North – South climatic shift as a major driver of differences between the 30 analyzed rivers. Human induced modifications in the watersheds can be responsible by magnifications and/or attenuations in the water and sediment yields

INTRODUÇÃO

Diversas atividades antropogênicas nas bacias de drenagem e nos rios alteram a pulsação, magnitude, e a natureza do aporte de água e material transportado aos estuários (Hopkinson & Vallino,1995). O desmatamento, a agricultura, e a agropecuária, aumentam o escoamento superficial. Outras atividades que infringem grande impacto, são obras de drenagem e barragens (Halim,1991). A canalização e dragagem de rios aumentam a amplitude e o aporte de água, sedimentos, e nutrientes. Ao contrário, barragens retêm e transformam o material, e modificam a pulsação natural do fluxo de água e material associado, alterando a capacidade de transporte dos mesmos e podendo ainda provocar erosão à jusante. Os rios Nilo e Ganges são exemplos clássicos, com grande perda de recursos pesqueiros, decaimento da produtividade primária, desestabilização da costa, e intrusão de água marinha nos seus deltas, após a construção de barragens (Halim,1991). Nas décadas de 1950 e 1960 houve grande estímulo da construção de barragens, atualmente os reservatórios apresentam uma área global de aproximadamente 400.000 km², com uma expansão de ± 3.5% por ano (Milliman,1991). Embora a costa leste brasileira possuam inúmeras barragens de pequeno, médio e grande porte, seus impactos para a zona costeira necessitam de uma melhor quantificação.

COSTA LESTE BRASILEIRA

A costa leste brasileira (CLB), definida neste estudo entre a foz do rio São Francisco (10,3 °S) e o cabo de São Tomé (22 °S), abrangendo Bacia 4 (São Francisco) = $0{,}63 \times 10^6$ km², e Bacia 5 (leste) = 0.55×10^6 km², que contribuem com descargas da ordem de 3.000 e 5.000 m³/s, respectivamente. Os impactos antrópicos agem de forma diferenciada nestas regiões em função das disponibilidades hídricas levando a um elevado número de reservatórios para a produção de energia hidroelétrica e inúmeras barragens de pequeno e grande porte para o abastecimento das populações e em projetos de irrigação. A localização dos cursos analisados, num total de 32 rios, pode ser

visualizada na figura 1. Os dados primários obtidos junto a DNAEE/ANEEL/ANA, correspondem a séries históricas entre 28 e 65 anos das estações mais próximas à costa. Os dados de sedimento em suspensão por sua vez representam um banco de dados mais restrito de 14 rios com um número de amostragens entre 10 e 120. Estes dados foram tratados através de curvas de potência ajustadas sazonalmente ou em relação a vazão quando necessário, foi obtido através da geração de correlações entre o logaritmo da vazão e aquele da concentração dos sedimentos. Aos resultados obtidos foi utilizado um procedimento de correção (*smearing estimator*, não-paramétrico) (Asselman, 2000).

FLUXOS E RENDIMENTOS

Os fluxos de água e sedimentos (Figura 2 A e B) a CLB foram dominados por quatro rios (São Francisco, Jequitinhonha, Doce e Paraíba do Sul). Os fluxos podem ser considerados baixos quando comparados a outros rios de porte semelhante (Milliman & Syvitsky 1992). Uma grande variabilidade foi observada nos fluxos em função das diferentes magnitudes envolvidas quando da comparação das diferentes bacias de drenagem. No entanto, em uma tendência bastante geral, pode ser observada no gradiente Norte-Sul. Mesmo quando da normalização dos valores pela área da bacia de drenagem (rendimentos ou produção específica, Figura 2C, D) a tendência geral permanece.

As descargas de água, sedimentos e as descargas específicas de água (*runoff*, R) e de material em suspensão (PEMS) dos rios da CLB e suas relações com as características morfológicas e orográficas são apresentadas na tabela I. Estas revelam que muito embora o gradiente climático norte/sul da área de estudo não apresente correlação significativa com as descargas (Q), estas de uma forma geral, parecem responder aos diferentes regimes climáticos. Muito da dispersão observada entre a descarga e a latitude da foz parece ser explicada pelas correlações entre a vazão e morfologia das bacias (área e comprimento). A análise do *runoff* das bacias de drenagem estudadas na CLB, revela uma tendência geral a um aumento em direção ao sul conforme o gradiente climático. Os desvios podem ser justificados devido aos rios impactados pela transposição e rios de pequenas bacias do litoral úmido.

As descargas de sedimento revelam a pouca influência do regime climático sobre a produção dos mesmos. Observa-se que a maior parte dos rios analisados neste estudo poderia ser associada à correlação dos cursos de planícies costeiras apenas os rios Doce, Jequitinhonha, Paraíba do Sul e Mucuri, excluídos da correlação da tabela I, podem ser associados em sua respectiva classe (1000-3000 m). Tais resultados são compatíveis com as características de pequenos rios de planície (Milliman & Syvitski, 1992) e principalmente impactados por barragens em cascata (Vorosmarty *et al.*, 1997). Os resultados da PEMS revelam, provavelmente, que os rios da CLB estão sujeitos aos impactos antrópicos ambíguos de retenção, através das barragens, e de mobilização, através dos processos erosivos, de seus sedimentos em suspensão.

CONCLUSÕES

Os principais rios da CLB (São Francisco, Jequitinhonha, Doce e Paraíba do Sul) dominam os fluxos de água e material em suspensão, sobre um total de 30 cursos analisados. Os fluxos e rendimentos de água e sedimentos se mostraram baixos e revelam uma tendência geral de aumento no sentido Norte-Sul em função do gradiente climático. No entanto as diferentes áreas de drenagem e a configuração das bacias frente ao gradiente climático, além das ações antrópicas, são responsáveis por significativos desvios, tanto negativos quanto positivos, a esta tendência revelando os processos antagônicos dos impactos e a complexidade do estudo de bacias sujeitas a múltiplos impactos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento deste trabalho. As agências nacionais DNAEE, ANEEL, ANA e CPRM pelo fornecimento das informações hidrológicas pretéritas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSELMAN, N.E.M. 2000. Fitting and interpretation of sediment rating curves. *J. Hydrol.*, 234: 228-248.

HALIM,Y. 1991. The impact of human alterations of the hydrological cycle on ocean margins. In: MANTOURA,R.F.C.; MARTIN, J.-M. & WOLLAST,R. (eds.). *Ocean Margin Processes in Global Change*. John Wiley & Sons, p.301-328.

HOPKINSON, JR. C.S.. & VALLINO, J.J. 1995. The relationships among man's activities in watersheds and estuaries: a model of runoff effects on patterns of estuarine community metabolism. *Estuaries*, 18:598-621.

MILLIMAN, J.D. & SYVITSKY, J.P.M. 1992. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. *J. Geol.*, 100:525-544.

MILLIMAN, J.D. 1991. Flux and fate of fluvial sediment and water in coastal seas. In: MANTOURA, R.F.C.; MARTIN, J.-M. & WOLLAST, R. (eds.). *Ocean Margin Processes in Global Change. John Wiley & Sons*, p.60-90.

MULDER, T. & SYVITSKY, J.P.M. 1996. Climatic and morphologic relationships of rivers. Implications of sea level fluctuations on river loads. *J. Geol.*, 104:509-523.

VOROSMARTY, C.J.; SHARMA, K.P.; FEKETE, B.M & LOUGH, J.A. 1997. The storage and aging of continental runoff in large reservoir systems of the world. *Ambio*, 26(4): 210-219.

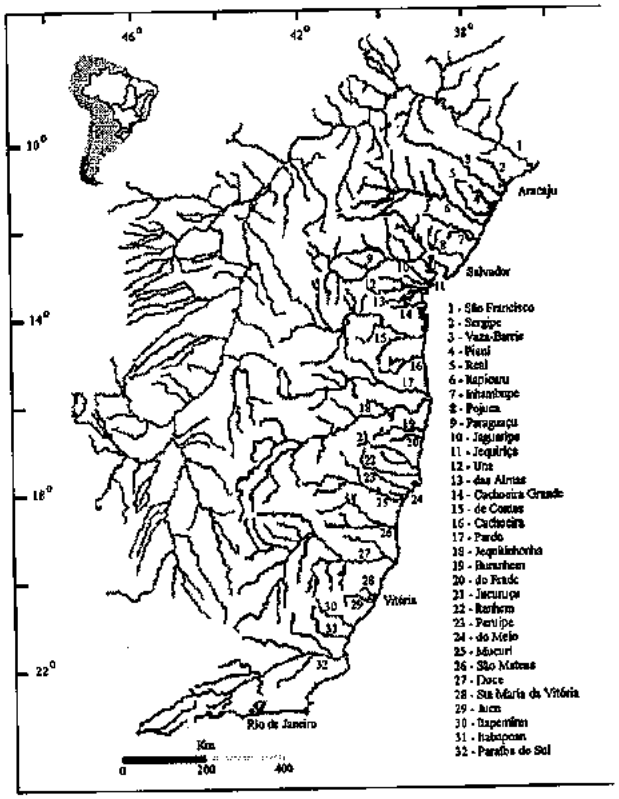


Figura 1. Localização da área de estudo.

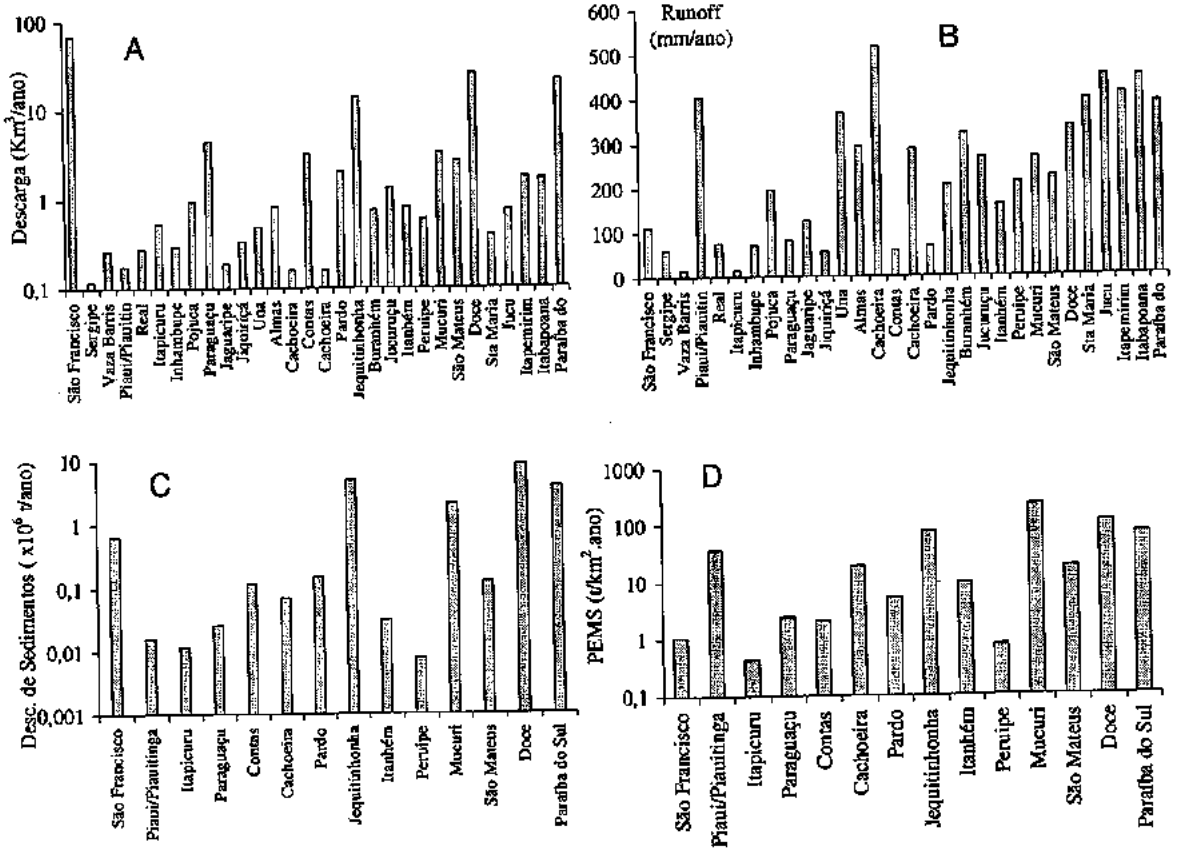


Figura 2. Descarga de água (A), runoff (B), descarga de sedimentos (C) e produção específica de material em suspensão (D; PEMS) dos rios da costa leste brasileira.

Tabela 1. Equações e correlações (r^2) para descargas e descarga específicas versus às características morfológicas e orográficas das bacias estudadas.

Tabela I - Equações e correlações (r^2) para descargas e descarga específicas versus às características morfológicas e orográficas das bacias estudadas.

	$Q = aX^b$				$R = cX^d$				$Q_s = eX^f$				PEMS = gX^h			
	a	B	r^2	N	C	d	r^2	N	e	f	r^2	N	g	h	r^2	N
Latitude (°S)	0,00	-8,09	0,18	30	0,13	2,64	*0,75*	27	0,00	5,31	0,34	14	0,00	3,28	0,21	14
Área da Bacia ($x10^6$ km²)	100	0,78	*0,91*	30	64	-0,24	0,27	30	0,87	0,63	*0,94*	10	0,49	-0,55	*0,72*	10
Comprimento (Km)	0,01	1,48	*0,95*	30	1230	-0,31	0,14	30	0,00	1,81	*0,53*	13	0,63	0,69	0,11	13
Altura da nascente (m)	0,00	3,70	0,41	29	37	0,27	0,05	30	0,00	1,05	0,11	14	1,94	0,45	0,03	14
Altura máxima (m)	0,00	1,27	0,14	30	23	0,32	0,14	30	0,00	4,82	*0,81*	14	0,06	0,88	0,06	14

Observações: Q = descarga de água (Km³/ano); R = runoff (mm/ano); Qs = Descarga de sedimentos (x 10^6 t/ano); PEMS = produção específica de material em suspensão (t/km².ano) e X = características da bacia.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE ITAIPU, NITERÓI (RJ)

Lavenère-Wanderley, A.A.[1], Baptista Neto, J.A.[2], Silva, M.A.M.[3]

[1]Universidade Estadual de Santa Cruz. Ilhéus-BA. amelia@uesc.br; [2]Universidade do Estado do Rio de Janeiro. jneto@igeo.uff.br; [3]Universidade Federal Fluminense. augusta@igeo.uff.br

ABSTRACT

The Itaipu Lagoon, located in Niterói, central coastline of Rio de Janeiro State, has been deeply affected by urbanization mainly during the 70's and 80's. Bottom sediments are a mixture of two main grain size populations: a sandy fraction from the coastal area and a muddy fraction from the drainage system. The lagoonal hydrodynamic concentrates the sands along the main channel and on the flood tidal delta, where the sediment is better sorted. The mud fraction covers the calmer interior of the lagoon. The sediments present high values of organic matter, varying from 0,06% close to the tidal inlet up to 17,38% in the lagoon interior. The concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb and Ni in the sediment are in agreement with the regional background and indicate that this area has been little contaminated by heavy metal pollutants. However, slightly higher concentrations of Zn, Cu and Cr than previously published point out to considerable sewage discharge and nautical activities in the lagoon.

INTRODUÇÃO

A Lagoa de Itaipu é um corpo d'água costeiro semi-fechado, de forma circular, com cerca de 1,5 km² de espelho d'água. Está localizada no litoral setentrional do município de Niterói, estado do Rio de Janeiro, entre as latitudes 22° 57' S e 22° 59' S e as longitudes 43° 01' W e 43° 03' W, sendo a primeira de uma série de lagunas costeiras que se distribuem ao longo do litoral em direção norte. A lagoa constitui parte do sistema lagunar Piratininga - Itaipu, composto por estas duas lagunas interligadas por um canal aberto artificialmente na década de 40, denominado canal de Camboatá.

A Lagoa de Itaipu possui um canal de maré que permite uma comunicação com o oceano de caráter restrito, constituindo-se em uma laguna costeira classificada segundo Kjerfve (1986) como do tipo *Choked*. O aporte fluvial não é expressivo, a bacia de drenagem relativa à Lagoa de Itaipu apresenta apenas um rio de maior porte, o rio João Mendes, que drena uma área de 14,6km² e cuja razão média é de cerca de 0,10m³/s (Meneses Silva, 1981); os demais cursos contribuintes são o canal de Camboatá e o valão de Itacoatiara.

Objetivando a caracterização geoquímica da Lagoa de Itaipu, foram analisadas 20 amostras de sedimento superficial de fundo, coletadas ao longo de 6 perfis aproximadamente paralelos no corpo lagunar; e 6 amostras provenientes das áreas-fonte de sedimentos e da bacia de drenagem da Lagoa de Itaipu, sendo três amostras no baixo e no médio curso do rio João Mendes, uma amostra na margem do canal de Camboatá, uma amostra na desembocadura do valão de Itacoatiara na Lagoa de Itaipu, e uma amostra no

Morro do Telégrafo. As concentrações dos elementos Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb e Ni no sedimento foram determinadas através espectrofotometria de absorção e emissão atômica, em aparelho Perkin Elmer, modelo AAS 3100, seguindo metodologia descrita por Bernas (1968), realizada no laboratório de Análises Químicas da Escola de Geociências da Queen's University of Belfast, na Irlanda do Norte.

A Lagoa de Itaipu está localizada numa região onde a atividade econômica principal se restringe à extração mineral (saibro), à pesca artesanal e ao lazer (incluindo atividades náuticas/marina), sendo a atuação da industria, incipiente. Desta forma, os principais aportes de metais para o ambiente são: a lixiviação do solo; o despejo de esgoto doméstico; a precipitação atmosférica, que carreia material, não apenas local, como também proveniente da região do grande Rio, mais industrializada; e as atividades náuticas, que podem determinar o despejo de óleos combustíveis e derivados, resíduos de tintas náuticas etc., impregnados de metais, diretamente no interior da laguna.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A análise dos metais pesados presentes no sedimento de fundo da Lagoa de Itaipu indica um ambiente de características naturais, onde a desagregação das rochas da bacia de drenagem ainda é a principal fonte de metais para a laguna. No entanto, teores elevados destes elementos junto ao canal de maré e ao canal de Camboatá e nas amostras provenientes do rio João Mendes já demonstram a influência antrópica como fonte de poluição para a área.

Elementos como o zinco (Zn) e o cobre (Cu) podem estar associados aos despejos de esgotos *in natura* que ocorrem na laguna e na sua rede de drenagem, e elementos, como o cromo (Cr), já mostram indícios da influência da atividade náutica na concentração de metais no sedimento da laguna.

A análise comparativa dos teores de Zn, Cu e Pb apresentados neste trabalho com os teores destes elementos encontrados na Lagoa de Itaipu em levantamentos anteriores (Meneses Silva, 1981; Greenwood, 1981) indica o enriquecimento destes elementos nos sedimentos lagunares (Tabela 1). Apesar de pequenas variações, os valores obtidos neste trabalho apresentaram-se com a mesma ordem de grandeza dos verificados anteriormente, desta forma pode-se concluir que a pressão antrópica ainda não se manifesta em termos de poluição por metais pesados.

No entanto, já é significativo o aumento dos teores destes metais no sedimento fluvial, coletado no rio João Mendes, o que indica um aumento na contribuição do esgoto doméstico, principal fonte destes elementos para o ambiente, na área em questão. A comparação com dados de outros ambientes costeiros indica que a região encontra-se num processo de concentração de metais decorrente do aumento do aporte de descargas poluídas, entretanto ainda não apresentando estado crítico.

O elemento que chama a atenção é o cromo, que apresentou teores mais elevados que os obtidos para a enseada de Jurujuba (Baptista Neto, 1993). Este fato pode estar relacionado às características do solo na região, que apresentou teor superior ao verificado para o corpo lagunar (300ppm). Uma outra atividade que pode estar relacionada à concentração de cromo é a naval. Segundo Bellinger & Benham (1978) o cromo é encontrado na tinta das embarcações.

A geoquímica de metais pesados em sedimentos das lagoas de Itaipu e Piratininga, apresentada por Knoppers *et al.* (1989), baseada em dados de Dexheimer (1981) e Meneses Silva (1981), permitiu concluir que apesar da proximidade com uma região fortemente industrializada, esta área não se apresentou contaminada. Esta constatação é ainda confirmada pelo presente trabalho, quando se verificam teores de metais pesados ainda em níveis considerados condizentes com a contribuição natural. Esta conclusão se torna evidente quando os mesmos dados são comparados com os teores obtidos para a Lagoa Rodrigo de Freitas, incrustada na cidade do Rio de Janeiro e intensamente impactada pelo aporte de esgoto urbano, que apresenta teores extremamente elevados de metais pesados em sedimento (Koblitz *et al.* , 1998).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BAPTISTA NETO,J.A.,1993, Sedimentologia E Geomorfologia Da Enseada De Jurujuba (Baía De Guanabara) – Niterói/RJ. Tese de Mestrado. Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha. Laboratório de Geologia Marinha – UFF. 131p.

BAPTISTA NETO,J.A.,1996, Sedimentological Evidence For Human Impact On A Nearshore Sedimentary Environment: Jurujuba Sound, Rio De Janeiro State, Brazil. Tese de Doutorado. The Queen's University Of Belfast, Irlanda do Norte/Reino Unido. 321p.

BELLINGER,E.G., Benham,B.R.,1978, The Levels of Metals in Dockyard Sediments with Particular Reference to the Contributions from Ship-Bottom Paints. Environmental Pollution, 15. Pp. 71-81.

BERNAS,B.,1968, A New Method For Decomposition And Comprehensive Analysis Of Silicates By Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Chemistry, 40. Pp.1682-1686.

DEXHEIMER,V.,1981, Distribuição Geoquímica dos Metais Zn, Cu, e Pb na Bacia do Rio Jacaré - Piratininga, Município de Niterói, RJ. Tese de Mestrado. Instituto de Química - Programa de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense - UFF.101p.

GREENWOOD,R.,1981, Distribuição De Metais Pesados (Cobre, Zinco e Chumbo) Em Áreas Rurais Do Grande Rio De Janeiro. Revista Brasileira de Geociências. V.11 Pp. 98-103.

KJERFVE,B.,1986, Comparative Oceanography Of Coastal Lagoons. In: D.A. Wolf (ed.), Estuarine Variability. Academic Press. Pp. 63-81.

KOBLITZ,J.L., ANDREATA,J.V., TINOCO,C.M., MELLO,V.N. DE, MAYER,C.S., DAVID,S., 1998, Análise Dos Metais Pesados, Granulometria E Matéria Orgânica Dos Sedimentos Recentes Da Lagoa Rodrigo De Freitas, Rio De Janeiro. VII Colacmar – Congresso Latino-Americano Sobre Ciências Do Mar. Pp.50-52.

KNOPPERS,B.A., BARROSO,L.V., RAMALHO,N.M., DUARTE,C.A., CARNEIRO,M.E.R., SILVA,L.F.F., KJERFVE,B., KIRSTEIN,K.O.,1989, Diagnóstico Ambiental Do Sistema Lagunar De Piratininga-Itaipu, Niterói, RJ. Boletim da Fundação Brasileira para a Conservação da Natureza - FBCN Volume 25 (no prelo).

MENESES SILVA,M. 1981, Chumbo, Cobre e Zinco Na Região de Itaipu, Niterói – Rio De Janeiro. Tese de Mestrado, Programa de Geoquímica, UFF. 116p.

Tabela 1: Comparação entre as concentrações de alguns elementos traço em sedimentos de ambientes costeiros e rochas.

Áreas	Fonte	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
Lagoa de Itaipu	Presente trabalho, 1996	11000-35250	102-190	32,5-85	12,5-35	5-30	0-35	117,5-227,5
Lagoa de Itaipu (média)	Presente trabalho, 1996							
Rio João Mendes (média)	Presente trabalho, 1996	16000	153,3	77,5	40,0	24,2	0,0	151,7
Canal de Camboatá	Presente trabalho, 1996	21250	47,5	70,0	25,0	35,0	0,0	197,5
Valão de Itacoatiara	Presente trabalho, 1996	5250	32,5	27,5	12,5	0,0	7,5	100,0
Morro do Telégrafo (amostra de solo-horizonte "B")	Presente trabalho, 1996	63500	1500,0	150,0	20,0	25,0	25,0	300,0
Região de Itaipu: (médias)								
a) Rochas da Região	Meneses Silva, 1981	-	-	71,0	10,0	15,0	-	-
b) Solos (Morro do Telégrafo)	Meneses Silva, 1981	-	-	15,5	7,5	61,5	-	-
c) Sedimentos Fluviais (Rio João Mendes)	Meneses Silva, 1981	-	-	11,0	9,0	18,0	-	-
d) Canal de Camboatá	Meneses Silva, 1981			46,3	21,3	26,3		
e) Valão de Itacoatiara	Meneses Silva, 1981			61,8	31,5	39,0		
f) Sedimentos Lacustres (Lagoa de Itaipu)	Meneses Silva, 1981	-	-				-	-
Região de Itaipu: (médias)								
a) Rochas	Greenwood, 1981	-	-	60,0	21,0	18,0	-	-
b) Solos	Greenwood, 1981	-	-	50,0	14,0	30,0	-	-
c) Sedimentos Fluviais (Rio João Mendes)	Greenwood, 1981	-	-	14,0	18,0	17,0	-	-
d) Sedimentos Lacustres (Lagoa de Itaipu)	Greenwood, 1981	-	-				-	-
Região de Piratininga: (médias)								
a) Rochas	Greenwood, 1981	1,6*	-	40,0	16,0	18,0	-	-
b) Solos	Greenwood, 1981	1,5*	-	16,0	12,0	29,0	-	-
c) Sedimentos Fluviais (Rio Jacaré)	Greenwood, 1981	1,4*	-	26,0	17,0	28,0	-	-
d) Sedimentos da Lagoa de Piratininga	Greenwood, 1981	1,6*	-	50,0	20,0	46,0	-	-
Região de Piratininga: (médias)								
a) Rochas	Dexheimer, 1981	-	-	23,0	8,0	15,5	-	-
b) Solos	Dexheimer, 1981	-	-	35,0	1,5	28,0	-	-
c) Sedimentos Fluviais (Rio Jacaré)	Dexheimer, 1981	-	-	36,0	4,0	27,0	-	-
d) Sedimentos Lacustres (Lagoa de Piratininga)	Dexheimer, 1981	-	-	28,0	11,0	47,0	-	-
Enseada de Jurujuba (Niterói - RJ)	Baptista Neto, 1993	850-52500	15-350	15-360	5-135	5-125	15-125	5-155
a) Sedimentos lamosos: (média)	Baptista Neto, 1993	36679	188,0	214,0	48,0	90,0	76,0	116,0
Média das Rochas da Área (Gnaisse Facoidal)	Sanches (comunicação pessoal)	22653	354	54,0	28,0	30,0	78,0 --	15,0
Lagoa Rodrigo de Freitas (Rio de Janeiro - RJ)	Koblitz et al., 1997	22,1*	147,2	190,6	43,0	84,0	7,5	26,4

* valores em %

Outras Lagunas Costeiras

Rio João Mendes

O ESTUÁRIO COMO "TRAP" DE METAIS: BALANÇO DA BAÍA DE SEPETIBA (RJ)

Maddock, J.E.L.[1]; Rees, J.G.[2]; Breward, N.[2]

[1]Depto. Geoquímica (UFF). Niterói-RJ. geojelm@geoq.uff.br; [2]B.G.S.,Keyworth, Nottingham, U.K. jgre,nbr@wpo.nerc.ac.uk

ABSTRACT

A survey of contamination of water and sediments of Sepetiba Bay, Rio de Janeiro State, Brazil, with zinc and cadmium indicated that almost all of the estimated 49,000 tons Zn and 910 tons Cd emitted during the last 35 years by a hydrometalurgy plant on its north shore has been retain in the sediments of the bay. However, re-suspension and sediment transport have dispersed the metals over a wide area in the bay. This estuarine system is shown to be a very efficient trap for the metals, demonstrating, in a short time, the behaviour which has lead to the formation of estuarine generated ore deposits over geological time spans.

INTRODUÇÃO

História da contaminação da baía de sepetiba com metais

A baía de Sepetiba é uma lagoa costeira semifechada, área de aproximadamente 450km², separada, ao lado sul, do Oceano Atlântico, por uma restinga. Recebe água doce de pequenos rios que drenam a bacia adjacente no continente, e aproximadamente 170m³/s de água transposta, desde 1953, do Rio Paraíba do Sul, para fins de geração de energia hidrelétrica. Sua água é salobre até salina e portanto, a Baía tem características estuarinas. Durante os últimos 38 anos, recebeu contaminação com os metais cádmio e zinco, oriundos de uma hidrometalúrgica, atualmente desativada. A forma de introdução destes metais ao sistema estuarina é incomum, os metais foram lançados dissolvidos, diretamente em micro lagoa de água salobre, ligado à Baia, o Saco do Engenho. A Baía continua recebendo metais desta forma, de escoamento de águas pluviais da pilha de rejeitos que permaneceu depois da desativação. Alem de contaminação com metais, a Baía sofre assoreamento, na sua margem norte, por sedimentos trazidos pelas águas transpostas, e por lodo oriundo de lançamento de esgoto doméstico.

LEVANTAMENTO DA CONTAMINAÇÃO DA BAÍA DE SEPETIBA COM OS METAIS

Águas e sedimentos do fundo foram amostrados em 43 pontos, distribuídos na Baía (Figura 1). Toda a amostragem foi realizada em duas semanas em julho/agosto, durante o qual período não houve entradas de frentes frias que perturbariam o padrão dominante de circulação das águas (Rees *et al.*, 1998)). As águas foram filtradas, com membranas de celulose de poro diâmetro 0,45mm, na hora de amostragem, para separar sedimentos em suspensão (SS). Testemunhos de até 140cm de comprimento, foram obtidos dos sedimentos em 29 dos 43 pontos, e amostras de sedimentos superficiais obtidos com busca-fundo tirados dos pontos restantes. Os testemunhos foram seccionados para estudar as distribuições verticais dos metais. Amostras acidificadas de águas filtradas foram analisadas por voltametria de re-dissolução anódica (ASV) e SSs por ICP-MS, após digestão total em HNO_3/HF. Amostras de sedimentos foram secas a 60°C, peneiradas, e a fração -150mm (quase a totalidade, na maioria dos casos) digerida em HNO_3 a quente, para subseqüente análise por ICP ou ICP-MS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como era de esperar, as maiores concentrações de metais dissolvidos foram encontradas nas águas perto da fonte, e a leste desta, na direção da corrente dominante de circulação. A maior concentração encontrada de zinco na água (dissolvido + em SSs) foi de 65mg/l, comparada com $[Zn]_{mediana}$ = 4,5mg/l para as águas da Baía, e de Cd foi de 0,34mg/l, comparada com concentrações não detectáveis ([Cd]<0,02mg/l) na maioria das amostras. As concentrações de zinco nas amostras do encontro da Baía com o oceano (24, 33, 34, 35 e 36) foram quase uniformes, com $[Zn]_{média}$ = 3,2mg/l, e cádmio foi detectado, [Cd] = 0,02mg/l, em apenas 2 das 5 amostras. A despeito da introdução dos metais na Baía na forma dissolvida, a sua remoção por absorção e deposição deverá ser tão rápido que as águas não contenham concentrações dissolvidas anormais.

Concentrações máximas de Zn e Cd encontradas nos sedimentos foram, respectivamente, de 9600mg/kg e 48mg/kg. Os sedimentos dos pontos na boca da Baía apresentaram concentrações de zinco de 5 a 15mg/kg e cádmio não foi detectado nestes sedimentos (l.d. [Cd]=0,1mg/kg). Estes números, juntos com os valores para concentrações nas águas, indicam que muito pouco Zn e Cd é exportado da Baía.

Muitos testemunhos mostraram decréscimos abruptos de concentrações dos metais em determinadas profundidades, por ex. figura 2. Estas profundidades correspondiam à idade dos sedimentos correspondente ao início de operação da usina hidrometalúrgica ou, possivelmente, os limites inferiores de dispersão por bioturbação, dos metais oriundos da hidrometalúrgica.

Quantidades foram estimadas, dos metais nestas partes superiores dos testemunhos, em excesso daquelas calculadas do valor "background", estimado das concentrações encontradas nas partes inferiores dos testemunhos. Isto é, as quantidades oriundas da contaminação pela metalúrgica foram estimadas. Figura 3 mostra a densidade de massa por área desta contaminação com Zn. A dispersão do Cd na Baía foi um pouco menor.

Estima-se a contaminação total dos sedimentos em 110.000t de Zn e 670t de Cd. Extrapolação dos dados de prováveis perdas (emissões), estimados pela empresa proprietária da hidrometalúrgica, publicados por Barcellos *et al.* (1991), resulta em estimativas de 64,000 tons Zn and 1330 tons Cd. Portanto, as quantidades em excesso dos metais encontradas representam 170% e 50%, respectivamente, destas estimativas. Barcellos & Lacerda (1994) atribuiram 30% do Zn entrando na Baía a esgoto, lixiviado de aterro sanitário, atividades portuárias e efluente de fabrica de papel. É provável que uma parte do Cd perdido, de acordo com as contas da empresa, permaneça nas pilhas de rejeito.

Cálculos baseados nas concentrações encontradas nas águas da boca da Baía, a concentração de Zn em água oceânica (4-5mg/l, Riley e Chester (1979)), e o intercâmbio de água com o oceano devido à maré (prisma da maré semi-diurna média = $320x10^6m^3$) resultam em estimativas da exportação desprezível de Zn (concentração na água da parte externa da Baía é praticamente igual à da água oceânica) e de menos de 3,7t Cd/ano. Se foram presumidas condições limites, pouco realistas, da Baía receber nenhum Cd no futuro, e a taxa de exportação de Cd se manter a este valor limite máximo, até o esgotamento de todo o estoque de Cd atualmente nos sedimentos, este esgotamento ocorreria após 200 anos.

Conclui-se que este sistema estuarino é um "trap" muito eficiente que retém quase todo o Zn e Cd oriundo da poluição.

Os autores agradecem a grande ajuda da FEEMA, Fundação Estadual de Estudos do Meio Ambiente (do Rio do Janeiro), em providenciar embarcação que tornou viável a amostragem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARCELLOS, C.; REZENDE, C.E. & PFEIFFER, W.C. 1991. Zn and Cd production and pollution in a Brazilian Coastal Region. *Marine Poll. Bull.*, 22: 558-561.

BARCELLOS, C. & LACERDA, L.D. 1994. Cadmium and zinc source assessment in the sepetiba Bay and region basin. *Env. Monit. & Assess.*, 29: 183-199.

REES, J.G.; BREWARD, N.; MADDOCK, J.E.L.; FERGUSON, A.J. & WILLIAMS, T.M. 1998. *Assessment of contamination by metals and selected organic compounds in coastal sediments and waters of Sepetiba Bay, Rio de Janeiro State, Brazil.* Keyworth, Notts., UK.,Tech. Rep. WC/98/30 BGS, 93p.

RILEY, J.P. & CHESTER, R. 1979. *An introduction to marine chemistry.* Academic Press.

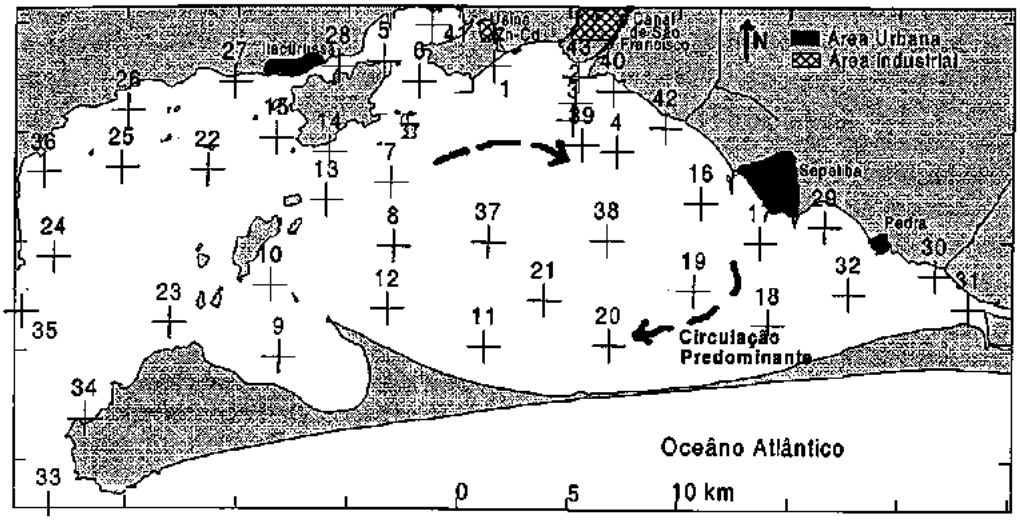


Figura 1. Baía de Sepetiba, mostrando pontos de amostragens.

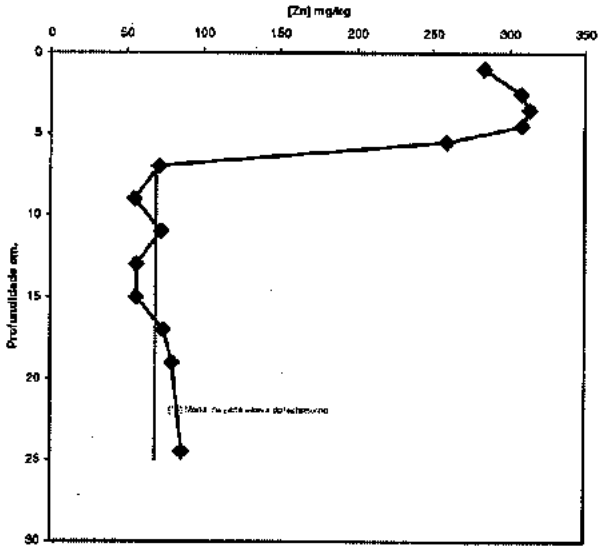


Figura 2. Exemplo de perfil da [Zn] no sedimento.

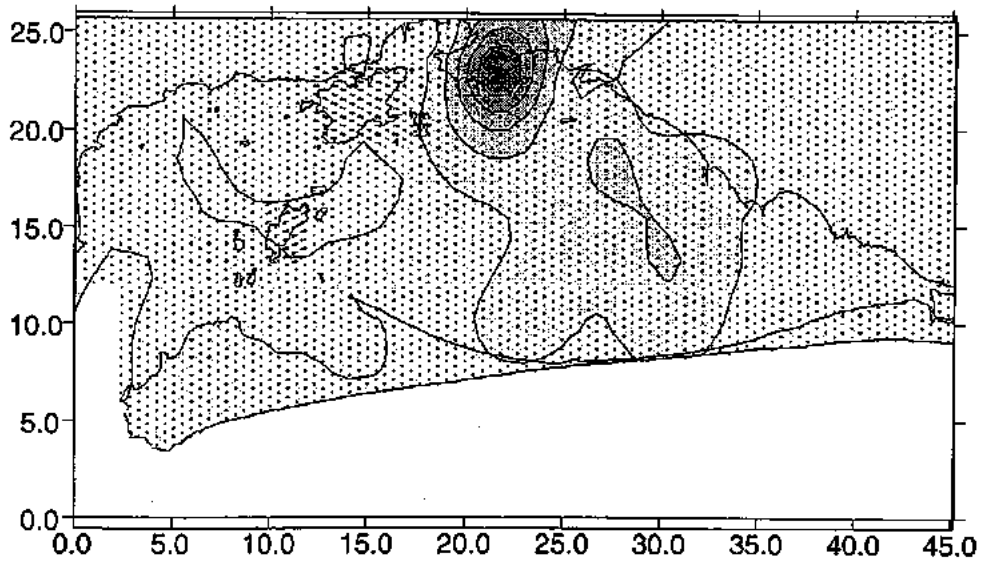


Figura 3. Distribuição de Zinco (massa/área) nos Sedimentos.
Isonívels de [Zn] por área, de 0 a 2kg $Zn.m^{-2}$, em intervalos 400g $Zn.m^{-2}$

GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ECOSSISTEMA MANGUEZAL - DUQUE DE CAXIAS (RJ)

Ramos, D.G.B.[1]; Polivanov, H.[1]; Mendonça Filho, J.G.[1] & Rezende, A.S.[2]

[1]DEGEO/IGEO/UFRJ. Cidade Universitária, Ilha do Fundão-RJ. denize@geologia.ufrj.br, helena@acd.ufrj.br,; graciano@geologia.ufrj.br,; [2]IA/DG/UFRRJ. rezende.aline@bol.com.br

ABSTRACT

In the current days, companies interact, working together and/or voluntarily to follow the environmental legislation demands, adopting a unified politics of maintainable administration and integrated, providing ecological, economical and social improvements. This concern is originating from of the Calendar 21, document that include since very restricted environmental themes until social subjects that culminated with the Conference of Rio de Janeiro, in 1992. This work was accomplished in Campos Elíseos, municipal district of Duque de Caxias (RJ), in the ecosystem growth of mangroves that is represented by saline hidromorphic soils, plastic, classified as Gley with strong influence of the level water, in a reducer environment (Ramos, 2001). The growths of mangroves represent one of the most productive ecosystems of the planet, being considered natural nurseries for continental and sea species. Besides, they act as purifiers of no treated waters, absorbing great amount of nutrients and heavy metals, working as natural filters.

INTRODUÇÃO

Hoje, empresas interagem, trabalhando em conjunto e/ou voluntariamente para cumprir a legislação ambiental, adotando uma política unificada de gestão sustentável e integrada, combinando ganhos ecológicos, econômicos e sociais. Esta preocupação é oriunda da Agenda 21, documento que cobre desde temáticas muito restritas ao campo do meio ambiente até questões sociais, que culminou com a Conferência do Rio de Janeiro, em 1992. A presente pesquisa foi realizada no Ecopolo de Campos Elíseos, município de Duque de Caxias (RJ), no ecossistema manguezal, que apresenta um solo hidromórfico salino, com comportamento físico plástico, pedologicamente classificado como Gleissolo com forte influência do lençol freático, em um ambiente caracterizado como redutor devido à saturação por água (Ramos, 2001). Os manguezais representam um dos mais produtivos ecossistemas do planeta, sendo considerados berçários naturais para espécies continentais e marinhas, além disso, agem como purificadores de águas não tratadas, retendo grande quantidade de nutrientes e metais pesados, funcionando como filtros naturais.

OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo investigar o comportamento e a evolução temporal dos metais cromo (Cr), cobre (Cu) e zinco (Zn), determinados em área de manguezal, através da comparação de análises químicas já existentes do ano de 1992, com análises realizadas em junho de 2003.

METODOLOGIA E RESULTADOS

As amostras de solo para a caracterização de julho de 2003 foram coletadas através do amostrador shelby totalizando 15 (quinze) amostras. Foram retiradas nas profundidades: 0-1, 1-2 e 2-3 metros, através de 5 (cinco) sondagens, dispostas de modo a representar a área investigada. As amostras retiradas através da técnica mencionada, foram acondicionadas em sacos plásticos e postas em refrigeração, para posteriores análises químicas e mineralógicas. As análises químicas foram realizadas segundo normas da EPA SW-846 e determinaram-se os metais cromo, cobre e zinco. A análise mineralógica foi realizada por difração de Raios-X e o procedimento de preparo dessas amostras, seguiu a técnica preconizada por Jackson (1974). A análise físico-química compreendeu na determinação do pH em água 1N (Embrapa, 1997). Os resultados podem ser vistos nas tabelas 1, 2 e 3 respectivamente:

CONCLUSÕES

Analisando a tabela 4, o Cr apresentou um decréscimo do seu percentual ao longo do tempo estudado de 47,7% nas sondagens F02, F03 e F05; e um acréscimo de 65,4% de Cr nas sondagens F07 e F08. Para o Cu um decréscimo de 98,6% e para o Zn um acréscimo de 30,9% na sondagem F08 e um decréscimo de 76,6%, nas demais sondagens. Quanto às análises mineralógicas o principal argilomineral encontrado foi a esmectita, filossilicato com estrutura do tipo 2:1, que apresenta alta capacidade de troca catiônica (CTC), já que apresenta elevada deficiência de carga; além de illita, filossilicato 2:1, estruturalmente análoga as esmectitas, com a diferença de que existe substancialmente uma substituição maior de Si^{+4} por Al^{+3}, que dá uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é o K^{+1}, como resultado, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não expandem. Na caulinita, filossilicato 1:1, praticamente não existe substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, a qual é eletricamente neutra. Os valores de pH variaram pouco nas diferentes épocas analisadas.

Para o Cr: observando-se as normas da CETESB (2001), todas as amostras em 1992; apresentam-se acima do valor de referência (40 mg/kg). O mesmo ocorrendo nas análises de 2003, porém todos os valores; tanto em 1992, quanto em 2003; encontram-se bem abaixo dos propostos para intervenção residencial e industrial,

respectivamente: 700 e 1.000 mg/kg. Segundo a norma holandesa (apud Kolesnikovas *et al.*, 2000) estes valores também se encontram bem abaixo dos valores limites (240 e 380 mg/kg). Observa-se uma redução de 16,7% na sondagem F02; 38,3% em F03 e 88,0% em F05. Nas sondagens F07 e F08, observa-se um acréscimo de, respectivamente, 33,3% e 97,5%, porém os valores encontram-se abaixo do limite considerado para contaminação. Para o Cu: segundo a CETESB, todos as amostras de 1992, apresentam valores para intervenção tanto residencial, quanto industrial (500 e 700 mg/kg); o mesmo se aplica à norma holandesa. Existe uma necessidade de intervenção, devido os valores serem superiores a 190 mg/kg. Em 2003, observa-se uma acentuada redução nos valores de concentração de Cu no solo, estando as amostras dentro dos índices de referência da CETESB (35 mg/kg) e da norma holandesa (36 mg/kg). Houve redução de 97,2% na sondagem F02; 98,0% em F03; 99,7% em F05; 99,8% em F07 e 98,2% em F08. Para o Zn: segundo a CETESB, todas as amostras de 1992, apresentam valores superiores ao valor de referência (60 mg/kg), porém, estes valores são inferiores aos valores para intervenção: tanto residencial, quanto industrial (1.000 mg/kg e 1.500 mg/kg). Para a norma holandesa, há necessidade de maiores informações para avaliação (430 mg/kg). Em 2003, todas as amostras encontram-se abaixo do valor de referência, o mesmo ocorrendo para a norma holandesa. Descreve-se então, uma redução de 69,8% na sondagem F02; 79,9% em F03; 86,6% em F05, 69,9% em F07 e um aumento de 30,9% em F08. Estes resultados indicam não haver problemas de contaminação por estes elementos na área. Desta forma pode-se concluir que em onze anos, houve uma significativa redução nas taxas de concentração dos metais no solo. Esta redução pode ter ocorrido devido à lixiviação dos mesmos, em função da área encontrar-se periodicamente alagada e o fluxo hidrogeológico ser em direção à Baía da Guanabara (Braga, 2000) podendo ocorrer conjuntamente um processo de atenuação natural pela função depuradora do ecossistema manguezal associada às características geoquímicas da área estudada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, C.E. 2000. *Diagnóstico das condições hidrogeológicas da área industrial ativa da Petroflex S/A.* Rio de Janeiro, UFRJ/Departamento de Geologia, 80p. Monografia de graduação.

CETESB-Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. 2001. *Estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.* São Paulo, Diário Oficial do Estado de São Paulo, 26/11/2001.

EMBRAPA-Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997. *Manual de métodos de análise de solo.* 2.ed. Rev. Atual. Rio de Janeiro, SNLCS, 212p.

KOLESNIKOVAS, C.; OLIVEIRA, E. & CORSEUIL, H. 2000. *Curso de contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos.* Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Petróleo.

JACKSON, M. L. 1974. *Soil chemical analysis: advanced course.* Madison, University of Wisconsin, 895 p.

RAMOS, D.G.B. 2001. *Caracterização Pedológica, químico-mineralógica e física dos solos da área da Petroflex Ind. & Com. SA.* Rio de Janeiro, UFRJ/Departamento de Geologia, 79p. Monografia de graduação.

Tabela 1. Resultados das análises químicas, dos elementos Cr, Cu e Zn nas amostras de solo, nos anos de 1992 e 2003.

	1992			2003		
Elementos Sondagens	Cromo (Cr) (mg/kg)	Cobre (Cu) (mg/kg)	Zinco (Zn) (mg/kg)	Cromo (Cr) (mg/kg)	Cobre (Cu) (mg/kg)	Zinco (Zn) (mg/kg)
F02	60,0	985,0	263,0	50,0	27,7	79,3
F03	109,0	5.786,0	464,0	67,3	113,3	93,4
F05	50,0	7.046,0	532,0	60,0	18,3	71,3
F07	46,0	1.769,0	281,0	61,3	34,0	84,7
F08	28,0	3.745,0	86,0	55,3	66,7	112,6

Tabela 2. Resultados dos índices de pH nas amostras de solo nos anos de 1992 e 2003.

	pH	
Sondagens	*1992*	*2003*
F02	7,6	7,8
F03	7,5	7,8
F05	7,5	7,8
F07	8,4	7,7
F08	7,8	7,6

Tabela 3. Resultado da mineralogia encontrada nas amostras de solo retiradas em 2003.

Sondagens	*Mineralogia*
F02	Illita Caulinita Esmectita
F03	Illita Caulinita Esmectita
F05	Illita Caulinita Esmectita
F07	Illita Caulinita Esmectita
F08	Illita Caulinita Esmectita

Tabela 4. Análise temporal das porcentagens das concentrações dos elementos Cr, Cu e Zn no solo.

Elementos / *Sondagens*	*Δt Cromo (Cr)* %	*Δt Cobre (Cu)* %	*Δt Zinco (Zn)* %
F02	16,7	97,2	69,8
F03	38,3	98,0	79,9
F05	88,0	99,7	86,6
F07	33,3	99,8	69,9
F08	97,5	98,2	30,9

BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, NORTHEASTERN BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED ON ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCE

Guerra, N.S.[1] & Sial, A.N.[2]

[1]RD-CNPq Fellow, Stable Isotope Laboratory (LABISE), Geology Dept. (UFPE). Recife-PE. nschaves@ufpe.br; [2]NEG-LABISE, Geology Dept. (UFPE). ans@ufpe.br

ABSTRACT

Contemporaneous beachrock has been studied on the Alagoan littoral, northeastern Brazil. The beachrocks consists of horizontal, cemented layers that are approximately 40 cm thick. Early cementation took place at the water table below beach ridges, where geochemical, hydrodynamic and possibly microbiological conditions favored rapid precipitation of aragonite and/or high-Mg calcite. Locally, superimposed low-Mg calcite cement points to subsequent freshwater influence. Whole-rock cement composition shows that the highest beachrock bed is older than the one (of the same petrographic composition) situated at the present groundwater level. This implies a downward progression of cementation, which probably monitored the sea-level fall following a local high stand. $\delta^{13}C$ values and diagenesis features suggest that the cementation occurred in meteoric-vadose and/or marine-phreatic domains by loss of CO_2 in evaporation of the interstitial water. The interaction of the carbonated fluid in subsuperficies allowed for discontinuous beachrock formation. The elevation of the mean-sea level caused deposition of new sediments, which cemented completely the preexisting base of the beachrocks, or created a different one, justifying different dimensions for these rocks on the littoral.

INTRODUCTION

Beachrocks have been recognized along all the Brazilian littoral. A number of hypotheses have been invoked to explain the origin of the beachrock cement, including precipitation from (a) water table, (b) mixed meteoric and marine waters, and (c) directly from seawater. A detailed petrographic and isotopic analysis of beachrock was conducted to determine the origin of these deposits and to identify processes responsible for their early diagenetic alteration.

The littoral of the state of Alagoas is characterized by relatively shallow shelf, which supports a wide variety of carbonate-producing organic communities. Coastal landforms range from cliffs to sandy beaches between rocky headlands.

Many of these beaches favor beachrock increase. Younger beachrock units are forming in the intertidal zone. These comprise 40-50 cm thick, indurated slabs of beach sand, jointed normal and parallel to the shoreline, which slope 5° to 10° seaward. Exposures begin at the high-tide level and may extend a few meters seaward of low-tide level. Beachrock surfaces grade from yellow in the lower-intertidal zone to brown in the upper-intertidal zone, a color zonation that has been attributed to the types of algae that colonize the beachrock. These surfaces are commonly pitted from the grazing of gastropods that feed upon algae. Larger pits (up to 50 cm in diameter) are probably erosion features. These are commonly filled with debris such as broken glass and bits of steel, which are cemented to the bottoms of the pits. Sediment grains in beachrock are identical to those of adjacent, unlithified beach sands, consisting of foraminifers, bivalve, gastropod, red and green algal, coral fragments, as well as lithoclasts. Grain size ranges from fine- to very-coarse sand. Large slabs of beachrock and other rock types may also be cemented onto the beachrock surface, forming an intertidal conglomerate.

High temperatures and rates of evaporation on the beach evidently create environments ideal for inorganic carbonate precipitation just below the sediment/water interface. The conditions for precipitation may be augmented further by daily metabolic activity of endolithic algae or other microorganisms known to colonize carbonate sediments once they have been stabilized by early cementation.

DIAGENETIC FACIES

Petrographic and isotopic analyses of cements and other early diagenetic features provide a basis for the classification of beachrocks of Alagoas. These features reflect the age and diagenetic history of the beachrocks.

Beachrock of the Alagoas littoral are nearly identical in outcrop appearance. Petrographically, high-calcite cement, micritized grains, and micritic envelopes, all of which are products of marine-phreatic diagenesis, characterize this beachrock. Carbon and oxygen-isotope compositions of beachrock and uncemented sand are nearly identical; $\delta^{13}C$ is approximately $+3.0‰_{PDB}$, and $\delta^{18}O$ is approximately -0.1‰PDB (Table 1).

Many beachrock allochems are partially to completely micritized. Micritization of grains is most extensive at, and in some cases limited to, grain boundaries, and results in development of a micritic rim or envelope around each grain.

Evidence of endolithic activity is extensive in beachrock. Small pits are apparent in thin sections. In addition, algal filaments are common in intertidal beachrock. In some cases, these occupy microborings.

The exclusive presence of high-calcite cement in the beachrock suggests that lithification of beach sediments is predominantly a marine process (Alexandersson, 1972). There is petrographic evidence of meteoric groundwater influence in the precipitation of these beachrock cements and, therefore, need to invoke seawater/groundwater mixing models to explain the cementation process. The isotopic composition of cement indicates mixing precipitation (Keith and Weber, 1964). The rapid growth of calcite crystals in beach sediments is readily accounted for in terms of seawater supersaturation and enhancement of conditions for precipitation by elevated temperature, evaporation, and perhaps by fluctuations of pH and P_{CO_2} due lo photosynthesis by algae living in and on the sediment grains (James and Choquette, 1990).

The algae are also responsible for micritization. The formation of micritic cement has long been attributed to the filling of algal borings with minute crystals of secondary calcium carbonate. In some beachrocks, micrite suggest two separate phases of endolithic activity followed by growth of calcite cement.

DIAGENETIC MODEL

The diagenetic cements of intertidal beachrock indicate sediment alteration in a variety of diagenetic environments. Relict micritic rims, although rare, indicate early diagenesis in a marine-phreatic environment. Blocky spar cements are characteristic of meteoric-phreatic diagenesis. This environment must have developed after early diagenesis in the marine-phreatic zone, because neomorphic calcite replaces aragonite needles. The isotopic composition of the vadose features (random needle-fiber calcite, micritic networks, and calcified algae filaments) indicates that they were not precipitated from the same water as the spar cement, and, therefore, the precipitation of spar cement was not contemporaneous with formation of the vadose features.

The following model (based in Given and Wilkinson, 1985) for a progressive, diagenetic sequence is proposed for beachrocks that pass through a cycle of eustatic sea-level changes (Figure1).

Rocks like that of the Holocene beachrock facies typify stage 1. Calcite cement is evidence that marine-phreatic processes are dominant in the intertidal zone and that lithification occurs in this zone. The even coaling of calcite cement on sediment grains indicates that these crystals precipitated from pores filled with normal seawater. Colonization by endolithic algae and subsequent micritization of grains and cement alter the newly lithified beachrock and result in the formation of well-defined micritic rims around each grain.

As long as the beachrock occupies the intertidal zone, growth of calcite cement and endolithic activity will continue. New sand, cobbles of older limestone, corals, and other debris are cemented onto the beachrock surface. In this earliest stage of diagenesis, grazing intertidal organisms commonly erodes beachrock surfaces.

In stage 2, a lowering of sea level moves the shoreline seaward, leaving beachrock deposits in a more landward situation relative to that of their deposition. During this interval, the sediment is in contact with meteoric interstitial water. This meteoric water was probably contained in a micro-phreatic environment within the vadose zone, rather than an extensive groundwater lens, as evidenced by the discontinuous distribution of the spar cements. The most important process in stage 2 is, probably, neomorphic replacement of early calcitic cement by larger crystals of low-Mg calcite, and precipitation of low-Mg calcite in pores. Reduction of porosity is greatest in stage 2 because low-Mg calcite completely fills some pores.

With further lowering of sea level, the beachrock deposits are left even farther inland. In this environment, and erosion processes act during this third stage. In this stage, numerous organic filaments become encrusted with microcrystalline calcite and thus become preserved within interstitial pores. These calcified filaments are thought to be related to the formation of the micrite networks, which are seen in thin section. Random needle-fiber calcite also occurs in association with micritic networks. $\delta^{13}C$ values indicate that all of these features form as a result of vadose diagenesis in areas where organic-rich environments also form. The presence of enlarged pores indicates that leaching also occurred in this stage of diagenesis.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study is part of the project n. 300656/00-9, granted to NCG by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq).

REFERENCES

ALEXANDERSSON, T. 1972. Mediterranean beach-rock cementation: Marine precipitation of Mg calcite. In: STANLEY, D.J. (ed.). Coastal and shallow water sedimentation: Carbonate sediments. Part 5., p.203-223.

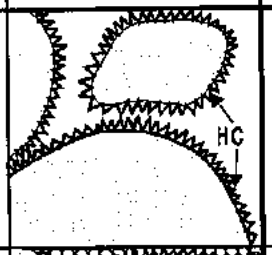
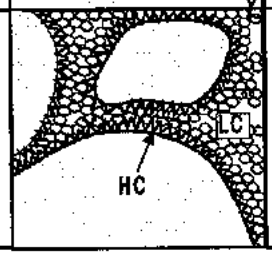
JAMES, N.P. & CHOQUETTE, P.W. 1990. Limestones - The burial diagenetic environment. I: Diagenesis. In: MCILREATH, I.A. & MORROW, D.W. (eds.). Geosci. Can. Reprint Series, 4:75-112.

KEITH, M.L. & WEBER, J.N. 1964. Carbon and Oxygen isotopic composition of selected limestone and fossils. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28:1787-1816.

Table 1. $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values are given as ‰ vs. the PDB standard

Sample Location	$\delta^{18}O_{PDB}$	$\delta^{13}C_{PDB}$
Pontal 1	-0.4	+2.6
Pontal 2	+0.0	+2.6
Pontal 3	-0.2	+2.9
Pontal 4	-0.1	+2.5
Bitingui	-0.5	+1.9
Japaratinga	-5.7	-8.1
Marceneiro	-0.1	+2.1
São Bento	-0.2	+3.2

Figure 1. Schematic sequence of diagenetic events for beachrocks during eustatic fall and rise of sea level.

Stage	Schematic representation	Diagenetic features	Isotopic values (PDB)	Diagenetic environment
1		HC: High-Mg Calcite needle cement	$\delta^{13}C$ =+3.0‰ PDB $\delta^{18}O$ =-0.1‰ PDB	Marine phreatic intertidal zone
2		LC: Low-Mg Calcite cement	$\delta^{13}C$ =-2.5‰ PDB $\delta^{18}O$ =-5.0‰ PDB	Meteoric phreatic interstitial zone

SAZONALIDADE NA ZEE NORTE: ESTUDO DE PARÂMETROS ABIÓTICOS (4°30'N E 6°46,2'N DE LATITUDE E 51°1,8'W E 49°21'W DE LONGITUDE)

Eschrique, S.A.[1]; Saraiva, A.L.L.[1]; Delfino, I.B.[1]; Santos, M.L.S.[2] & Silva, A.C.[2]

[1]GEMC - Grupo de Estudos Marinhos e Costeiros (UFPA). Belém-PA. samara@ufpa.br; [2]Depto. de Oceanografia (UFPE). Recife-PE. mdelssantos@hotmail.com

ABSTRACT

This work is inside of the Program Evaluation of Sustainable Potencial of the Living Resources in Economic Exclusive Zone (REVIZEE), being carried through with the data gotten during the Operations North II (October to December of 1997) and North III (April to June of 1999), corresponding to the period of minimum and maximum discharge of the Amazon river, respectively. The objective was to present Information on the study of the oceanographical conditions on the Amazon Continental Shelf, with the non biotic parameters (temperature, salinity, dissolved oxygen, silicate), for the better ambient characterization of this ecosystem. The superficial values of temperature ranged from 28,36 to 27,74°C, and salinity ranged from 17,68 to 23,39 psu, the superficial concentration of dissolved silicate and oxygen showed, respectively, values of 1,5 mM to 15,02 mM and 3,63 ml.L^{-1} to 6,88 ml.L^{-1}, during the Operations North II and 0,52 mM the 14,58 mM and 4,67 ml.L^{-1} to 5,59 ml.L^{-1} during the Operations North III. In this study, the temperature is constant, and was observed that the salinity showed lesser values next to shelf and also was verified an inverse relation between the silicate and oxygen and the salinity.

INTRODUÇÃO

Os processos oceânicos produzidos na Plataforma Continental do Amazonas resultam da superposição de características dominantes diversas: (i) localização latitudinal próximo ao equador; (ii) grande energia liberada pelas marés, podendo extender-se até 10 m da foz do rio, criando uma maré localmente conhecida como pororoca; (iii) correntes oceânicas e ventos, com predominância de ventos alísios e da Corrente Norte do Brasil (CNB); (iv) e enormes descargas de massas de águas do rio Amazonas, originando um meio ambiente altamente dinâmico na sua desembocadura (Nittrouer & DeMaster, 1996).

O rio Amazonas possui uma descarga hídrica da ordem de 1 trilhão $m^3.ano^{-1}$ de acordo com Nittrouer *et al.* (1991), propiciando o estabelecimento da maior zona estuarina do mundo. Cerca de 16% da água doce e 10% dos sedimentos, lançados anualmente nas águas do Oceano Atlântico são oriundas do rio Amazonas, cuja descarga máxima ocorre nos meses de maio e junho, e a mínima em outubro e novembro (Meade *et al.*, 1985).

Este trabalho foi desenvolvido dentro do âmbito do Programa "Avaliação do Potencial Sustentável de Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva – REVIZEE", que realizou na Plataforma Continental Norte Brasileira as Operações Norte II e Norte III, durante o período de descarga mínima e máxima do rio Amazonas, respectivamente.

O objetivo desta pesquisa foi descrever as condições oceanográficas físicas existentes na Plataforma Continental do Amazonas e relacionar com os parâmetros físicos e químicos superficiais (temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, silicato) obtidos em um perfil (Figura 1), realizado durante as Operações Norte II (outubro a dezembro de 1997) e Norte III (abril a junho de 1999).

METODOLOGIA

As amostragens hidrológicas foram realizadas a bordo do NOc. ANTARES, com lançamento de garrafas de Niskin acopladas ao conjunto Rosette/CTD. Os dados de temperatura e salinidade foram registrados através do CTD. O teor do oxigênio dissolvido foi determinado através do método de Winkler, descrito por Strickland &Parsons (1972). Para a determinação do silicato, as amostras foram filtradas, através de filtro da Whatman GF/F de 0,45 µm e conservadas em freezer. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Oceanografia da Universidade Federal do Pará, seguindo-se as técnicas descritas em Grasshoff *et al.* (1983).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A distribuição superficial da temperatura na área em estudo (Figura 2a), apresentou durante as Operações Norte II e Norte III, valores médios de 28,36°C e de 27,74°C, respectivamente, demonstrando uma estabilidade térmica (Tabela 1), típica das regiões de baixas latitudes.

Nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, segundo Moura (1992), as diferenças de temperatura entre a atmosfera e a água do mar raramente são maiores do que 4°C, sendo as oscilações de temperatura de pequena amplitude.

As águas da região estudada se encontram sobre influência da Corrente Norte do Brasil (CNB), a qual flui ao longo da quebra da Plataforma sobre o talude, com direção predominante para noroeste entre 0,5 e 1,0 ms^{-1} (Flagg *et al.*, 1986). Estimativas de valores obtidos por Johns *et al.* (1990) demonstram que esta corrente sofre variação sazonal, apresentando valores variando entre 30 Sv (1Sv = 10^6 m^3s^{-1}) em agosto/setembro e 10 Sv em abril/maio.

Johns *et al.* (1990), estudando a dispersão da pluma do rio Amazonas, observaram que, nas proximidade de 4°N, a mesma é advectada para noroeste entre janeiro a junho, e retroflectada para leste pela Corrente Norte Equatorial entre os meses de julho a dezembro.

Relacionando estes dados com a distribuição superficial de salinidade (Figura 2b), verifica-se que as estações localizadas próximas à latitude de 4°N, apresentaram menores valores de salinidade durante a Operação Norte II, quando comparando com a Operação Norte III, ressaltando-se que esta última Operação foi realizada durante o período de menor vazão da CNB.

A distribuição superficial de salinidade no perfil estudado é influenciada pelo sistema de correntes oceânicas e não pela variação da sazonalidades da descarga do rio Amazonas. O mínimo de salinidade observado durante a Operação Norte III foi de 17,68 psu, enquanto que na Operação Norte II foi de 23,39 psu (Tabela 1).

O teor de oxigênio dissolvido (Figura 3a) variou entre 3,63 $ml.L^{-1}$ a 6,88 $ml.L^{-1}$, (Operação Norte II) e entre 4,67 $ml.L^{-1}$ a 5,59 $ml.L^{-1}$ (Operação Norte III), valores esperados para a camada superficial, onde ocorre o processo fotossintético e a troca gasosa entre o oceano e a atmosfera (Tabela 1).

A concentração de silicato dissolvido à superfície (Figura 3b) mostrou altos valores próximos ao continente e uma diminuição da concentração em direção ao mar aberto, variando entre 1,5 µM a 15,02 µM durante a Operação Norte II, e de 0,52 µM a 14,58 µM na Operação Norte III (Tabela I). Comparando-se com o gráfico de distribuição superficial da salinidade, observou-se que as altas concentrações deste nutriente coincidiram com os menores valores de salinidade, porém, com os maiores valores de oxigênio dissolvido, principalmente próximo à costa, onde foi verificada a presença de águas oriundas do rio Amazonas, favorecendo o aumento na concentração da biomassa fitoplanctônica.

CONCLUSÕES

A distribuição superficial da temperatura na área em estudo apresentou uma estabilidade térmica, típica das regiões de baixas latitudes.

A salinidade no perfil estudado demonstrou a forte influência do sistema de correntes oceânicas na dispersão da pluma do rio Amazonas na área da Plataforma Continental do Amazonas, o que favoreceu o aumento na concentração do silicato e no teor oxigênio dissolvido. Demonstrando a forte interação entre os parâmetros abióticos estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FLAGG, C.N.; GORDON, R.L. & McDOWELL, S. 1986. Hydrographic and currents observations on the continental slope and shelf of the western equatorial Atlantic. *J. Geophys. Rese.*, 8 (16):1412- 1429.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING, K. 1983. *Methods of Seawater Analysis*. 2.ed. Florida, Verlage Chemie, 417p.

JOHNS, W.E.; LEE, T.N.; SCHOTT, F.; FANTOPP, R.J. & EVANS, R.H. 1990. The North Brazil Current retroflection: seasonal structure an eddy variability. *J. Geophys. Rese.*, 95: 22103- 22120.

MEADE, R.H.; DUNNE, J.E.; RICHEY, U. & SALATE, E. 1985. Storege and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River estuary. *Nature*, 278:161- 163.

MOURA, R.T. 1992. *Biomassa, Produção Primária do fitoplâncton e alguns fatores ambientais na Baía de Tamandaré, Rio Formoso, Pernambuco, Brasil*. Recife, UFPE/CTG, Dissertação de mestrado.

NITTROUER, C.A. & DeMASTER, D.J. 1996. The Amazon shelf setting: tropical, energetic, and influenced by a large river. *Contin. Shelf*, 16(5/6): 553-574.

NITTROUER, C.A.; DeMASTER, D.J.; FIGUEREDO, A.G. & RINE, J.J. 1991. *AMASSEDS: An interdisciplinary investigation of a complex coastal environment*. Oceanography. 3-7 p.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1972. A practical handbook of sea water analysis. *Bull. Fish. Rese. Board of Canada*, Otawa, 167:1-311.

Tabela 1: Valores superficiais máximos, mínimos e médios dos parâmetros estudados.

	Norte II			Norte III		
Parâmetros Estudados	Mín.	Méd.	Máx.	Mín.	Méd.	Máx.
Temperatura (°C)	27,13	28,36	29,15	27,46	27,74	27,98
Salinidade (psu)	23,39	30,98	36,19	17,68	33,54	36,14
Oxigênio Dissolvido (ml.L^{-1})	3,63	4,85	6,88	4,67	5,03	5,59
Silicato Dissolvido (μM)	1,50	5,58	15,02	0,52	3,73	14,58

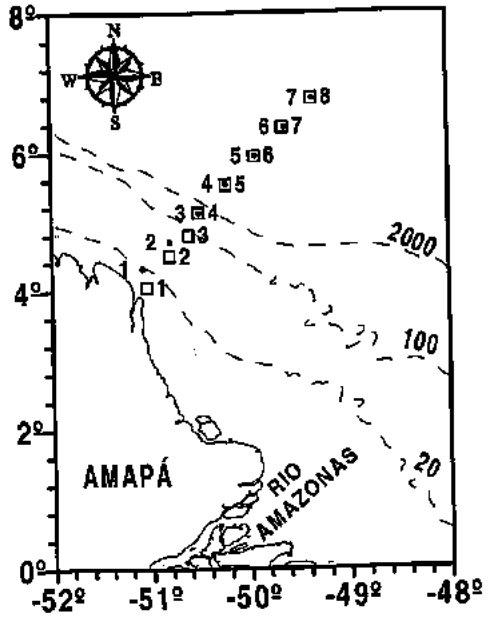


Figura 1. Mapa de localização das estações oceanográficas: a Operação Norte II está representada pelos pontos, e a Operação Norte III, representada pelos quadrados (Programa REVIZEE).

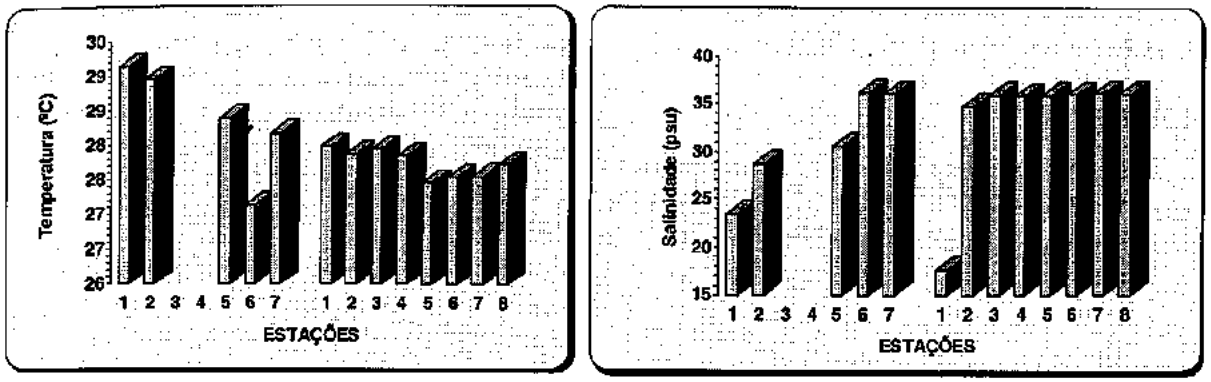


Figura 2. (a) Distribuição superficial de oxigênio dissolvido (ml.L-1), (b) Distribuição superficial de silicato (μM).

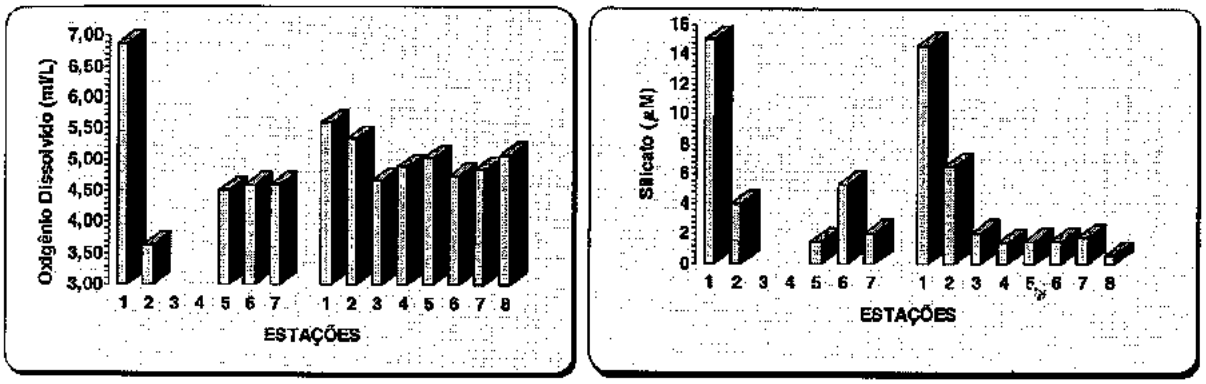


Figura 3. (a) Distribuição superficial da temperatura (°C), (b) Distribuição superficial da salinidade (psu).

DINÂMICA DE NUTRIENTES E CLOROFILA a NO ESTREITO DE GERLACHE - ANTÁRTICA - VERÃO DE 2002

Pollery, R.C.G[1,2]; Machado, M.C.[3]; Pascual, C.R.[3]; Miranda, E.S.[3]; Margem, H.[3]; Patchineelam, S.R.[1]

[1]Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. pollery@usu.br; [2]Laboratório de Oceanografia, Universidade Santa Úrsula. Rio de Janeiro-RJ; [3]Laboratório de Fitoplâncton, Universidade Santa Úrsula. Rio de Janeiro-RJ.

ABSTRACT

At Gerlache Strait, chlorophyll a concentrations were higher in southern region than in northern region. In the central stations, there were peaks of chlorophyll a with values around 15x10 mg/L. At these same stations, phosphate concentrations were also the highest ones (around 5 mM), while nitrogen ones were less high. The strong supply of nutrients can have been stimulating the phytoplankton growth consuming phosphate and nitrogen. Nevertheless, phosphate remains in high concentrations in the environment.

INTRODUÇÃO

A relação oceano-atmosfera e o clima do planeta são fortemente influenciados pela estrutura populacional do fitoplâncton. Este é a base da cadeia trófica dos oceanos, desempenhando importante papel na organização trófica do ecossistema antártico. A aparente dificuldade do fitoplâncton em utilizar os nutrientes em disponibilidade, o "Paradoxo Antártico" (Jaques, 1989), aponta para a importância da análise hidrográfica e o conhecimento das características físicas e químicas em diferentes regiões Antárticas.

As massas d´água e as regiões de fluxo do estreito de Gerlache têm sido de interesse de biólogos devido a alta produtividade. As águas rasas e baías do estreito de Gerlache são viveiros para uma grande parcela da biota local, especialmente o krill (Brinton, 1991; Zhou et al., 1994), o que atrai uma grande quantidade de aves e mamíferos marinhos para esta região. Diversos autores têm demonstrado que embora a biomassa fitoplanctônica na região Antártica possa ser relativamente baixa, em algumas áreas esta biomassa pode ser elevada, principalmente se associada a uma baixa mistura de coluna d'água ou a águas da plataforma continental, mas geralmente, sem depleção de nutrientes (Holm-Hansen et al.,1989; Sullivan et al.,1993). Alguns autores como Sañudo-Wilhelmy et al., 2002 e Lorenzo et al., 2002, que estudaram

a região do Estreito de Gerlache, detectaram concentrações de ferro suficiente para o desenvolvimento fitoplanctônico.

ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado no Estreito de Gerlache entre as coordenadas de latitudes 64,99°S e 63,92°S e longitudes 63,39°W e 61,32°W, em estações numeradas de 1 a 12 no sentido sul-norte (Figura 1).

MATERIAIS E MÉTODOS

As coletas deste trabalho foram realizadas na XX campanha do Navio de Apoio Oceanográfico (Napoc) Ary Rongel, durante o verão de 2002.

As amostras de água foram coletadas em garrafas de Niskin, nas profundidade de 0, 25, 50, 75,100 e 150 metros para análise de amônio, nitrito, nitrato, fosfato, silicato, clorofila a, oxigênio dissolvido, temperatura, salinidade e pH. O amônio, nitrito e nitrato foram somados, obtendo-se então o nitrogênio inorgânico dissolvido (NID). Os nutrientes foram analisados por espectrofotometria segundo Strickland & Parson 1972. A análise de clorofila a, foi realizada por espectrofluorimetria, segundo Neveux e Lantoine (1993). O oxigênio dissolvido foi analisado a bordo pelo método de Winkler, modificado por Strickland & Parson 1972. A temperatura, salinidade e pH, por potenciometria no momento da coleta.

RESULTADO E DISCUSSÃO

As concentrações de NID variaram de 6,8 a 27 μM, o fosfato de 0,7 a 5,6 μM e o silicato de 14 a 47μM. Estas concentrações são elevadas, se comparadas a outras regiões costeiras sem influencia antropogênica. Nota-se um comportamento interessante entre as estações 3 e 6, onde encontramos concentrações de NID menos elevadas e concentrações de fosfato mais elevadas. Nesta região, encontramos um aumento significativo da concentração de clorofila a, que variou de $0,4x10^{-1}$ mg/L a 15x10mg/L. Observando os gráficos (Figura 2), entre as estações 3 e 6 parece estar havendo um fornecimento maior de fosfato pelas camadas mais profundas, propiciando um crescimento maior ao fitoplâncton nesta região. O forte crescimento do fitoplâncton nestas estações, possivelmente, pode explicar a variação nos valores dos dados físico-químicos nestes pontos. O oxigênio dissolvido variou de 84% a 188% de saturação, sendo que na superfície das estações de 3 a 6 atingiu valores de 180% e a temperatura encontra-se com valores ligeiramente mais elevados nesta região.

CONCLUSÃO

O paradoxo antártico (elevadas concentrações de nutrientes e baixas concentrações de clorofila) ainda encontra-se em evidência, necessitando de estudos que possam explicar esta aparente dificuldade do fitoplâncton em utilizar os nutrientes. No Estreito de Gerlache, região costeira antártica, durante o verão, a biomassa clorofiliana atinge concentrações comparáveis às mais produtivas regiões costeiras do mundo (Machado et al.,1998). A análise gráfica deste trabalho sugere que o fosfato pode ter um importante papel no processo de limitação da produtividade primária em algumas regiões antárticas. No período de coleta, houve uma variação latitudinal do fitoplâncton, a região sul do estreito foi mais produtiva que a região norte.

AGRADECIMENTOS

Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, Universidade Santa Úrsula, PROANTAR (CNPq e Marinha do Brasil).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRINTON, E. 1991. Distribution and population structures of immature and adult Euphausia superba in the western Bransfield Strait region during the 1986-87 summer. *Deep-Sea Research*, 2(38):1169 -1194.

HOLM-HANSEN,O.; MITCHELL, B.G.; HEWES, C.D. & KARL, D.M.,1989. Phytoplankton blooms in the vicinity of Palmer Station. *Polar Biology*, 10, 49-57.

JAQUES, G. 1989. Primary production in the open Antarctic Ocean during the austral summer. *A review. Vie Milieu*, 29:1-17.

LORENZO, L.M; ARBONES, B.; FIGUEIRAS, F.G.; TILSTONE, G.H. & FIGUEROA, F.L. 2002. Photosynthesis, primary production and phytoplankton growth rates in Gerlache and Bransfield Straits during Austral summer: cruise FRUELA 95. *Deep-Sea Research*, 2(49):707-721.

MACHADO, M.C; QUIROGA, A.I.P. & TENÓRIO, M.M.B. 1998. Qualidade da água e biomassa fitoplanctonica de três ecossistemas marinhos com diferentes graus de eutrofização: Baía de Guanabara, Baía de Spetiba e litoral de Ipanema (Rio de Janeiro). *Simpósio de Ecossitemas Brasileiro*, 4. Anais. Águas de Lindóia, 2: 251-258.

NEVEUX, J. & LANTOINE, F. 1993. Spectrofluorometric assy of chlorophylls and pheopigments using the least squares approximation tecnique. Deep-Sea Reseach Part I, 40 (9): 1747-1765.

SANUDO-WILHELMY, S.A.; OLSEN K.; SCELFO, A.J.M.; FOSTER, T.D. & FLEGAL, A.R. 2002. Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea. *Mar. Chemistry*, 77. 157- 170.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R., 1972. *A Pratical Handbook of Seawater Analysis*. Fiheries Reserarch Boars of Canada, 310p.

SULLIVAN, C.W.; ARRIGO, K.R.; MCCLAIN, C.R.; COMISO, J.C. & FIRESTONE, J. 1993. Distribution of phytoplankton blooms in the Southern Ocean. *Science*, 262: 1832-1837.

ZHOU, M.; NORDHAUSEN, W. & HUNTLEY, M.E. 1994. ADCP measurements of the distribution and abundance of euphausiids near the Antarctic Peninsula in winter. *Deep-Sea Research*, 1(41):1425-1445.

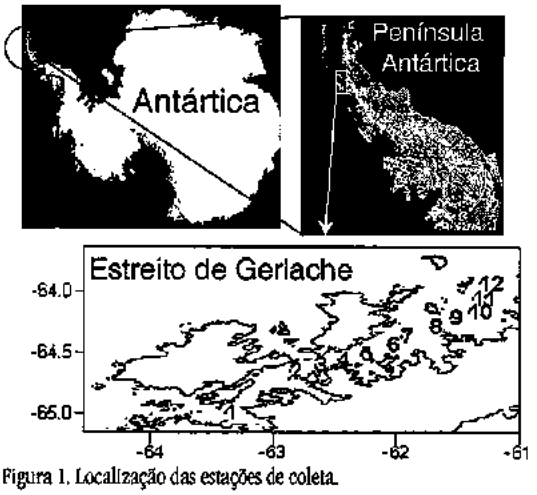


Figura 1. Localização das estações de coleta.

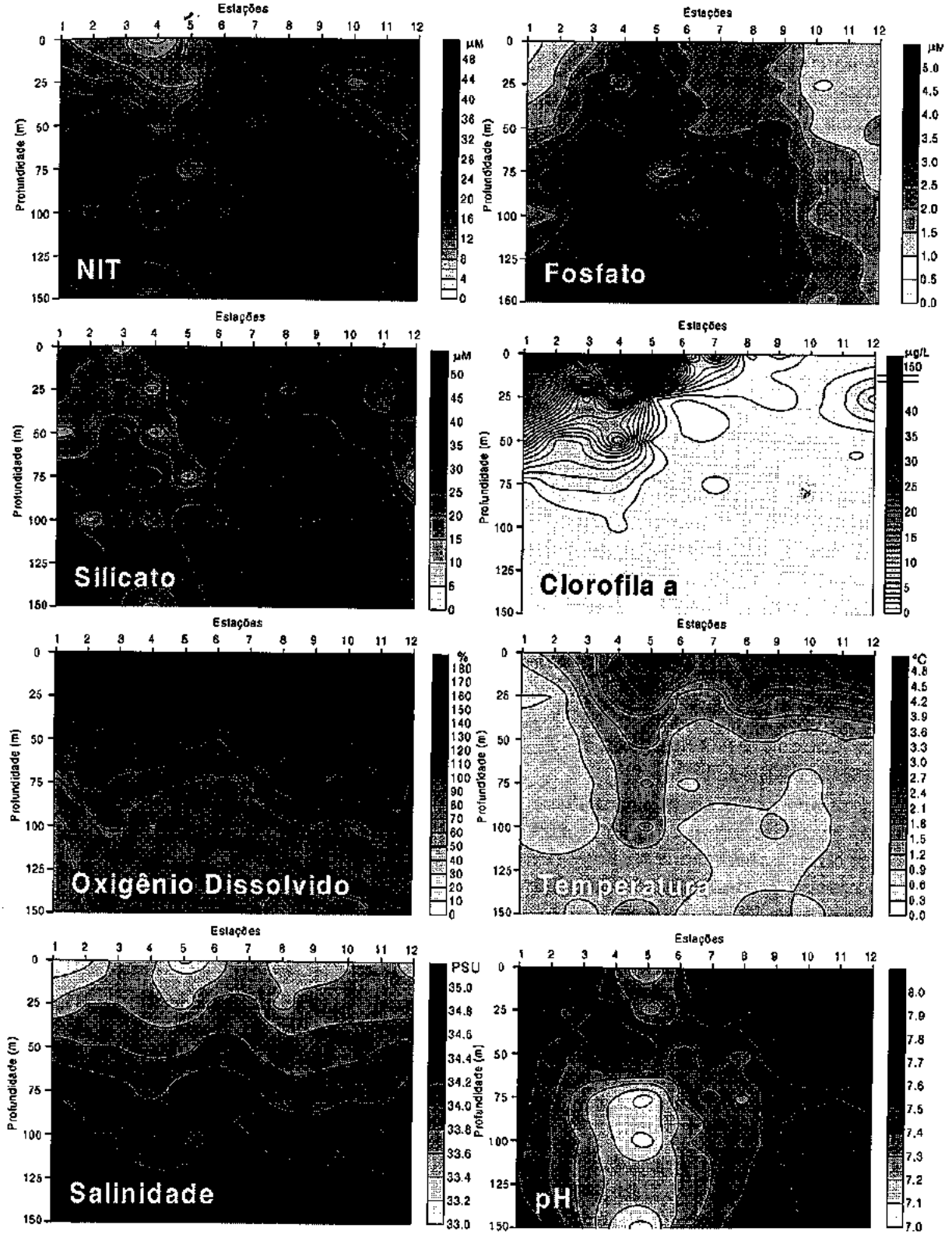


Figura 2. Variação ao longo das estações e profundidade dos nutrientes e fatores físico-químicos.

ALTERAÇÕES NA HIDROGEOQUÍMICA DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE (CE): DESCARGA OU RETENÇÃO DE MATERIAIS?

Marins, R.V.[1]; Dias, F.J.S.[1]

[1]Instituto de Ciências do Mar (Labomar), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, rmarins@labomar.ufc.br

ABSTRACT

Rivers draining the Ceará coast contribute with less than 10 tons of sediments per km² per year to the ocean. Costal sandy plains with large aeolean dune fields characterize the coastline. The river most affected by damming is the Jaguaribe River, at the eastern end of the region. The Jaguaribe basin is mostly semi-arid with maximun average rainfall between 1912 and 1985 of 237.8 mm in March and less than 47.7 mm per month between June and December. The suspended matter in the estuarine region of the Jaguaribe River was determined in field campaigns performed between 2000-2002 and the high variability of the results (19.3+12.1 mg/l) suggests that mathematical models can contribute to certify the predominant process in this estuary. Either as a significant contributor of sediments to the coastal zone or as an importer of old, previously deposited fluvial/marine sediments to the higher estuarine zone. The present results, however, show that the tidal influence, eroding marginal areas of the estuarine canal, creates new areas of sedimentation colonized by mangroves along the upper reaches of the estuary.

INTRODUÇÃO

As cargas dos rios se alteram continuamente como conseqüência de mudanças naturais que modificam, na escala geológica, as taxas de erosão e deposição de sedimentos por fatores tais como a progressão e regressão do nível do mar. Entretanto, atividades antrópicas estão atualmente acelerando estas transformações, aumentando fortemente as descargas fluviais em resposta à baixa conservação dos solos das bacias de drenagem ou diminuindo-as devido ao barramento dos rios.

Quando a descarga de sedimentos é minimizada, ou os processos costeiros intensificados, o estuário pode ter uma penetração na linha de costa, estabelecendo uma nova feição de equilíbrio pelo balanço entre as descargas de sedimento e os processos físicos (Dyer, 1997). No mundo, essas alterações perfazem um decréscimo de no mínimo cerca de 10% das descargas pretéritas (Milliman, 1988).

Na costa cearense os rios contribuem com menos de 10 toneladas de sedimentos.km^{-2}.ano^{-1} enquanto que o rio São Francisco que já apresenta problemas de assoreamento de suas margens e queda dos volumes de descargas contribui com cerca de 28 ton sedimentos. km^{-2}.ano^{-1} para o Oceano Atlântico (Milleman, 1988).

O Rio Jaguaribe (CE) que deságua no Atlântico equatorial, situa-se numa região caracterizada por praias arenosas com grandes campos de dunas que são movimentadas por ventos constantes. Em todo o seu curso, o rio percorre uma extensão de 633 Km, drenando uma área de 72.043 Km² até desaguar no oceano. Possui uma grande rede de drenagem, da qual fazem parte os rios Banabuiú e Salgado. A amplitude máxima da maré na região pode chegar a 2,8 metros.

Importante característica do clima regional é a diferenciação que existe entre os índices pluviométricos entre inverno e verão. Em Aracati, cidade localizada a cerca de 17 Km da foz do rio, a média máxima para os anos de 1912 a 1985 foi de 237,8 mm de chuva no mês de março, enquanto que entre junho e dezembro as médias mensais para o período foram iguais ou inferiores a 47,7 mm, com média mínima de 2,4 mm de chuva para o mês de setembro (Veríssimo *et al.*, 1996).

A Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), considerada como a principal responsável pela regulação do clima da região, controla a marcha sazonal das chuvas. Durante o período correspondente ao inverno-primavera do hemisfério sul há enfraquecimento e recuo da ZCIT e o território fica sob o domínio de ventos de NE e E, estabelecendo-se a estação seca. Soma-se a esses efeitos aqueles resultantes dos fenômenos El Niño e La Niña sobre o regime de chuvas.

Neste trabalho os fluxos de material em suspensão do Rio Jaguaribe são avaliados através de campanhas realizadas a partir do ano de 2000 e demonstram a influência das marés na retenção das descargas do rio, erodindo material de fundo depositado preteritamente, gerando novas áreas de sedimentação no estuário e modificando a hidrogeoquímica do estuário.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de águas foram coletadas ao longo do estuário do Rio Jaguaribe entre as localidades de Cabreiro e Fortim, a cerca de 4 km da linha de costa. Em laboratório, foram filtradas em filtros Millipore Ap 040, previamente secos e pesados. Após a filtração foram novamente secos em estufa a 70°C durante cerca de uma noite até que atingissem pesos constantes e pesados. A diferença entre o peso do filtro seco e o peso do filtro com material em suspensão seco representa o peso do material em suspensão para o volume exato filtrado.

O teor de oxigênio dissolvido bem como dados de salinidade e temperatura foram medidos no local com sonda YSI modelo 85.

A altura estimada da maré foi calculada a partir dos dados existentes para os Portos do Pecém e Mucuripe do Departamento de Hidrografia e Navegação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O canal estuarino do Rio Jaguaribe é raso e tem profundidades maiores junto à margem onde se situa Fortim, onde amostras de água podem ser coletadas a cerca de 5,5m de profundidade, enquanto que no meio do canal e na margem oposta a profundidade não ultrapassa dois e quatro metros,

respectivamente. O estuário é do tipo bem misturado e não há gradientes significativos no perfil de estratificação salina e/ou térmica (Marins *et al.*, no prelo).

Durante o período avaliado os teores de material em suspensão variaram ao longo do canal estuarino de 3,7 a 46,9 mg/l (Figura 1).

Em março de 2002, um ano atípico com alto índice pluviométrico, observou-se a variabilidade do material em suspensão ao longo de uma subida de maré. Os resultados são apresentados na figura 2 onde fica demonstrado que enquanto a maré subia havia um aumento do teor de material em suspensão nas águas do canal estuarino. Ou seja, mesmo numa ocasião de chuvas quando há o maior aporte de águas fluviais para o estuário, a subida da maré ocasionava aumento do material em suspensão, embora as águas apresentassem características cada vez mais salinas. Avaliando-se a hidrogeoquímica nesse mesmo ponto (estuário médio) consecutivamente observou-se o aumento do teor de material em suspensão com a entrada de águas marinhas bem como uma inesperada queda dos níveis de oxigênio dissolvido nas águas do canal estuarino (Figura 3). Uma vez que águas marinhas tendem a oxigenar o ambiente estuarino bem como possuem teores inferiores de material em suspensão do que águas fluviais e/ou estuarinas, esse comportamento no estuário médio evidencia os efeitos da erosão observada das margens do canal (Figura 4), que acumulam sedimentos pretéritos anaeróbios, e/ou a ressuspensão de material de fundo acumulado também em eras pretéritas, criando novas áreas de sedimentação que são posteriormente colonizadas por mangues (Lacerda & Marins, 2002).

CONCLUSÕES

Os teores de material em suspensão no canal estuarino do rio Jaguaribe (CE) fortemente alterado em sua hidrodinâmica pelo barramento de suas águas apresentaram uma elevada variabilidade (19,3+12,1 mg/l) durante o período avaliado.

Os resultados obtidos mostram que marés altas trazem para o estuário material em suspensão oriundo da erosão de margens e/ou ressuspensão de sedimentos de fundo. Estes sedimentos provêem de um ambiente geoquímico diferenciado do atual, subóxico, e são capazes de causar mudanças significativas na hidrogeoquímica do estuário, como a variação observada no teor de oxigênio dissolvido das águas estuarinas.

Outras determinações complementares somadas a determinações das vazões do estuário poderão permitir a construção de cenários prognósticos, levando em consideração as mudanças em andamento na bacia de drenagem do rio Jaguaribe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DYER, K.D. 1997. *Estuaries - A physical introduction*. Chichester, J Wiley & Sons, 195p.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; ABREU, I.M. & DIAS, F.J.S. Impactos Ambientais no Rio Jaguaribe (CE) - Efeitos da Açudagem sobre a Hidroquímica do Estuário. *Ciência Hoje*. No prelo.

MILLIMAN, J.D. 1988 River discharge of water and sediemnt to the ocean. I: facets of modern biogeochemistry. In: ITTEKOT, V. *et al.* (eds.). Heidelberg, Springer Verlag, 83-90.

VERÍSSIMO, L.S.; MEDEIROS M.F.; SOUZA, J.E. & ANDRADE, F.T.B. 1996. *Avaliação das potencialidades hídrica e mineral do Médio-Baixo Jaguaribe-CE*. Fortaleza, CPRM/Programa de gestão e administração territorial, 89p.

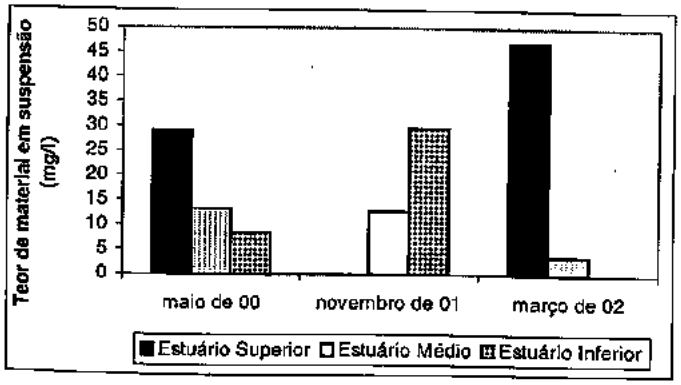


Figura 1. Variação do teor de material em suspensão ao longo do canal estuarino do rio Jaguaribe de 2000 a 2002.

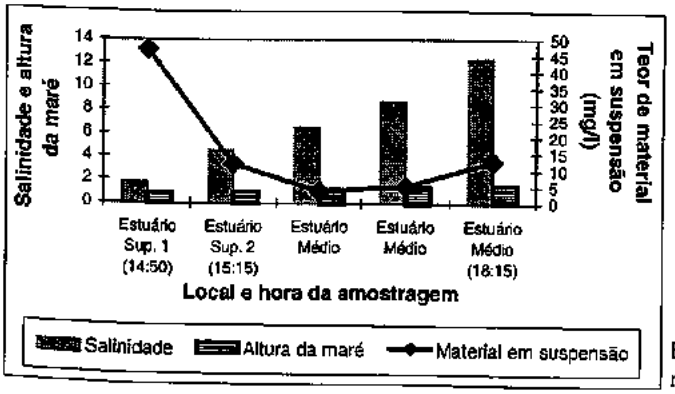


Figura 2. Variabilidade do material em suspensão ao longo da subida de maré ao longo do estuário do rio Jaguaribe (CE).

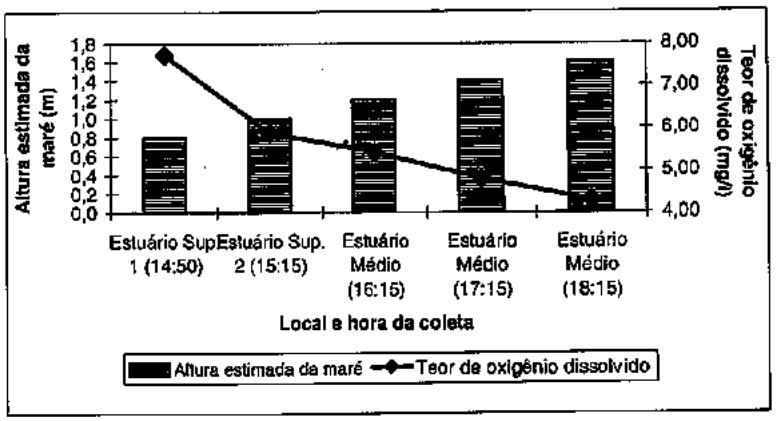


Figura 3. Variabilidade do material em suspensão e do teor de oxigênio dissolvido ao longo da subida de maré ao longo do estuário do rio Jaguaribe (CE).



Figura 4. Erosão da margem do canal estuarino do Rio Jaguaribe (CE), próximo à foz do rio Jaguaribe.

EVOLUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO POR MATÉRIA ORGÂNICA, MERCÚRIO E ARSÊNIO NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS (SÃO PAULO)

Siqueira, G.W.[1,2]; Mendes, A.S.[1]; Lima, W.N.[1]; Aprile, F.M.[3]; Mahiques, M.M.[2] & Braga, E.S.[2]

[1]Departamento de Química (UFPA). Belém-PA. gilmar@ufpa.br; [2]Instituto Oceanográfico (USP);
[3]Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA)

ABSTRACT

This study was realized in the estuarine system of Santos in the São Paulo State, area with a great industrial park. The analyzed elements were the mercury, arsenic and organic matter. The collections happened in the periods of 24 at 31/07 and 01 to 02/08/2000. The results suggest a anthropogenic contamination in some sections of that area, and, the main sources attributed to the industrial park Metallurgical-Petrochemical of Cubatão, Metallurgical Company from São Paulo, Channel of Sailing of Santos port's and Submarine Emissary from Santos. It happened an Intermediary correlation of the mercury and arsenic with the organic matter, indicating this compartment as source in potential for some points of the system.

INTRODUÇÃO

O Sistema Estuarino de Santos inserido na região metropolitana da Baixada Santista no estado de São Paulo (sudeste do Brasil), é formado pela Baía de Santos e um complexo emaranhado de rios (Piaçabuçu, Paranhos, Mariana, Cubatão, Perequê, Moji da Onça, Quilombo, Jurubatuba, Diana, Santo Amaro, Bertioga, Casqueiro, Santana e outros não menos relevantes), além de vários canais, como o de Bertioga, Barreiros, Piaçaguera, Mar Pequeno, e ainda

os largos da Pompeba, Canéu, Candinho, São Vicente e o de Santa Rita. Encontram-se, ainda, nessa região, cidades de grande porte e densamente povoadas, como São Vicente, Cubatão, Santos, Guarujá, Bertioga e outras.

Regiões estuarinas caracterizam-se por apresentarem grande diversidade de ambientes potencialmente disponíveis para colonização, refúgio e criadouro de espécies economicamente importantes. Apresentam, em conseqüência da sua própria diversidade, uma complexa trama trófica, com energia suficiente para sustentar os ambientes costeiros. Essas áreas, de evidente importância ecológica e econômica, têm sofrido progressivas perturbações nas últimas décadas devido, principalmente, a atividades antrópicas, como urbanismo, industrialização, turismo e despejo de efluentes.

O Sistema Estuarino de Santos é um exemplo evidente dessa interferência, com o maior sistema portuário da América Latina, e do parque industrial de Cubatão, além de estar sujeito a graves problemas com o "input" de esgotos domésticos e industriais por toda área litorânea.

O objetivo deste trabalho é fazer uma avaliação geoquímica ambiental, em função do aporte de matéria orgânica (carbono orgânico) e contaminantes inorgânicos (mercúrio e arsênio) associados aos substratos de fundo dessa região.

RELATO DO TRABALHO

Foram determinados 29 pontos ao longo de todo o sistema estudado (Figura 1). Os pontos foram georeferenciados com auxílio de um GPS portátil de marca Garmin.

Foram obtidos aproximadamente 250g de amostras de sedimentos com auxílio de um "amostrador" do tipo "Van Veen"; posteriormente, as amostras foram devidamente identificadas e congeladas em câmara fria a -20°C, já no laboratório.

Uma vez no laboratório, os sedimentos foram submetidos a descongelamento, secagem em estufa a 60°C, desagregação, pulverização, homogeneização, quarteamento, peneiramento e digestão ácida.

Para a determinação do carbono orgânico foi necessário um pré-tratamento das amostras com acidificação dos sedimentos com HCl 10%, de modo que o carbonato presente seja convertido em CO_2. Posteriormente, as amostras tratadas foram levadas à secura em placa de aquecimento para eliminação do ácido, para leitura do C-org através do analisador elementar de marca LECO, modelo CNS-2000.

A concentração de matéria orgânica foi obtida pela multiplicação dos teores de C-org pelo fator de 1,72.

Os teores de mercúrio e arsênio foram determinados nas frações finas (230 mesh) e secas das amostras de sedimentos pelos métodos de geração de vapor frio (Hg) e geração de hidretos (As). O Laboratório Químico e Mineral Lakefield Geosol Ltda, no estado de Minas Gerais, foi o responsável pelas análises desses elementos químicos.

As concentrações de carbono orgânico presentes nas amostras variam de 0,09 a 5,78%, com média de 2,25 ± 1,53% para o sistema estudado. Os teores mais elevados de carbono orgânico predominaram nos Canais de Santos e São Vicente com médias de 3,00 e 2,80%, respectivamente. Já na região da Baía de Santos, a média obtida foi bem menor, cerca de 0,68%. Em princípio, a distribuição de carbono orgânico quanto comparada com a dos diversos tipos de sedimentos observados, deixa ver que as maiores concentrações se dão justamente nas regiões lamosas (Santos e São Vicente), e que os menores teores (abaixo de 1%) aparecem principalmente no setor arenoso da Baía de Santos.

Os conteúdos de matéria orgânica presentes nos substratos de fundo coletados foram similares àqueles descritos para carbono orgânico; esses teores oscilaram entre 0,16 a 9,94%, com uma média de 3,87 ± 2,63% para o todo sistema estudado. Para os Canais de Santos e São Vicente, foram obtidas médias de 5,16 e 4,82%, respectivamente. Já na Baía de Santos, a média ficou próxima de 1,16 %. As concentrações de matéria orgânica nas áreas de Santos e São Vicente apresentaram um comportamento bastante similar e homogêneo, enquanto que o setor da baía de Santos teve um comportamento mais heterogêneo, apresentado valores mais diferenciados.

Um fator que pode ter influenciando nos resultados é a localização; pontos situados em regiões mais abrigadas e de menores profundidades (setores de Santos e São Vicente), provavelmente com baixa movimentação sobre o fundo, facilita a acumulação de matéria orgânica particulada (MOP). Uma taxa lenta de sedimentação de MOP permite maior ataque bacteriano, facilitando a remineralização e diminuindo eventuais deposições no ambiente. Pelo contrário, uma taxa rápida de sedimentação de MOP permite uma menor exposição à degradação bacteriana, facilitando a acumulação de compostos orgânicos nos substratos de fundo.

Com relação à distribuição de mercúrio, os pontos 9, 10 e 11 (teores entre 0,514 a 1μg/g) localizados nos Canais de Santos e São Vicente, respectivamente, ocorreram os maiores núcleos desse metal pesado. Destaca-se que essas áreas recebem grandes quantidades de efluentes lançados no rio Cubatão, como por exemplo a Carbocloro S/A, que conta com unidades eletrolíticas de fabricação de cloro-soda, utilizando eletrodos à base de mercúrio. Outras fontes potenciais desse metal para essa região são RPBC-Petrobrás na área sob influência do rio Cubatão, a Liquid Química, que despeja seus efluentes do rio Piaçaguera, Cosipa e a Dow Química, esta última lançando os seus rejeitos no rio Santo Amaro.

Observou-se um núcleo acentuado na saída do Emissário Submarino de Santos (baía de Santos), que é 5,04 vezes maior do que os valores publicados por GESAMP, de 0,1μg/g contra 0,504 μg/g. Ainda para esse ponto, as concentrações de fundo locais são 12,6 vezes mais elevadas do que os valores relatados para crosta da Terra de 0,04 μg/g, contra 0,504 μg/g. Esses resultados evidenciam que o Emissário Submarino de Santos é fonte de mercúrio para os sítios bióticos e abióticos para a Baía de Santos.

Para uma análise final, constata-se que a poluição por mercúrio ainda é inexistente em alguns pontos do sistema, tais como 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 27, 29 e 31; a maioria desses locais fica situada na baía de Santos, indicando que provavelmente o mar está sendo o maior agente diluidor desse metal ao longo do gradiente estudado. As concentrações determinadas nesse setor são, em geral baixas (com valores médios de 0,12 μg.g-1) quando comparadas com áreas contaminadas por esse metal, e devem representar o "background" da geologia regional isenta de mercúrio.

Para o arsênio, observa-se uma acumulação significativa desse elemento nos sedimentos nos pontos 13 e 14 (largo da Pompeba e de São Vicente/Canal de São Vicente), com valores de 27-24μg/g, respectivamente. Para o Canal de Santos, destaca-se o ponto 7 (largo do Canéu), que atingiu um valor de 21 μg/g. Já para o setor da Baía de Santos, os pontos 26 e 30 (Emissário Submarino de Santos e ilha das Palmas) apresentam teor de 12 μg/g para ambos os pontos.

No seu ciclo através do ecossistema aquático, o arsênio acumula-se especialmente nos peixes, nos quais encontram-se concentrações mais elevadas do que em organismos terrestres. Existe uma grande correlação entre concentração de arsênio em bivalves (por exemplo ostra e mexilhões) e a presença desse metal no sedimento. Teores de arsênio entre 1-10 μg/g podem ser extremamente tóxicos para uma grande variedade de organismos marinhos.

Observou-se correlações intermediárias entre o arsênio (R = 0,640985) e mercúrio (R = 0,503525) com os conteúdos orgânicos dos sedimentos (MO), sugerindo que uma vez depositados, esses elementos químicos são possivelmente influenciados por substância orgânicas. De certa maneira, as análises dessas correlações mostram que tanto o mercúrio como o arsênio têm probabilidade de se tornarem biodisponíveis para o meio ambiente e consequentemente para biota associada.

CONCLUSÕES

Nessa pesquisa conclui-se que as fontes naturais de matéria orgânica são possivelmente oriundas do continente através do fluxo fluvial do sistema de drenagem, manguezais e em princípio da produção primária do fitoplâncton. Já as fontes artificias são provavelmente provenientes dos esgotos domésticos, lixões a "céu aberto", atividades portuárias/industriais e o Emissário Submarino de Santos.

Notou-se que nos locais mais afastados dos Canais de Santos e São Vicente, ocorre uma diminuição da carga de contaminante em direção à baía de Santos, possivelmente por tratar-se de um ambiente mais aberto, com renovação quase constante de águas oceânicas. A zona oeste dessa baía mostrou-se ser mais preservada em relação à área leste, acompanhando a direção da corrente que flui de W a E, com rumo secundário passando a W da ponta de Itaipu.

Este estudo evidenciou também que há uma tendência do mercúrio e arsênio a sofrerem adsorção pela matéria orgânica, formando assim complexos organo-metálicos, segundo as correlações determinadas. A distribuição desses elementos químicos nos sedimentos de fundo do Sistema Estuarino de Santos parece ser influenciada pelos efluentes locais, pela circulação de água no sistema e em princípio pelos parâmetros físicos e físico-químicos reinantes neste ecossistema. Os valores mais altos encontrados próximos aos setores mais industrializados sinalizam uma possível influência das ações antrópicas nessas áreas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, E.S.; BONETTI, C.V.D.H.; BURONE, L.; BONETTI FILHO, J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System-Brazil. Mar. Pollution Bull., 40(2):165-173.

CETESB. 1990. Contaminação na bacia do rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática, 80p.

GESAMP. 1976. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. United Nations, Review of Harmful Substances, 80p. (Reports and Studies, 2.)

LIBES, S. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. New York, J. Wiley and Sons Ins, 734p.

MELO, L.E.C.; MORGANO, M.A. & MANTOVANI, D.M.B. 1999. Avaliação do teor de arsênio total em pescado de água doce. Rev. Inst. Adolfo Lutz, p.81-86.

PHILLIPS, D.J.H. 1990. Arsenic in aquatic organisms: a review emphasizing chemical speciation. Aquatic Toxicology (16):151-186.

SIQUEIRA, G.W. 2003. Estudo dos teores de metais pesados e elementos em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista/São Paulo) e Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental do Norte do Brasil). São Paulo, IO,USP, 308p. Tese de doutorado. Em preparação.

WEDEPOHOI, K.H. 1995. The composition of the continental crust. Geoch. Cosmoch. Acta, 59(7):1277-1232.

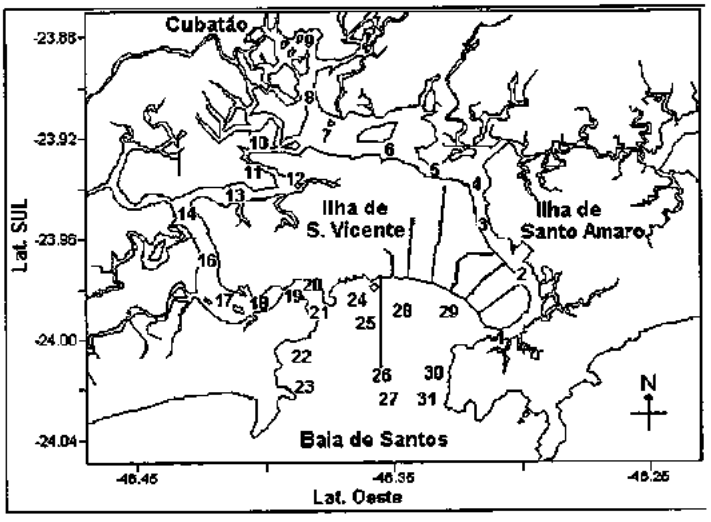


Figura 1. Mapa da região de estudo, com os pontos das coletas de sedimentos.

DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA LAGUNA DOS PATOS

Mirlean, N.[1]; Baisch, P.[1] & Kutter, V.[1]

[1]Departamento de Geociências (FURG). Rio Grande-RS. dgeonmir@furg.br

ABSTRACT

Current paper presents the most complete data on mercury distribution in the surface sediments of the Patos Lagoon. The background value of mercury in sediments of the lagoon was established as 53 μg kg-1. The three principal zones of mercury contamination are distinguished in the lagoon. The first zone is in the northern part of the lagoon close to Guaíba system, the second - in the southern part of the lagoon close to the River Camaquã and the third one in the estuary of the lagoon. Estuarine sediments are strongly polluted by mercury, which concentration in the surface sediments come up to 9000 μg kg-1. Domestic effluents are the principal sources of sediment pollution in estuary of the Patos Lagoon.

INTRODUÇÃO

O mercúrio apresenta um maior destaque entre os metais pesados, por atrair uma maior atenção em termos do risco ecológico para os sistemas aquáticos (Baeyens & Leermakers,1998; Sferra *et al.*, 1999; Harland *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 2001).

Com cerca de 11.000 km² de superfície, a Laguna dos Patos constitui-se na maior laguna fechada da América do Sul. Apesar de sua importância econômica e ambiental para toda a região, os estudos sobre a distribuição e poluição do mercúrio nesse sistema foram iniciados apenas nos últimos poucos anos. Contudo na bacia hidrográfica da laguna são localizados os principais centros industriais e urbanos do estado Rio Grande do Sul.

Em sua região sul a Laguna dos Patos desemboca do Oceano Atlântico formando uma considerável região estuarina, onde instalado um dos maiores portos do Brasil. Esta região apresenta um papel muito importante, pois serve como zona de alimentação e crescimento de várias espécies aquáticas com interesse pesqueiro, como peixes e crustáceos.

Esse trabalho apresenta a mais completa descrição sobre a distribuição, do mercúrio nos sedimentos da Laguna dos Patos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sedimentos da região lagunar e da zona estuarina da Laguna dos Patos foram coletados durante diferentes cruzeiros no período entre 1998 a 2002. Os estudos foram realizados por vários projetos da Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

As concentrações do mercúrio nos sedimentos superficiais ao longo de Laguna dos Patos variaram de 41.3 a 8924.7 μg kg^{-1}. Esses valores são resultantes de três campanhas de coletas e mostram a existência de uma estabilidade das concentrações de mercúrio em relação a cada ponto de amostragem.

Os teores do mercúrio ao longo da laguna apresentam-se uma distribuição muito variável (Figura 1). Verifica-se que existem pelo menos três zonas onde o mercúrio apresenta uma elevação dos teores nos sedimentos superficiais.

A primeira zona de concentração elevada situa-se na região norte lagunar, nas adjacências da foz do Sistema Guaíba (Figura 1, ponto L1). Os valores altos de mercúrio nesse local podem ser explicados pela deposição de material particulado contaminado por mercúrio resultante de influência dos efluentes da cidade Porto Alegre e das industrias localizadas nas bacias hidrográficas que alimentam o sistema Guaíba.

Nas células da parte norte e central da laguna a concentração do mercúrio nos sedimentos diminui significativamente, variando entre 49.0 a 62.2 μg kg^{-1}. Nessa parte da laguna o impacto antrópico reduz-se significativamente, pois não há assentamentos industriais e existe uma baixíssima densidade urbana em ambas margens lagunares. A média do mercúrio nesse segmento (53,5 μg kg^{-1}) pode ser aceito como o valor de background para sedimentos da Laguna e é próximo dos valores mundiais para sedimentos (Salomons & Forstner, 1984).

No entanto nas imediações da desembocadura do rio Camaquã (Figura 1, ponto C1) na laguna, o valor de mercúrio nos sedimentos apresenta um considerável aumento, atingindo 700 μg kg^{-1}. Esse aspecto pode ser atribuído à antiga atividade de garimpo efetuada na bacia hidrográfica do rio Camaquã (Pestana et al., 2000).

Na região sul do estuário, nas proximidades da cidade do Rio Grande a contaminação dos sedimentos por mercúrio torna-se evidente. Nas zonas de descarga de efluentes cloacais da cidade (Figura 1, ponto E3) a concentração de mercúrio atinge o seu mais elevado teor de todo o sistema lagunar (> 9000 μg kg^{-1}). A partir desse ponto em direção ao oceano a concentração do mercúrio nos sedimentos diminui gradualmente, até a atingir nos sedimentos marinhos teores muito semelhantes aos observados nas partes norte e central da Laguna dos Patos.

Os efluentes domésticos se caracterizam por apresentar a maior contaminação por mercúrio, e provavelmente constitui-se na maior fonte poluente de mercúrio para os sedimentos da zona estuarina da laguna. O material particulado dos efluentes deposita nos sedimentos de fundo nas proximidades da cidade. Devido os processos de resuspensão dos sedimentos superficiais das zonas rasas devido o efeito dos ventos de grande intensidade, o material fino em suspensão desloca-se em direção ao oceano, depositando-se ao longo do canal de navegação portuário (Figura 1, pontos E4-E7).

CONCLUSÕES

Os estudos de distribuição do mercúrio nos sedimentos superficiais na laguna dos Patos demonstram a existência de um significativo impacto antrópico em algumas regiões desse sistema aquático.

O valor do background do mercúrio estabelecido para os sedimentos lagunares é próximo dos valores mundiais para sedimentos. Identificam-se três zonas de contaminação dos sedimentos lagunares por mercúrio: A primeira integra a porção do extremo norte do corpo próximo ao sistema Guaíba, a segunda na célula lagunar sul nas proximidades da foz do Rio Camaquã, e a terceira na zona sul do estuário da laguna. Na região sul estuarina a concentração de mercúrio atinge o seu valor mais elevado teor de todo o sistema lagunar (~9000 μg kg^{-1}) e supera o valor de background em até 170 vezes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAEYENS, W. & LEERMAKERS, M. 1998 Elemental mercury concentrations and formation rates in the Scheldt estuary and the North *Sea. Mar. Chem.*, 60 (4):257-266.

HARLAND, B.J.; TAYLOR, D. & WITHER, A. 2000. The distribution of mercury and other trace metals in the sediments of the Mersey Estuary over 25 years; 1974-1998. *Sci. Tot. Environ.*, 25 (3): 45-62.

PESTANA, M.H.D.; FORMOSO, B.R.; LECHLER, P. & MILLER, J. 2000; Mercury in sediments from gold and gopher exploration areas in the Camaquã River Basin, Southern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.*, 13 (3):537-547.

SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984. *Metals in hydrocicle*. Springer-Verlag, 347p.

SFERRA, J.C.; FUCHSMAN, P.C.; WENNING, R.J. & BARBER, T.R. 1999. A site-specific evaluation of mercury toxicity in sediment. *Arch. Environ. Toxic.*, 37 (1): 488-495.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E. & LE ROUX, S.M. 2001. Sediment-water partitioning of inorganic mercury in estuaries. *Environ. Sci. Tech.*, 35(1):4648-4654.

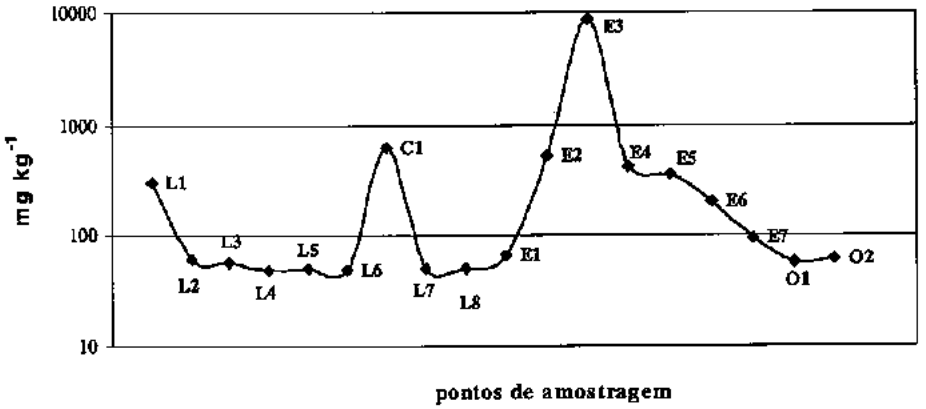


Figura 1. Distribuição do mercúrio nas sedimentas superficiais ao longo da Laguna dos Patos. Pontos marcados com L - laguna; E - estuário; O - oceano.

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E INTERSTICIAIS DO MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO PACOTÍ, CEARÁ, BRASIL

Lacerda, L.D.[1,3]; Mounier, S.[2]; Marins, R.V.[1] & Paraquetti, H.H.M.

[1]Instituto de Ciências do Mar (UFC). Fortaleza, CE; [2]Université de Toulon et du Var. France; [3]Depto. de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ

ABSTRACT

The distribution of Hg species, dissolved organic matter (DOC) and nutrients in pore waters of a mangrove ecosystem, show the migration of Hg from pore waters to tidal waters to be associated with DOC, generated by the incomplete oxidation of sedimentary organic matter by sulfate reduction. This explain previous results of Hg enrichment in mangrove waters and may contribute to contamination of the biota.

INTRODUÇÃO

Sedimentos de mangues acumulam metais precipitados como sulfetos, devido às condições anóxicas e ao metabolismo baseado na redução dissimilatória de sulfato. Esta acumulação é facilitada pela alta taxa de sedimentação, pela granulometria fina e rica em matéria orgânica, que facilita a adsorção e carreamento de metais da coluna d'água (Mounier *et al.*, 2001). Os sulfetos, entretanto, não são os únicos subprodutos da redução do sulfato. A baixa eficiência da respiração anaeróbica na decomposição da matéria orgânica resulta na produção de compostos orgânicos dissolvidos (COD) que complexam metais mantendo-os em solução nas águas intersticiais e facilitando sua exportação para águas superficiais. Esses compostos contribuem para a dissolução dos sulfetos presentes por complexação de superfície (Mounier *et al.*, 2001; Lu & Jaffe, 2001). A concentração de Hg dissolvido é maior na água que sai na maré baixa que na água que inunda o mangue na maré alta, sugerindo um enriquecimento durante sua permanência no mangue (Lacerda *et al.*, 2001). Mounier *et al.* (2001) e Lu & Jaffe (2001), baseados na similaridade das distribuições de COD e Hg, sugeriram que o enriquecimento de espécies dissolvidas ocorre pela migração de águas intersticiais para águas superficiais durante a maré alta, e a complexação com COD como o mecanismo responsável por este transporte. Estes estudos, não apresentam a especiação do Hg, tornando o modelo de complexação COD-Hg circunstancial. Neste estudo, é apresentada a especiação do Hg em águas intersticiais de um mangue no Rio Pacotí, CE, confirmando a presença de Hg orgânico dissolvido.

MATERIAL E MÉTODOS

O Rio Pacotí, região metropolitana de Fortaleza, CE (Figura 1), drena uma bacia de 1.260km². Estende-se por 113km da Serra de Baturité ao mar com grande área de mangues na foz, dominados por *Rhizophora mangle*, com árvores de 6-10 m de altura.

Na área foram coletadas em garrafas PET, previamente lavadas com a água local, 04 amostras de água superficial na calha do rio e no mangue na maré alta, cuidando-se para evitar contaminações. Em 04 pontos do mangue foram inseridos coletores plásticos de águas intersticiais a vácuo com ponta cerâmica porosa a diferentes profundidades (5, 15, 30 e 50 cm), 200 ml de água foram coletados em cada profundidade por tubos Tygon e seringas diretamente para as garrafas PET. No campo foram medidos a temperatura, o pH, o oxigênio dissolvido (OD) e a salinidade, com uma sonda YSI. No laboratório as amostras foram filtradas (<0,45μ) separando-se os sólidos em suspensão (TSS) e medidos nitratos (NO_3^-), nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) e Hg total dissolvido. Para a determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) e particulado (COP), usou-se filtros Whatman GF/F, previamente calcinados a 200°C e determinação por oxidação catalítica em um analisador Shimadzu TOC 5000. O Hg total dissolvido (Hg-tot) foi determinado após oxidação de 50 ml da amostra com 0,2ml de BrCl e redução com 1,0ml de $SnCl_2$ 1% em HCl 1%. O Hg^0 gerado foi medido por AFS em um espectrofotômetro de fluorescência atômica Tekran 2500. Nas águas intersticiais a adição dos reagentes foi seqüencial volatilizando primeiro o Hg^0, seguindo-se a adição de $SnCl_2$ reduzindo o Hg^{2+} (reativo), e adição de BrCl, oxidando o Hg orgânico (Hg-org) para redução com o $SnCl_2$. As amostras foram então oxidadas com *aqua regia* solubilizando o Hg-tot e estimado o Hg-org por diferença. O Hg no TSS foi medido após digestão dos filtros com *aqua regia* por CVAAS (espectrofotômetria de absorção atômica com vapor frio). Os limites de detecção foram: 0,1 $ng.L^{-1}$ para água e 1,0 $ng.g^{-1}$ para TSS (Marins *et al.*, 2002a; Mounier *et al.*, 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 compara as características hidroquímicas e as concentrações de Hg nas águas fluviais e de mangue no estuário do Rio Pacotí. Os resultados confirmam de maneira geral a influência do mangue sobre a hidroquímica. Em relação às águas do rio, as águas do mangue são mais salinas e alcalinas, resultado da evapo-transpiração das árvores de mangue, efeito já descrito para outras regiões (Ovalle *et al.*, 1990). Há também um aumento no TSS e na concentração de COD e NOD, sugerindo uma decomposição incompleta da matéria orgânica, confirmada pelo decréscimo das concentrações de OD. A menor concentração de NO_3^-, nas águas do mangue estão associadas às altas taxas de denitrificação típicas dos manguezais (Ovalle *et al.*, 1990).

Ocorreu um aumento significativo (até 3 vezes) no Hg total dissolvido e uma diminuição do Hg particulado. Marins *et al.* (2002b) relataram aumentos de até 4 vezes na concentração de Hg dissolvido em águas estuarinas após atravessarem manguezais, embora relatassem diminuição na concentração total de Hg, particularmente na sua forma particulada. Lacerda *et al.* (2001), mostraram aumentos significativos da concentração de Hg dissolvido em águas de mangues comparadas a águas marinhas, e na concentração de Hg dissolvido quando as águas da maré atravessam esses mangues, sugerindo uma exportação de Hg dissolvido das águas intersticiais para a superfície durante a maré alta. Similar ao aumento da reatividade de Hg verificado em estuários (Cossa & Gobeil, 2000).

A figura 2 apresenta a distribuição da salinidade, pH e potencial redox (Eh) em águas instersticiais coletadas em perfis de sedimentos do mangue. Ocorreram pequenos aumentos da salinidade (32 a 36) e do pH (6,4 a 8,0) entre 50cm de profundidade e a superfície. O Eh mostrou alta variação sugerindo sedimentos redutores (–120 a –156 mV) abaixo de 30cm de profundidade, e oxidantes (+42 a +50 mV) acima de 15cm, o que tem sido descrito como típico em sedimentos de mangues que tendem a ser anóxicos e ácidos em horizontes profundos (> 15cm de profundidade), resultando em diferentes processos de oxidação da matéria orgânica. Enquanto nos horizonte oxidantes, processos aeróbicos degradam a matéria orgânica com alta eficiência, em horizontes redutores a oxidação da matéria orgânica é dominada pela sulfato-redução, resultando na decomposição parcial da matéria orgânica e liberação para as águas intersticiais de COD (Mounier *et al.*, 2001).

A figura 3 apresenta a distribuição vertical de concentrações de COD e das espécies de Hg nas águas intersticiais. O COD acompanha o Eh, com elevadas concentrações nos horizontes redutores. No horizonte superficial oxidante, as concentrações de COD são menores, provavelmente devido à decomposição completa da matéria orgânica e à exportação de COD para águas superficiais e daí para o ambiente estuarino adjacente. A concentração total dissolvida de Hg aumenta 3 vezes, de 1,04 ng/L à 50cm de profundidade no sedimento para 3,0 ng/L em sub-superfície (10 a 15cm), diminuindo nas águas de superfície (1,07 ng/L à 0-5cm). O Hg elementar gasoso dissolvido permanece constante ao longo do perfil (0,10 a 0,14 ng/L), pouco afetado por alterações nas características físicas e químicas. O Hg reativo (principalmente Hg^{2+}), aumenta na superfície oxidante (0,88 ng/L) em relação aos horizontes redutores (0,38 a 0,43 ng/L). O Hg orgânico dissolvido varia muito ao longo do perfil, com comportamento similar ao COD e concentrações máximas em subsuperfície (10 a 15cm) (2,54 ng/L) e mínimas no horizonte redutor mais profundo (0,5 ng/L) e no horizonte superficial oxidante (0,9 ng/L). Isto segere que a decomposição parcial da matéria orgânica resulta em COD capaz de complexar Hg, transportando-o sob forma de organo-complexos para a superfície do sedimento. Nos horizontes mais oxidantes, parte destes complexos é decomposta, liberando Hg reativo para águas superficiais.

CONCLUSÃO

O mecanismo proposto explica o aumento dos teores de Hg quando da passagem do fluxo fluvial por regiões de mangues como relatado por Marins *et al.* (2002b) confirmando a capacidade destas áreas em gerar formas dissolvidas de Hg a partir dos sedimentos, associadas ao COD originado na decomposição parcial da matéria orgânica em ambientes redutores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Proj. n° 466.145/00-4) e a cooperação internacional CNPq/CNRS e CAPES-COFECUB com a Université de Toulon et du Var.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSSA, D. & GOBEIL, C. 2000. Mercury speciation in the Lower St. Lawrence Estuary. Can. *J. Fish. Aquat. Sci.*, 57:138-147.

LACERDA, L.D.; SILVA, L.F.F.; MARINS, R.V.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H.H.M. & BENAIM, J. 2001. Dissolved Hg concentrations and reactivity in mangrove waters from the Itacurussá Experimental Foresta, Sep SE Brazil. *Wetlands Ecol. Managt.* 9(4): 323-331.

LU, X. & JAFFE, R. 2001. Interaction between Hg (II) and natural dissolved organic matter: a fluorescence spectroscopy study. *Wat. Res.*, 35:1793-1803

MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.M.M. & AYRES G.A. 2002a. Alternativa analítica para especiação físico-química de Hg em águas costeiras tropicais. *Quím. Nova*, 25: 372-378.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H.H.M. & MARQUES, W.S. 2002b. Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos Rios Ceará e Pacotí, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Geochim. Brasil.*, 16(1): 27-35.

MOUNIER, S.; LACERDA, L.D.; MARINS, R.V. & BENAIM, J. 2001. Copper and mercury complexing capacity of organic matter from a mangrove mud flat environment, Sepetiba Bay, Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 67: 519-525.

OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. & SILVA, C.A.R. 1990. Factors affecting the hydrochemistry of a mangrove tidal creek in Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. Estuar. *Coast. Shelf Sci.* 31: 639-650.

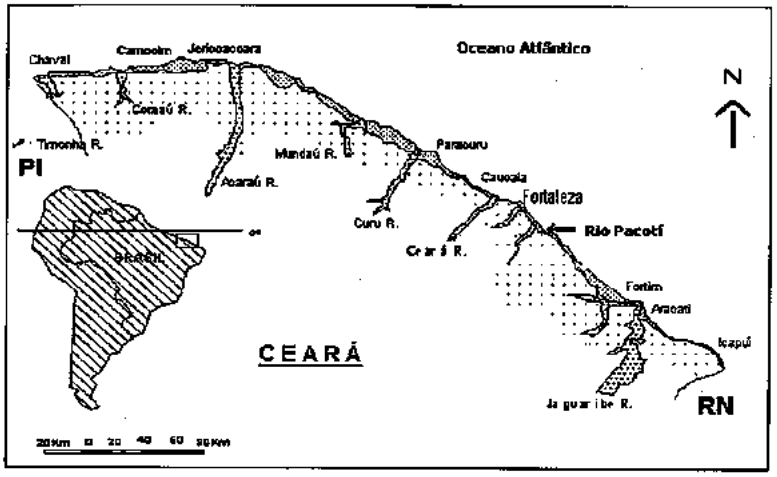


Figura 1. Localização do rio Pacotí, região metropolitana de Fortaleza, CE, Brasil.

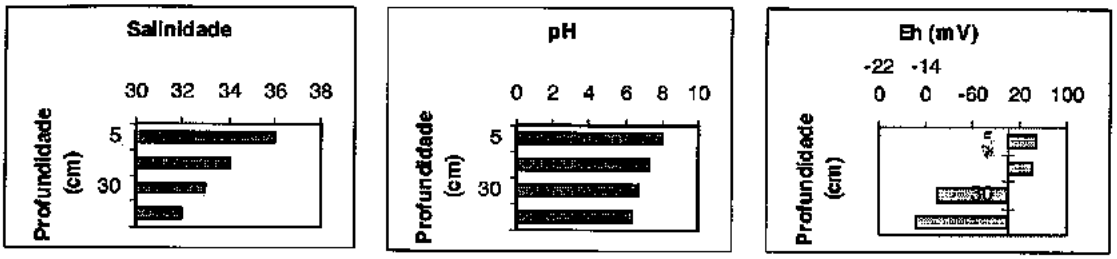


Figura 2. Distribuição vertical de parâmetros físico-químicos medidos em águas intersticiais em sedimentos do mangue do estuário do rio Pacotí, CE.

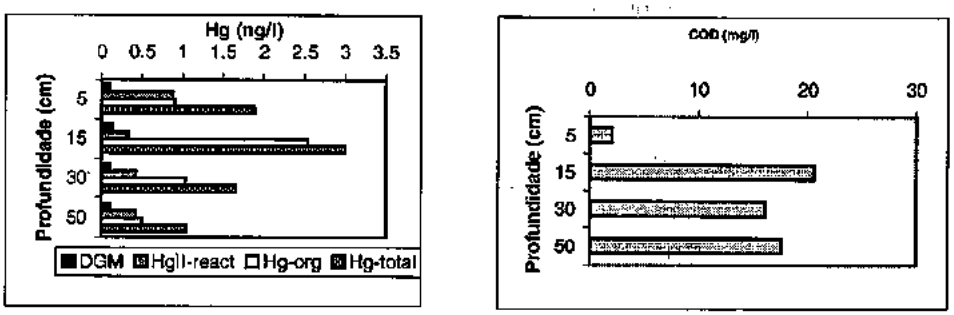


Figura 3. Especiação de Hg em águas intersticiais no manguezal do rio Pacotí, CE.

Tabela 1. Variáveis hidroquímicas e concentrações de Hg (média e desvio padrão) em águas superficiais do Rio Pacotí e do manguezal adjacente.

Local	T (°C)	pH	S	OD (mg/l)	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	COP (mg/l)	NO_3^- (µg/l)	NOD (µg/l)	Hg D (ng/l)	Hg P (ng/l)
Rio	29	7,8	5,8	7,2	20,4	10,2	0,89	580	<100	0,28	6,34
	0,2	0,8	1,2	0,3	1,7	0,1	0,07	100		0,02	0,1
Mangue	28	8,0	35,5	6,1	39,0	29,5	0,91	330	200	1,07	4,11
	0,1	0,5	0,6	0,3	2,8	0,8	0,12	100	100	0,06	0,06

ESTUDO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO MARANHÃO E ÁREA OCEÂNICA ADJACENTE

Delfino, I.B.[1]; Eschrique, S.A.[1]; Saraiva, A.L.L.[1] & Santos, M.L.S[2]

[1]GEMC-Grupo de Estudos Marinhos e Costeiros (UFPA). ismaily@ufpa.br; eschrique@bol.com.br; andreoceano@bol.com.br;
[2]Departamento de Oceanografia (UFPE). mdelssantos@hotmail.com

ABSTRACT

The present work was developed with the data gotten using the NOC. "ANTARES", during the Operation North III, inside of the context ofthe Program Evaluation of Sustainable Potential of the LivingResources in Economic Exclusive Zone - REVIZEE, having as objective the study of distribution of physical parameters (temperature and salinity) and chemical (dissolved oxygen, nitrate and fosfato), in two perpendicular profiles in the coast of the Maranhão Continental Platform and adjacent oceanic area. The values of the content of dissolved oxygen range from 3,22 a 6,27 µl.L-1, the salinity varied between 34,43 psu and maximum of 36,88 psu, where verified the oceanic water presence only. About the nutrients (nitrate and phosphate) in both the profiles, the lower concentrations had been found above of the thermocline, coinciding with the maximum of dissolved oxygen, and the higher concentrations below of the thermocline, coinciding with the minimum values of dissolved oxygen, showing the processes of the photosyntheses and degradation of the organic substance in the marine environment, as well as the strong influence of the thermocline in the distribution of these elements in the water column.

INTRODUÇÃO

No ambiente marinho, os principais sais nutrientes dissolvidos são os nitrogenados inorgânicos dissolvidos, fosfato e silicato, os quais condicionam o desenvolvimento da produção dos organismos fitoplanctônicos. Costa (1991) considera que além destes elementos nutrientes, a luz, a temperatura e a salinidade, como os parâmetros abióticos mais importantes no meio ambiente marinho, e o conhecimento destes parâmetros serve como um requisito básico para todos os modelos ecológicos.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a distribuição de parâmetros físicos (temperatura e salinidade) e químicos (oxigênio dissolvido, nitrato e fosfato), em dois perfis perpendiculares à costa (Figura 1), na área da Plataforma Continental do Maranhão e área oceânica adjacente, para melhor se entender a dinâmica destes parâmetros no ambiente marinho. Os dados foram obtidos durante a realização da Operação Norte III (30 de abril a 29 de junho de 1999), desenvolvida dentro do Programa Nacional de Avaliação do Potencial Sustentável dos Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva – REVIZEE.

MATERIAL E MÉTODOS

A temperatura e a salinidade foram medidas *in situ* através de CTD SeaBird, permitindo a monitoração em tempo real dos dados coletados. As amostras para as análises hidrológicas foram coletadas com garrafas de Niskin, colocadas em uma Rosette acoplada ao CTD. Para a determinação de oxigênio dissolvido, foi utilizado o método de Winkler, descrito em Strickland & Parsons (1972).

As amostras de água destinadas à determinação de nitrato e fosfato, foram filtradas em filtros GF/F com diâmetro de 47 mm, acondicionadas em frascos de polietileno e armazenadas em freezer, posteriormente foram analisadas no Laboratório de Oceanografia da Universidade Federal do Pará. Para a determinação do teor destes nutrientes utilizou-se metodologia descrita em Grasshof *et al.* (1983)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A distribuição superficial da salinidade não apresentou a presença de águas oriundas o rio Mearim, com mínimo de 34,43 psu e máximo de 36,54 psu (Tabela 1), apenas a presença de águas oceânicas, fato também verificado em toda a coluna d'água (Tabela 2).

Na ZEE norte, a temperatura superficial na água do mar, não apresenta amplitudes térmicas acentuadas, conforme descrito por Frazão *et al.* (2001), Santos & Silva (2000), os quais observaram uma variação superficial de temperatura de 1,20°C e de 1,76°C, respectivamente, destacando, no entanto, uma estratificação térmica na coluna d'água, caracterizando a presença da termoclina.

A distribuição superficial da temperatura na área em estudo apresentou uma oscilação de 27,17 a 28,95°C (Tabela 1), corroborando com os valores observados por Frazão *et al.*, e Santos & Silva (2000).

Com relação à distribuição vertical em ambos os perfis, foi possível observar na área da plataforma, um comportamento bastante uniforme, devido ao processo de turbulência da água, o qual produz a distribuição do calor por toda a massa d'água. Porém, em direção a *offshore* foi verificada uma diminuição da temperatura com o aumento da profundidade, verificando-se uma forte estratificação, iniciando próximo aos 100 m de profundidade, caracterizando o início da termoclina, conforme apresentado no perfil 1 (Figura 2), alcançando o mínimo de 4,87°C no perfil 1, e de 5,17°C no perfil 2 (Tabela 2).

A distribuição do oxigênio dissolvido não apresentou variações relevantes, tendo seus valores situados na faixa de 3,22 a 6,27 mg/L (Tabela 2). Os maiores valores foram encontrados na camada superficial, acima da termoclina, devido ao *input* da interface ar/oceano, a partir da atmosfera e pelo processo fotossintético. Abaixo da termoclina, houve uma diminuição deste gás, devido ao consumo deste gás pela oxidação da matéria orgânica (Figura 2), com o mínimo de 3,85 mg/L no perfil 1, e mínimo de 3,22 mg/L no perfil 2 (Tabela 2).

A distribuição dos nutrientes (nitrato e fosfato), os quais atuam como fatores limitantes da produção da biomassa fitoplânctonica, apresentaram os menores valores na camada superficial (Tabela 2), aumentando a partir da termoclina (Figura 3), sendo observado na profundidade de 704 m, para o nitrato o valor máximo de 18,5 µM, e para o fosfato o valor de 1,5 µM, no perfil 1 (Tabela 2). Demonstrando a influência da termoclina na distribuição destes elementos na coluna d'água.

CONCLUSÕES

As distribuições de temperatura e salinidade apresentaram um comportamento típico de baixas latitudes, sem grandes variações na superfície, e com a presença da termoclina permanente na coluna de água.

Em ambos os perfis estudados as concentrações de nitrato e fosfato foram menores acima da termoclina, coincidindo com o máximo de oxigênio dissolvido, enquanto abaixo da termoclina, as altas concentrações destes nutrientes coincidiram com os valores mínimos de oxigênio dissolvido, demonstrando, deste modo, os processos atuantes da fotossíntese e degradação da matéria orgânica no ambiente marinho, e a forte influência da termoclina na distribuição destes elementos na coluna de água.

AGRADECIMENTOS

Ao MMA, à Coordenação Geral do Comitê Executivo do Programa REVIZEE, ao CNPq, ao MCT, a SECIRM, a tripulação do NOc. "ANTARES", ao Prof. Dr. Maâmar El-Robrini - Coordenador do SCORE/NO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING, K. 1983. *Methods of Seawater Analysis*. 2. ed. Florida, Verlag - Chimie, 417 p.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R.A. 1972. *A practical handbook of sea water analysis*. 2. ed. *Fisher. Rese. Board of Canada Bull.*, 167:1-311.

FRAZÃO, E.P.; SANTOS, M.L.S. & EL-ROBRINI, M. 2001. Estudo da temperatura, salinidade e massas d'água na Plataforma Continental do Maranhão e área oceânica adjacente. *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 9. Natal: 31-32.

SANTOS, M.L.S. & SILVA, A.C. 2000. Estudo da temperatura, salinidade e massas d'água na Plataforma Continental do Amazonas e área oceânica adjacente. *Semana Nacional de Oceanografia*, 13 Anais. Itajaí: 432- 434.

COSTA, K.M.P. 1991. Hidrobiologia e Biomassa Primária da Região Nordeste do Brasil entre as Latitudes de 8°00'00" e 2°44'30"S e as Longitudes de 35°56'30"e 31°48'00"W. Recife, UFPE/CTG, 217 p. Dissertação de mestrado.

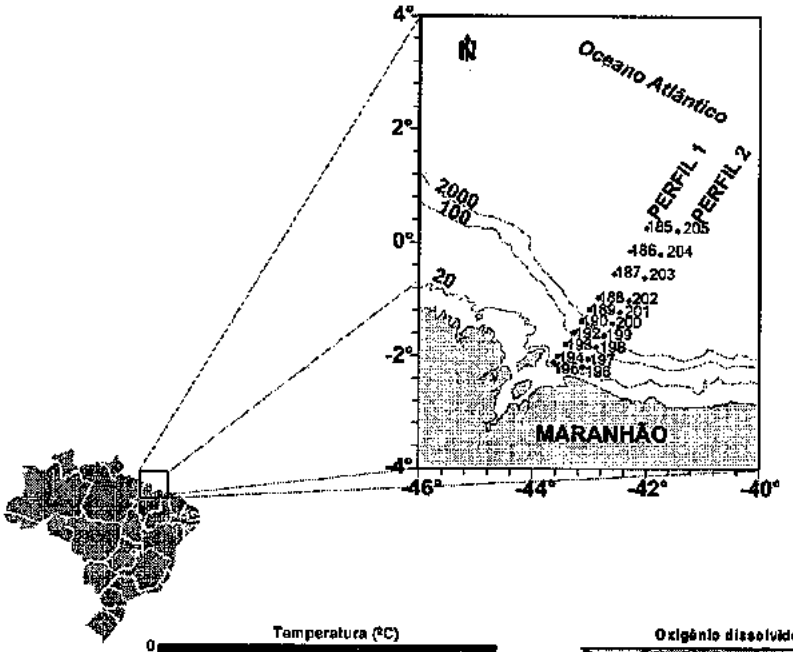


Figura 1. Mapa de localização das estações oceanográficas pontuais (Programa REVIZEE).

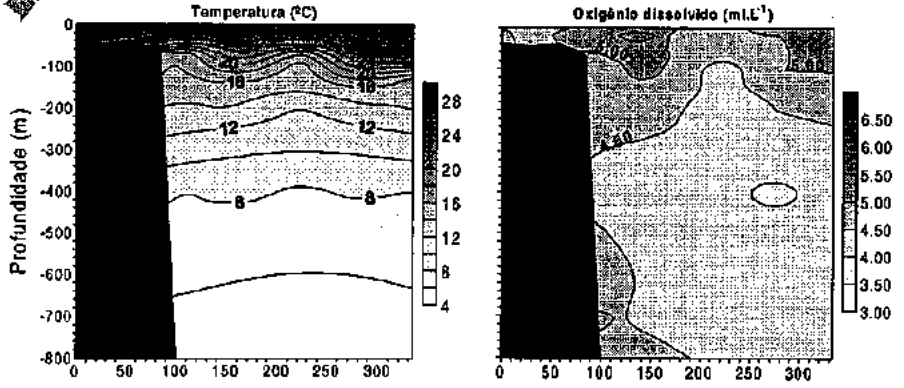


Figura 2. Distribuição de temperatura (°C) e oxigênio dissolvido (mL.L⁻¹) no Perfil 1.

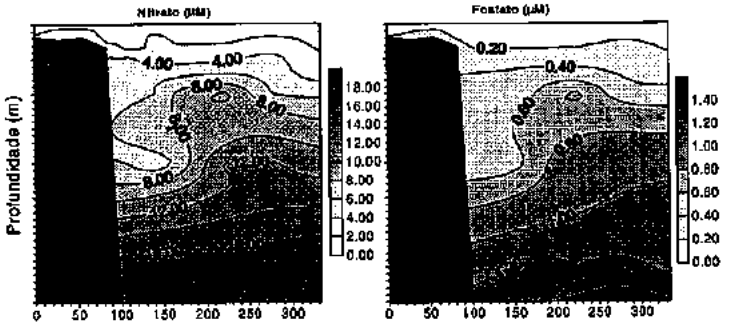


Figura 3: Distribuição do nitrato (µM) e fosfato (µM) no Perfil 1.

Tabela 1. Valores superficiais dos parâmetros físicos (temperatura, salinidade) e químicos (Oxigênio dissolvido, nitrato, fosfato) nos perfis 1 e 2.

	PERFIL 01			PERFIL 02		
	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo	Media
Temperatura (°C)	27,17	28,95	27,85	27,25	28,59	27,6
Salinidade (psu)	34,43	36,16	35,62	35,25	36,54	35,96
Oxigênio dissolvido ($mL.L^{-1}$)	4,79	5,38	5,04	4,75	5,86	5,04
Nitrato (µM)	0,71	0,98	0,85	0,64	1,14	0,89
Fosfato (µM)	0,06	0,08	0,07	0,06	0,12	0,08

Tabela 2. Valores verticais dos parâmetros físicos (temperatura, salinidade) e químicos (Oxigênio dissolvido, nitrato, fosfato) nos perfis 1 e 2.

	PERFIL 01			PERFIL 02		
	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo	Media
Temperatura (°C)	4,87	28,96	21,85	5,17	28,59	21,18
Salinidade (psu)	34,43	36,88	35,41	34,45	36,54	35,56
Oxigênio dissolvido ($mL.L^{-1}$)	3,85	6,27	4,86	3,22	6,06	4,8
Nitrato (µM)	0,71	18,5	4,23	0,69	18,01	4,29
Fosfato (µM)	0,06	1,5	0,31	0,06	1,32	0,34

ESTUDOS PRELIMINARES SOBRE OS FATORES QUE CONTROLAM A CONCENTRAÇÃO DOS NUTRIENTES (SILICATO E FOSFATO), NO ESTUÁRIO DA PRAIA DO BISPO - MOSQUEIRO/PA

Eschrique, S.A.[1]; Abreu, M.W.M.[1]; Alves, M.A.M.S.[1] & Santos, M.L.S.[2]

[1]GEMC-Grupo de Estudos Marinhos e Costeiros (UFPA). Belém-PA. samara@ufpa.br; [2]Depto. de Oceanografia (UFPE). Recife-PE.

ABSTRACT

This work considers the study of the hydrographic samples obtained in the beach of the Bispo (city of Mosqueiro-Belém/PA), in order to verify the determination of the physics and chemistries parameters of the water (phosphate, silicate and salinity) and to evaluate if it had or not it influence of the variation of the tide and anthropogenic influence in the collected points. The superficial values of salinity ranged from $0,92 \times 10^3$ to $1,662 \times 10^3$, the superficial concentration of dissolved nutrients (silicate and phosphate) showed, respectively, maximum of 65,2 $mmol.L^{-1}$ and 0,7$mmol.L^{-1}$, and minimum of 41,2 $mmol.L^{-1}$ and 0,3 $mmol.L^{-1}$. In this study, it was observed that the concentrations of nutrients analyzed (phosphate and silicate) showed higher concentrations in the ebb tide that those finding during the high tide and also was verified an inverse relation between the nutrients and the salinity, where the lesser values of phosphate and silicate had coincided with the greater of salinity.

INTRODUÇÃO

Os ecossistemas estuarinos são considerados ambientes eutróficos, devido à alta produtividade primária conduzindo uma relação direta com os nutrientes fornecidos por várias fontes (naturais – por lixiviação, fluxo de águas de rios e intemperismo; antropogênica – esgotos domésticos), que repõem os nutrientes perdidos por morte, degradação ou transporte da matéria orgânica (Flores Montes *et al.*, 1998).

A entrada de elevadas concentrações de nutrientes e de outras substâncias no estuário faz com que este atue como um filtro biogeoquímico, isto é, recicle essas substâncias antes de transferi-las ou exportá-las para a zona marinha costeira (Melo, 1998).

O presente trabalho se propõe ao estudo das amostras hidrológicas coletadas em 21 de agosto de 2002 nas águas estuarinas da praia do Bispo, localizada na ilha de Mosqueiro – Belém/PA, a fim de verificar a determinação dos parâmetros físico-químicos da água (fosfato, silicato e salinidade) e avaliar se houve ou não a influência da variação da maré e influência antropogênica nos pontos de coleta.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras hidrológicas foram coletadas somente à superfície, através da garrafa oceanográfica Van Dorn, com capacidade de 2,5 litros, durante a preamar (estações B, C e D) e baixa-mar (estação A) num único ponto do rio (trapiche da praia do Bispo, situado a 100 m da Vila na parte sul da ilha de Mosqueiro). As amostras de nutrientes (fosfato e silicato) foram armazenadas em garrafas de polietileno de 500 ml e mantidas refrigeradas, e as amostras de salinidade, armazenadas em frascos de vidro âmbar de 500 ml, sendo mantidas em temperatura ambiente, onde foram posteriormente analisadas no Laboratório de Oceanografia da Universidade Federal do Pará. Durante as coletas, foi utilizado um fluxômetro para a determinação da velocidade das correntes.

No laboratório, determinou-se a salinidade pelo método Mohr – Knudsen e os nutrientes por espectrofotometria molecular, ambos os métodos foram apresentados por Grasshoff *et al.* (1983).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As marés variaram entre 4,10 m na preamar e 1,80 m na baixa-mar, nos horários aproximados de 9:40h, 11:00h, 13:10h e 14:30h. Os valores das velocidades de correntes foram 0,2 m/s, 0,5 m/s, 0,5 m/s e 0,4 m/s, respectivamente para as estações A, B, C e D.

A distribuição da salinidade está sujeita às variações dos parâmetros ambientais, principalmente, da precipitação pluviométrica e da evaporação (Melo, 1998). Os valores superficiais de salinidade (Figura 1) para a área de estudo, variaram de $0{,}92 \times 10^3$ (na estação A) a $1{,}662 \times 10^3$ (na estação B), sendo mais elevados na preamar e mais baixos na baixa-mar, se desconsiderarmos o resultado obtido na estação A, o qual fugiu ao padrão de distribuição esperado para a salinidade no ambiente estuarino.

A variação gradual na salinidade da estação B para D é devido à retirada de águas salinas do oceano Atlântico (baixa-mar), fazendo com que a área fique com um maior aporte de águas fluviais. Isso ocorre porque, durante a preamar, há uma penetração de águas marinhas no estuário, em sentido oposto ao fluxo do rio, efeito este denominado de "maré salina".

Segundo Ottmann (1968) *apud* Pinheiro (1987), os principais fatores que interagem na penetração da maré salina são as oscilações das marés, a morfologia do estuário, a vazão de água doce fluvial, a evaporação e a precipitação pluviométrica na bacia estuarina.

O teor de silicato dissolvido à superfície (Figura 2) teve um máximo de 65,2 mmol.L^{-1} na baixa-mar, e um mínimo de 41,2 mmol.L^{-1}, na preamar. Segundo Melo (1998), o silicato apresenta um comportamento praticamente conservativo para ambientes estuarinos, estando sujeito aos processos físicos de diluição de águas fluviais de maior concentração em silício com águas marinhas costeiras de baixo teor do mesmo, visto que as principais fontes de silício para o estuário são as águas fluviais e a lixiviação das áreas adjacentes.

Os valores de silicato estiveram dentro do esperado para o ambiente, apresentando o seu menor valor na preamar e o maior na baixa-mar, que pode estar relacionado com a liberação dos mesmos pela ressuspensão dos sedimentos depositados no fundo, tendo em vista a diminuição da coluna de água durante a maré baixa, e pelo maior aporte de água doce proveniente de rios, que são ricas neste nutriente, não tendo praticamente nenhuma contribuição, em termo de silicato, por esgotos domésticos (Melo, 1998).

O íon fosfato tem sido considerado como um dos nutrientes limitantes da produtividade primária nos ambientes aquáticos, principalmente estuarinos. Branco (1986) *apud* Dias (1995), constatou que esgotos domésticos podem contribuir para o aumento da concentração de fósforo nas águas, principalmente considerando a crescente utilização de determinados tipos de detergentes contendo polifosfatos.

O resultado obtido para o fosfato dissolvido (Figura 3) oscilou entre 0,3 mmol.L^{-1} (estação B) a 0,7 mmol.L^{-1} (estação A), revelando a ação dominante de uma fonte antropogênica, principalmente, na maré alta. As amostras B, C e D seguiram o padrão esperado, de aumento de suas concentrações com a diminuição da salinidade, com exceção da amostra A, que apresentou um alto teor desse nutriente. Esse aumento provavelmente deve estar ligado à ação dos despejos domésticos e orgânicos, que segundo Dias (1995), nos meses de junho a agosto, a praia do Bispo é bastante freqüentada pelos nativos da ilha e por turistas, notando-se nítida contaminação urbana e visíveis sinais de degradação decorrentes de barcos pesqueiros.

CONCLUSÃO

Através dos valores de salinidade, identificamos que a área estudada está sujeita a influência de uma maré salina.

As altas concentrações do silicato na região estão relacionadas com o grande aporte fluvial, lixiviação e com o fluxo e refluxo de sedimentos.

Os teores de fosfato observados na praia do Bispo demonstraram que os principais responsáveis pela suas elevadas concentrações são as águas continentais e ação de despejos domésticos e orgânicos.

No local de estudo, observou-se que os teores de sais nutrientes avaliados (fosfato e silicato) apresentaram concentrações mais altas na baixa-mar que aquelas encontradas durante a preamar e também foi verificado uma relação inversa entre os nutrientes e a salinidade, onde os menores valores de fosfato e silicato coincidiram com os maiores de salinidade.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. MSc. Marcelo Augusto Moreno da Silva Alves da UFPA, a prof. Doutoranda Maria de Lourdes Souza Santos da UFPE, ao Coordenador do Curso de Graduação em Oceanografia da UFPA prof° Dr. Maâmar El-Robrini e aos alunos da turma 2000 do Curso de Graduação em Oceanografia da UFPA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FLORES MONTES, M.J.; MACÊDO, S.J.; KOENING, M.L. & LINS CORREIA, I. 1998. *Variação nictemeral do fitoplâncton e elementos nutrientes no canal de Santa Cruz, Itamaracá – PE – Brasil.* Recife, UFPE, Trabalho Oceanográficos, 26: 13-26.

GRASSHOFF, K; EHRHARDT, M. & KREAMLING, K. 1993. *Methods of seawater analysis* . Weihein, Verlag Chemie, 419p.

DIAS, L.M. 1995. *Balneabilidade das praias Estuarinas da Ilha de Mosqueiro (PA): Uma Visão Geoquímica Ambiental.* Belém, UFPA/Centro de Geociências, 44-120p. Dissertação de mestrado.

MELO, O.T. 1998. *Comportamento Biogeoquímico de nutrientes no estuário rio Bacanga Ilha de São Luís - MA.* Belém, UFPA/Centro de Geociências, 100 p. Dissertação de mestrado.

PINHEIRO, R.V.L. 1987. *Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará – Belém/PA.* Belém, UFPA/Centro de Geociências, 160 p. Dissertação de mestrado.

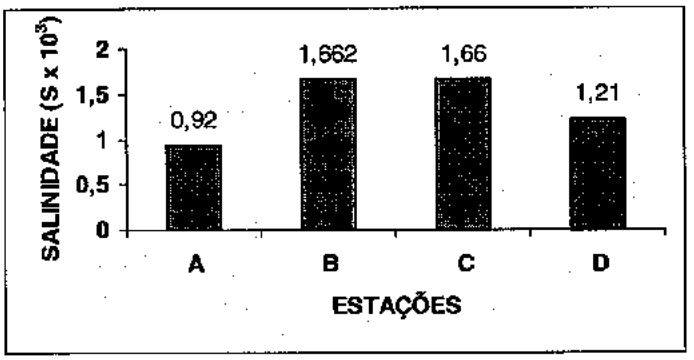


Figura 1. Distribuição superficial da salinidade na área estudada.

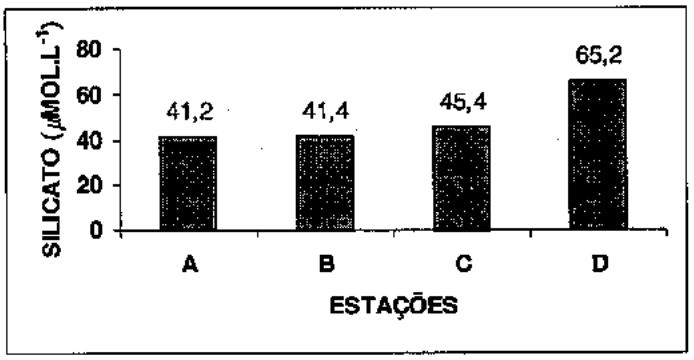


Figura 2. Distribuição superficial do silicato na área de estudo.

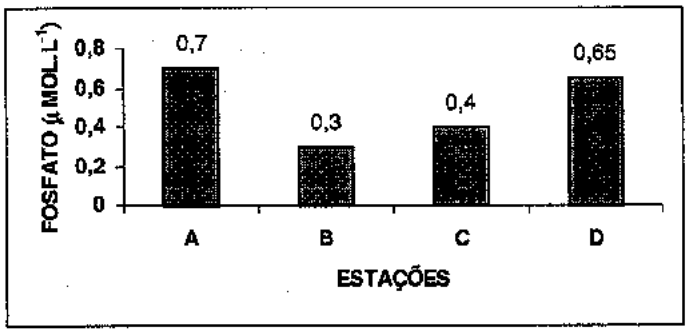


Figura 3. Distribuição Superficial do fosfato na área estudada.

PALEOPRODUTIVIDADE DA LAGOA DO CAÇÓ

Zocatelli, R.[1]; Cordeiro, R.C.[1]; Turcq, B.[1,2]; Sifeddine, A.[1,2]; Albuquerque, A.S.[1] & Bernardes, M.C.[1]

[1]Programa de Geoquímica, Instituto de Química (UFF). Niterói-RJ. renata_zocatelli@hotmail.com;
[2]Institute de Recherche pour le Development. Bondy, France.

ABSTRACT

In order to evaluate the paleoproductivity from Caçó Lake, Maranhão, northeastern Brazil, it was measure the chlorophyll pigment on two sediments cores from the center and closed to the margin of the lake. The pigments concentrations in the sediments were expressed as sediments pigments derived units (SPDU). Higher chlorophyll values in the sediments (8,0 SPDU) were found in the MA97/3 core dated from 14700 until 6400BP calibrated age, indicating the presence of aquatic vegetation during this period and characterizing the margin of the lake during this period. In contrast the chlorophyll values in the MA97/1 core, situated more inside of the lake showed lower values (0,02 a 1,5) from 17000 until 10000BP, indicating the absence of aquatic higher plants predominance in this zone and a lower productivity.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vários trabalhos têm utilizado a análise de pigmentos vegetais como traçador geoquímico em estudos paleoambientais em diversas escalas temporais (Sanger & Gorham, 1972; Engstrom *et al.*,1985; Swain, 1985; Cordeiro *et al.*, 1995; Steenbergen *et al.* 1994). Tanto a taxa de sedimentação de pigmentos quanto sua abundância na superfície do sedimento têm sido correlacionadas com a produtividade primária (Guilizzoni *et al.*, 1983). Este estudo apresenta os resultados de pigmentos em dois perfis sedimentares com o objetivo de contribuir ao entendimento das mudanças ambientais e climáticas na América do Sul durante os últimos 15000 anos AP.

DESENHO EXPERIMENTAL

A Lagoa do Caçó está situado no nordeste brasileiro, próximo a um largo complexo de dunas no litoral do Maranhão cerca de 100km da costa. Possui 5 km de extensão por 0,2-0,5 km de largura, com profundidade máxima de 12 m. Dois testemunhos foram coletados: MA97/1 e MA97/3 respectivamente ao centro e na margem da Lagoa do Caço. Os pigmentos sedimentares foram extraídos agitando e centrifugando cerca de 0,5 g de sedimento úmido em acetona 90% repetidamente quantas vezes fossem necessárias até o sobrenadante coletado estar claro. Os extratos foram completados até 50 ml e lidos em espectrofotômetro de varredura. As concentrações de pigmentos sedimentares foram expressas como: Unidade de Derivados de Pigmentos Sedimentares (UDPS). Uma UDPS é igual a uma absorbância de 1,0 em uma célula de 10 cm em 100 ml de solvente em 1,0 grama de matéria orgânica (Sanger & Gorham, 1972).

CONCLUSÕES

Valores relativamente altos de clorofila sedimentar (8,0 UDPS) foram encontrados no testemunho MA97/3 entre, aproximadamente, 14700 até 6400 AP, idade calibrada, indicando a presença de uma vegetação marginal no ponto de coleta do MA97/3 (Figura 1). Em contraposição os valores no testemunho MA97/1 variaram entre 0,02 UDPS em torno de 17000 AP idade calibrada a valores em torno de 1,5 UDPS após 10000 AP idade calibrada (Figura 2).

FINANCIAMENTO

ORSTOM e CNPq através do Programa AIMPACT ("Análise Integrada de Marcadores Paleoambientais Continentais e Costeiros Tropicais).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORDEIRO, R.C. 1995. *Mudanças paleoambientais e ocorrência de incêndios nos últimos 7400 anos, na região de Carajás, Pará.* Niterói, Universidade Federal Fluminense, 144p. Dissertação de mestrado.

ENGSTROM, D.R.; SWAIN, E.B.; KINGSTON, J.C. 1985. A paleolimnological record of human disturbance from Harvey's lake, Vermont: geochemistry, pigments and diatoms. *Freshwater Biology*, 15:261-288.

GUILIZZONI, P.; BONOMI, G.; GALANTI, G. & RUGGIU, D. 1983. Relationship between sedimentary pigments and primary production – Evidence from core analyses of 12 Italian Lakes. *Hydrobiologia*, 103:103-106.

SANGER, J.E. & GORHAM, E. 1972. Stratigraphy of fossil pigments as guide to the postglacial history of Kirchner marsh, Minnesota. *Limnol. and Oceanogr.*, 17:840-854.

STEENBERGEN, C.L.M.; KORTHALS, H.J. & DOBRYNIN, E.G. 1994. Algal and bacterial pigments in non-laminated lacustrine sediment: Studies of their sedimentation, degradation and stratigraphy. *Microbiol. Ecology.*, 13:335-352.

SWAIN, E.B. 1985. Measurement and interpretation of sedimentary pigments. *Freshwater Biology*, 15:53-75.

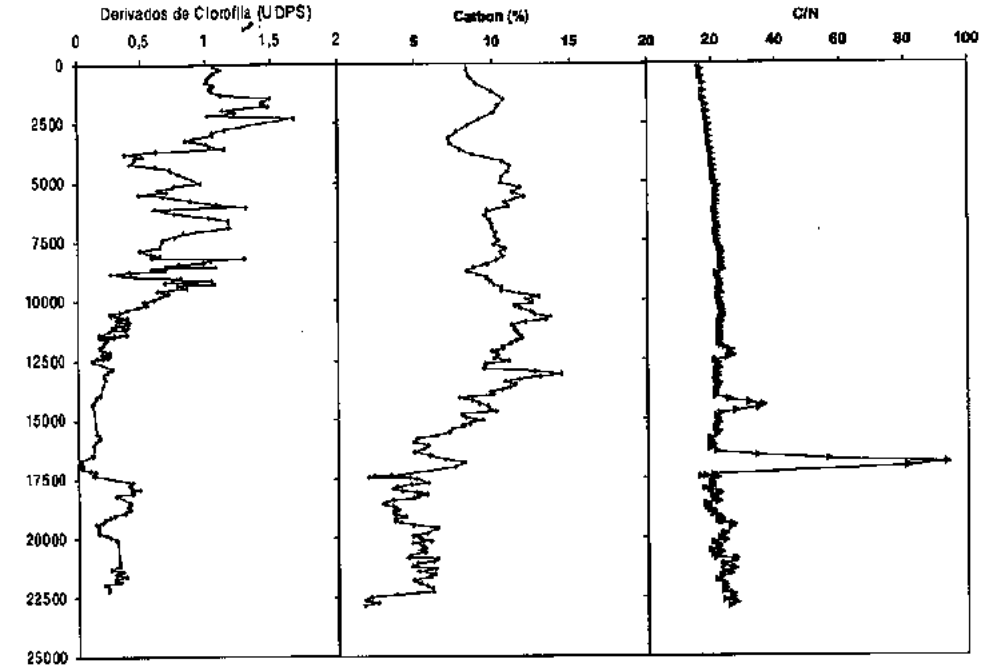


Figura 1. Perfil de clorofila sedimentar, carbono e relação C/N no testemunho MA97/1.

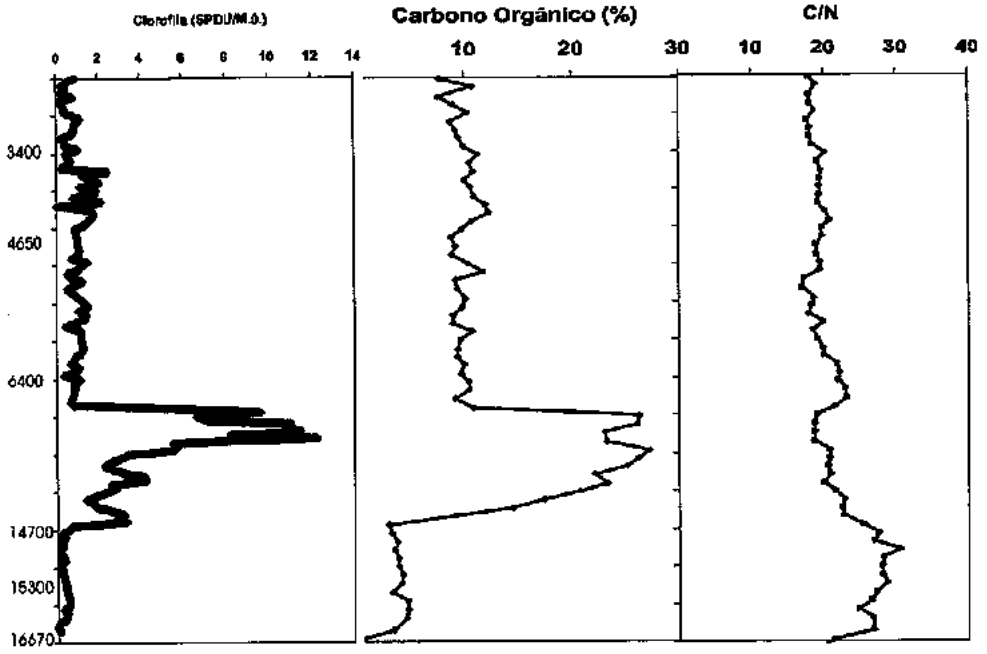


Figura 2. Perfil de clorofila sedimentar, carbono e relação C/N no testemunho MA97/3.

GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO ESTADO DO CEARÁ, BRASIL

Freire, G.S.S.[1]; Gomes, D.F. & Lima, S.F.[2]

[1]Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada, Departamento de Geologia (UFC). Fortaleza-CE;
[2] UFC - Campus Universitário do Pici. Fortaleza-CE. lgma@ufc.br

ABSTRACT

The study area consists of the continental shelf of the State of Ceará, which is about 573 km long and in width varies from 41Km, on the border with the State of Rio Grande do Norte, to 101Km on the border with the State of Piauí, (Freire, 1989; Freire 1998), with a slope varying from 1:670 at the inner shelf to 1:1,100 at the outer shelf.

Along all of the Northeastern shelf, the Ceará State' shelf is the one having the largest amount of clastic siliceous sediments, because it prevails along all of the inner shelf, reaching the continental slope of the shelf opposite to Fortaleza. There, one can find a large quantity of medium to coarse sand with a carbonate association which is characteristic of those terrigenous sediments, consisting of fragments of shells, micromollusks and foraminifers. The other prevailing facies is the one of the organogenous sediments, composed of Lithothamnium, Halimeda, more precisely, maerl of Halimeda, mollusks, benthonic foraminifers, and vermetids, with a concentration of $CaCO_3$ greater than 75%.

The sediments used for this study were collected in several oceanographic operations and the following elements were analyzed: $CaCO_3$, Al, Si, K, Ti, Fe, Mn, Cu, Ca, Mg, Sr, P, Cr and Ni.

With the result of the analyses, we observed the existence of two groups: a group of elements having a continental origin and consisting Al, Si and K, with correlation coefficients bigger than 0.8, with Ti, Fe, Mn and Cu also belonging to this group. The second group is composed of Ca, Mg, Sr, P, Cr and represents the typical elements of sea origin, which present a particular correlation matrix to Ca, Mg and Sr.

INTRODUÇÃO

A área de estudo compreende a Plataforma Continental do Estado do Ceará, que possui uma extensão aproximada de 573 km e largura variando de 41Km na divisa com o Estado do Rio Grande do Norte e 101Km na divisa do estado do Piauí, (Freire, 1989; Freire 1998), com uma declividade variando de 1:670 na plataforma interna e 1:1.100 na plataforma externa.

De toda a plataforma nordestina, a do Ceará é a que tem maior ocorrência de sedimentação silsiciclásticas, pois predomina em toda a plataforma interna, chegando até a quebra da plataforma defronte a Fortaleza. Observa-se aí uma grande ocorrência de areias médias a grosseira e com uma associação carbonática característica desses sedimentos terrígenos, fragmentos de conchas, micromoluscos e foraminíferos. A outra fácies predominante é a dos sedimentos organógenos compostos por *Lithothamnium*, Halimeda, mais precisamente, maerl de Halimeda, moluscos, foraminíferos bentônicos e vermetídios, com uma concentração de $CaCO_3$ superior a 75%, (Summerhayes *et al.*, 1975; Freire, 1985, 1998).

MATERIAL E MÉTODOS

Os sedimentos utilizados para este estudo foram coletados nas Operações Oceanográficas, GEOCOSTA I e II, a bordo do BPq. Prof. Martins Filho da Universidade Federal do Ceará, GEOMAR XVIII e XXI, a bordo no NOc. Almirante Câmara, NORDESTE I, II, III e IV no NOc. Antares do Centro de Hidrografia da Marinha e JOPs I e II com o RV Victor Hensen do Alfred Weneger Institute, por pesquisadores do Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram coletadas por meio de amostradores do tipo Van Veen e Box Core. Após a coleta os sedimentos foram quarteados para homogeneização das mesmas e coletadas subamostras para as análises textural e químicas. As amostras para análise textural foram separadas em frações finas (< 0,062mm) e grosseira (>0,061mm) a úmido. A porção grosseira foi depois separada mecanicamente em suas diversas frações, com intervalos de ¼ de phi. Para a análise química foi realizada em uma subamostra da fração total. A digestão se deu por ataque ácido (HCl 0,1N) para os trocáveis e ataque forte com água régia para as frações potencialmente trocáveis. Extratos em triplicatas foram analisados por espectrometria atômica convencional. A determinação do $CaCO_3$ foi realizada pelo método de Bernard modificado.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Após a análise do $CaCO_3$, observou-se a existência de dois fácies sedimentares bem distintos, uma bioclástica (carbonato) e outra siliciclástica. O fácies de bioclástico é caracterizado por areias de biodetríticas e cascalho oriundos de restos organismos calcários. Este fácies é dominado por algas vermelhas (Lithothamnium) e verde (Halimeda) associados a uma assembléia de fragmentos. Estende-se aproximadamente da isóbata de 20m até a borda externa da plataforma. A distribuição de matéria orgânica apresenta concentrações que variam de 23.6% a 46.0% com uma média de 44.5%), considerando que a concentração de $CaCO_3$ é sempre mais alta que 75%, chegando até a 95%.

O fácies terrígeno é caracterizado por sedimentos de siliclásticos, é composto por sedimentos palimseto e reliquias (Freire e Cavalcanti 1998, Jennerjahn *et al.* 1999; Arz *et al.* 1999;). Contribuição de terrígenos recentes é observada principalmente às proximidades das foz dos rios principais.

A distribuição dos elementos maiores e dos traço segue a tendência geral para os dois fácies. A matriz de correlação entre esses elementos caracteriza dois grupos bem distintos de elementos que refletem as fontes principais de sedimentos da plataforma continental. O grupo de elemento de origem continental consiste em Al, Si e K, com coeficientes de correlação maior que 0,8, neste grupo incluímos também Ti, Fe, Mn fora o Cu.

As maiores concentrações destes elementos ocorrem mais próximas à linha de costa comprovando a importância da contribuição fluvial. A mineralogia predominante do MES é quartzo e feldspatos na fração grossa (> 0,062mm) e quartzo, feldspatos e minerais de argila (kaolinita, Ilita e smectita) na fração menor que 0,062mm.

O grupo, Ca, Mg, Sr, P, Cr e Ni que representa os elementos típicos de origem marinha apresenta uma matriz de correlação, particular com Ca, Mg e Sr. A biomineralização absorção de metais dissolvidos durante o processo é responsável pela presença destes elementos em sedimentos de fundo, particularmente através de algas coralíneas *Lithothamnium* e Halimeda. Esses elementos Ca, Mg e Sr, são precipitados provavelmente como carbonato. P, Cr e Ni são porém provavelmente adsorvido e incluiu em materiais de biogênicos pela produção primária.

A distribuição de Si nos sedimentos siliciclásticos variou de 3.5 a 95.2%, com média de 76.1% de SiO_2, e nos bioclásticos a concentração de Si variarou de 0.16 a 49.3% (média = 0.58%). O Al variou de 0,18 a 1,69% (média = 0.6%) nos sedimentos siliciclásticos, e nos bioclásticos a foi de 0,02 para 0,18% (média = 0,05%). As maiores concentrações de Al e Si estão associadas com a influência direta de rios. Nos sedimentos siliciclásticos a concentração de Ca variou de 0.46% a 28.6%, com uma média de 5.6% com as maiores concentrações próximas à linha de costa. As maiores concentrações de Ca associadas a amostras enriquecidas em materiais biogênico e nos sedimentos bioclásticos apresentaram as maiores concentrações e variaram de 16,1% a 38,5%, e média de 32,1%). As mais altas concentrações de Ca estão associadas a áreas de domínio do Lithothamnium e da Halimeda, com concentrações de Ca de 44,8% e 48,5%.O Mg seguiu a mesma distribuição de Ca e seus teores de variaram de 0,05% a 3,9%, e média de 2,2%.

As concentrações de fosfato (P_2O_5) nos sedimentos terrígenos variaram de 0,01% à 0,19%, e média de 0,05%. Nos sedimentos organógenos as concentrações de fosfato são significativamente maiores, e variaram de 0,02 a 0,34% (média = 0,11%). O Ti variou de 60 a 1.890 ¼g.g^{-1} (média = 500 ¼g.g^{-1}) para os sedimentos terrígenos, nos sedimentos de organógenos as concentrações de Ti são muito mais baixas variando de 10 a 430 ¼g.g^{-1} (média = 150 ¼g.g^{-1}). Semelhantes concentrações foram informadas por Coutinho (1976) do Alagoas-Sergipe sedimentos de plataforma.

O Estrôncio apresenta concentrações maiores nos sedimentos organógenos, variando de 240 a 5.310 ¼g.g^{-1} (média = 2.500 ¼g.g^{-1}). As mais baixas cconcentrações de Sr ocorreram nos sedimentos terrígenos e variam de 73 para 3.701¼g.g^{-1}(média = 490 ¼.g^{-1}) . As concentrações de Fe e Mn são maiores nos sedimentos terrígenos e variam de 0,03 a 0,46% (média = 0,07%) e de 9 a 210 ¼.g^{-1} com uma média de 82 ¼g.g^{-1}),respectivamente. Nos sedimentos organógenos o Fe e o Mn apresentam baixas concentrações e variam de 0,01 a 0,30% (média = 0,04%) e de 9 a 190 ¼g.g^{-1} (média = 56 ¼g.g-1), respectivamente. As concentrações de Cu apresentaram-se ligeiramente mais altas nos sedimentos terrígenos e variaram de 3 a 42 ¼g.g^{-1}(média = 16¼g.g^{-1}). Nos sedimentos organógenos as concentrações de Cu variaram de 3 a 49 ¼g.g^{-1} (média = 10,5 ¼g.g^{-1}). As concentrações de Cu mais altas em sedimentos terrígenos (>25 ¼g.g^{-1}) estão sempre associadas as amostras particularmente enriquecido com matéria orgânica.

O cromo apresentou concentrações que variaram de 3 a 39 ¼g.g^{-1}(média = 12,9 ¼g.g^{-1}) nos sedimentos de terrígenos, enquanto que nos sedimentos organógenos a concentração variou de 5 a 63 ¼g.g^{-1}, com média de 26,9 ¼g.g^{-1}) considerando que nos sedimentos organógenos são maiores.

As concentrações de Níquel são ligeiramente maiores nos sedimentos organógenos (4 - 14 ¼g.g^{-1} e média de 5,7 ¼g.g^{-1}) que nos sedimentos terrígenos (4 - 12 ¼g.g^{-1}e média de 4,6 ¼g.g^{-1}). O níquel, embora de origem continental (Muller *et al.*, 1999), facilmente complexo com íones de cloreto em ambientes estuarinos (Lacerda e Abrão 1987), favorecendo sua incorporação na produtividade biológica e resultando em uma distribuição mais constante deste metal em sedimentos de plataforma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARZ, HW; PATZOLD, G. & WEFER, G. 1999. Climatic changes during the last glaciation recorded in sediment cores from the northeastern Brazilian Continental Margin. *Geo-Marine Lett.*, 19:209-218

FRANÇA, A.M.C.; COUTINHO, P.N. & SUMMERHAYES, C.P. 1976. Sedimentos superficiais da margem continental nordeste brasileira. *Rev. Bras. Geol.*, 6: 78-88

FREIRE, G.S.S. 1985. Geologia Marinha da Plataforma continental do Estado do Ceará. Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 132p. Dissertação de mestrado.

FREIRE, G.S.S. & CAVALCANTI, V.M.M. 1998. *A cobertura quaternária da plataforma continental do Estado do Ceará.* Fortaleza, DNPM.

JENNETJAHN, T.C.; ITTEKKOT, V.; CARVAIHO, C.E.V.; OVALLE A.R.C.; REZENDE, C.E. & ERLENKEUSER, H. 1999. Temporal variability of amino acid, hexosamine, and carbohydrate fluxes to the eastern Brazilian continental margin related to discharge of the Silo Francisco River, Brazil. *Geo-Marine Lett.*, 19: 202-208.

SUMMERHAYES, C.P.; DE MELO, U. & BARRETTO, H.T. 1976. The influence of upwelling on suspended matter and shelf sediments off southeastern Brazil. *J. Sed. Petrol.*, 46: 819-828.

CONCENTRAÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE DO ESTUÁRIO DE SANTOS-CUBATÃO (SP) E SEU COMPORTAMENTO SAZONAL

Wanilson Luiz-Silva, W.[1]; Matos, R.H.R.[2] & Kristosch, G.C.[2]

[1]Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. wanilson@ige.unicamp.br;
[2]UNESP- Pós-Graduação em Ciências Biológicas. Rio Claro-SP

ABSTRACT

Concentrations of several metals in surface sediment (<63 mm fraction) from Santos-Cubatão estuary in southeast Brazil were determined to obtain the contamination level in this highly polluted tropical area. Fifteen stations distributed through seven rivers were sampled from September 1997 to August 1998 (12 stations sampled monthly) and during March, June, September and December 1998 (three stations sampled quarterly). The results showed high anthropogenic content of Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr, La and Y (Morrão river, especially) and Hg (mainly in Cubatão river) in sediments. The variations in metal content were intepreted in the four seasons of 1998. In summer, Pb, Zn, Fe, La and Y concentrations increase. In addition, variations in the Cu, Mn, Cr and Hg content in sediments showed no seasonal correlation. Positive significant correlations between Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr, La and Y in the studied sediments suggest common anthropogenic source and identical behaviour during the transport. On the other hand, no correlations with these metals reveal different source for Hg.

INTRODUÇÃO

A industrialização e urbanização de áreas litorâneas têm contribuído para a contaminação de ambientes costeiros, a exemplo da poluição por metais-traço em zonas estuarinas. Os rios e correntes transportam os produtos do intemperismo nas formas dissolvida e particulada e ao alcançarem o ambiente estuarino, um grande número de processos físico-químicos promove a remoção dos metais da coluna de água para os sedimentos. Em áreas impactadas, estes sedimentos podem conter uma mistura de produtos do intemperismo e antrópicos. Uma vez contaminados, os sedimentos representam uma fonte latente de degradação continuada do ambiente, que podem deteriorar a qualidade da água após a redução ou mesmo o abatimento completo das emissões antrópicas.

Os sedimentos do estuário de Santos-Cubatão (SP) têm sido considerados contaminados, especialmente por metais pesados, desde os anos de 1970. O município de Cubatão abriga um importante pólo industrial do Brasil, contendo mais de uma centena de fábricas, incluindo indústrias químicas, petroquímicas e de fertilizantes, além de uma grande siderúrgica, as quais são as principais fontes de poluição da área (Luiz-Silva *et al.*, 2002). Nos anos de 1980, as incontroláveis emissões de sólidos, líquidos e gases colocaram esta região no cenário das discussões ambientais mundiais. Neste trabalho, é apresentada e discutida a geoquímica multielementar de sedimentos de superfície deste estuário, com o objetivo de avaliar a distribuição espacial e sazonal da contaminação atual.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo (Figura 1) cobre parte dos manguezais entre as cidades de Cubatão e Santos (SP), situadas à montante e jusante, respectivamente, dos rios investigados. Alguns rios são usados para despejos de águas industriais. Sedimentos de superfície foram coletados em 15 estações de amostragem, distribuídas no Largo do Caneu (estações GD, GE e GF), que é um canal de navegação, e em alguns de seus tributários, como os rios Cubatão – principal local de despejos de efluentes industriais (estações GA, GB e GC), Cascalho (estações GG, GH e GI), Casqueiro (estações RA, RB e RC), Capivari (estação GL), Morrão (estação GJ) e Pedreira (estação GK). Com exceção das estações GL, GJ e GK, amostradas nos meses de março, junho, setembro e dezembro de 1998, as demais estações foram amostradas mensalmente durante o período de setembro de 1997 a agosto de 1998, totalizando 156 amostras de sedimentos. Nas estações de amostragem (área de ~2 m²), bem referenciadas, amostras compostas foram coletadas manualmente (com luvas de borracha; até 3 cm de profundidade) durante a maré baixa. Em seguida, as amostras foram secadas (25 a 30°C), desagregadas e peneiradas. O peneiramento a seco, comparativamente ao peneiramento por via úmida, é mais limpo e pode ser adequadamente usado na investigação do conteúdo de metais em sedimentos (Soares *et al.*, 1999). Uma alíquota da fração <63 mm de cada amostra foi submetida à digestão com água régia e analisada para Al, K, Li, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, As, Fe, Mn, Cr, V, La, Y (ICP-AES) e Hg (vapor a frio/AAS) – Laboratório Bondar Clegg (Vancouver, Canadá).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As proporções granulométricas dos sedimentos coletados apresentaram diferenças, às vezes significativas, entre amostras de uma mesma estação de coleta, ao longo do período de amostragem. Geralmente, a porcentagem em peso da fração <63 mm foi menor do que a fração >63 mm, predominando, portanto, sedimentos constituídos por areia fina com menor quantidade de silte-argila (29,18 ± 10,97% em peso). A variação observada na granulometria (sazonalmente não sistemática) deve ser reflexo da renovação (ativação) dos sedimentos durante o período de investigação.

Um resumo estatístico das concentrações dos elementos estudados é mostrado na tabela 1. O alumínio, Li e K (com coeficientes de correlação = 0,75) são apresentados como balizadores da heterogeneidade dos sedimentos, cujos coeficientes de variação (*CV* = razão entre as concentrações maior e menor) oscilam entre 3 e 3,7. Assim, considerou-se que os elementos com *CV* neste nível (i.e.

Ni, Co e As) estariam dentro dos limites de incerteza quanto às contribuições antrópicas. Em adição, o Cu ($CV = 8,4$), Pb (14,1), Zn (9), Fe (>5,4), Mn (35,6), Cr (6), La (41), Y (8) e Hg (65,1) foram considerados elementos com aporte antropogênico apreciável. Os valores de concentração de *background* de metais nos sedimentos do estuário (período pré-industrialização) ainda estão sendo investigados, mas os dados geoquímicos referentes aos rios Capivari e Pedreira possivelmente se aproximam destes valores (exceto Mn e Hg). As estações de amostragem nestes rios estão mais afastadas dos focos de poluição (área industrial) e os valores de concentração de metais, além de mais baixos (em geral), são parecidos. Ao contrário, os rios Cubatão e Morrão são seguramente as principais vias de entrada de contaminantes metálicos no estuário. A contaminação por mercúrio no rio Cubatão é conhecida desde os anos 1970 (Luiz-Silva *et al.*, 2002), mas a importância do rio Morrão como um dispersor antrópico potencial de Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr, La e Y constitui um novo enfoque da discussão ambiental. Chama-se a atenção para as concentrações significativas de La e Y que podem refletir um impacto antrópico significativo por elementos terras raras no estuário. De acordo com os dados, nota-se que, possivelmente, devido às condições físico-químicas do ambiente estuarino não permitirem grandes mobilidades de metais, estes tendem a se concentrar especialmente nos sedimentos dos rios que primeiro recebem os efluentes industriais (rios Cubatão e Morrão). Estes rios lançam suas águas poluídas no Largo do Caneu (drenagem principal), que avançam sobre as drenagens tributárias (rios Casqueiro, Cascalho, Capivari, Pedreira), em virtude do movimento das marés, promovendo a dispersão dos elementos em discussão.

A concentração sazonal (1998) dos principais metais poluidores nas estações de amostragem dos rios Cubatão e Morrão, os mais contaminados, e Capivari e Pedreira, os menos contaminados, é mostrada para comparação na tabela 2. A flutuação dos valores revela que não há uma sistemática geral para o estuário no que se refere à relação metal (concentração) versus estações do ano. No rio Morrão, o Cu, Pb, Zn, La, Y e Hg foram mais concentrados no verão (primavera), ao contrário do Mn e Cr, no inverno (outono). O rio Capivari, já mostra uma tendência inversa. Em geral, considerando os sete rios investigados, nota-se uma tendência de maior concentração dos metais no verão, mas isso não é regra para todos os elementos. Esse modelo é observado nos casos do Pb, Zn, Fe, La e Y. O Cu divide-se entre o verão e o inverno, sendo os locais mais contaminados com maior concentração no verão. O Mn e Cr exibem maiores concentrações no inverno (outono) nas áreas mais contaminadas, o que não se repete nas áreas menos contaminadas. No caso do Hg, não foi observada relação entre sua concentração e as estações do ano. Assim, de acordo com esses resultados, é preciso cautela na interpretação geoquímica de sedimentos estuarinos coletados em diferentes períodos do ano.

Na tabela 3 são mostrados os coeficientes de correlação para os metais, considerando-se também os índices de pluviosidade registrados na área na época da amostragem (estação meteorológica de Samarita, São Vicente-SP). Nota-se que não há correlação entre as concentrações dos metais e a pluviosidade. Assim, como o incremento na concentração de alguns metais é sazonal, conforme discutido acima, outros fatores ambientais devem estar promovendo mudanças no fluxo desses elementos. Os coeficientes de correlação também sugerem origem comum e comportamento idêntico durante o transporte para o Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr, La e Y (coeficientes de correlação entre 0,6 e 0,9). Ao contrário, com base nos coeficientes (-0,1 a 0,3), o Hg deve ter origem diferente desses metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R. & KRISTOSCH, G.C. 2002. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova*, 25: 753–756.

SOARES, H.M.V.M. *et al.* 1999. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environ. Pollut.*, 105: 311-323.

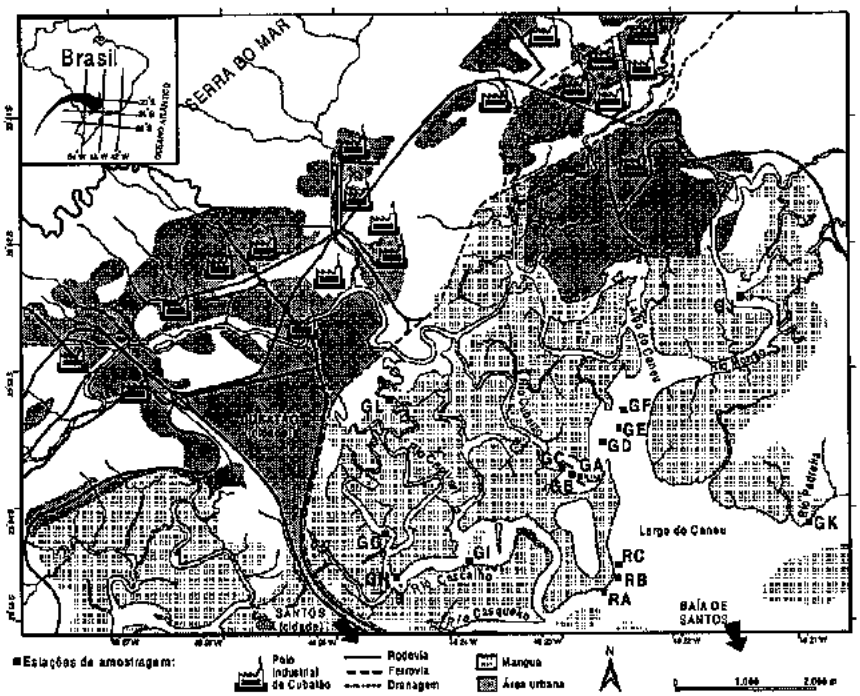


Figura 1. Estuário de Santos-Cubatão com a localização das estações de amostragem.

Tabela 1. Concentração de alguns metais em sedimentos de superfície de 15 estações de amostragem no estuário de Santos-Cubatão, entre 1997 e 1998 (n = 156). Al, K e Fe em %, os demais em ppm; *CV* é o coeficiente de variação (razão entre as concentrações maior e menor); entre parênteses, os números de estações/amostras; *dspad* = desvio padrão; os principais contaminantes do estuário estão destacados.

	Al	Li	K	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	As	Fe*	Mn	Cr	V	La	Y	Hg
Média	2,9	36	0,5	34	25	108	21	9,4	8,4	4,2	421	45	41	34	12	1,0
Menor	1,3	15	0,2	13	9	53	10	4,0	<5,0	1,9	160	23	20	11	6	0,1
Maior	4,1	56	0,6	109	127	476	39	14,0	15,0	>10,0	5699	138	58	450	48	6,8
dspad	0,5	6,6	0,1	13,3	14,1	57,9	4,4	1,8	2,3	1,2	698	15,8	7,3	39	3,8	0,9
CV	3,0	3,7	3,2	8,4	14,1	9,0	3,9	3,5	3,0	>5,4	35,6	6,0	2,9	41	8,0	65,1
Média por rio						*limite superior de detecção = 10%										
Largo Caneu (3/36)				31	27	110				4,3	321	44		36	12	1,0
Cubatão (3/36)				32	22	94				3,9	276	45		34	12	1,73
Cascalho (3/36)				38	23	112				4,9	411	46		26	11	0,4
Casqueiro (3/36)				31	20	86				3,3	236	38		23	10	1,04
Capivari (1/4)				31	18	80				3,8	518	40		25	11	0,3
Morrão (1/4)				91	104	440				10	4526	127		214	28	0,5
Pedreira (1/4)				28	25	95				3,7	238	42		24	10	0,6

Tabela 2. Concentração sazonal (verão-Ver, outono-Out, inverno-Inv, primavera-Pri) de metais (ppm; Fe em %) em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão. O Al (%) é mostrado como referência.

	Al	Cu	Pb	Zn	Fe*	Mn	Cr	La	Y	Hg
Rio Capivari (estação de amostragem GL, n = 1)										
Ver/98	2,6	29	13	66	3,0	443	36	23	10	0,26
Out/98	2,5	31	20	94	4,3	302	39	25	10	0,40
Inv/98	3,3	38	21	83	4,2	391	44	26	11	0,38
Pri/98	3,0	25	16	76	3,6	935	39	26	11	0,18
Rio Pedreira (estação GK, n = 1)										
Ver/98	3,4	23	27	88	3,7	228	43	24	11	0,61
Out/98	3,3	22	22	89	3,6	239	40	24	10	0,59
Inv/98	3,1	39	26	99	3,7	243	42	24	10	0,59
Pri/98	3,4	26	24	97	3,6	243	42	25	10	0,57
Rio Morrão (estação GJ, n = 1)										
Ver/98	3,2	108	127	454	>10	3276	117	450	48	0,58
Out/98	1,8	68	92	406	>10	5578	134	81	14	0,37
Inv/98	1,8	78	96	424	>10	5699	138	75	14	0,41
Pri/98	3,1	109	101	476	>10	3551	120	248	34	0,42
Rio Cubatão (estação GC, n = 3; média)			*limite superior de detecção = 10%							
Ver/98	3,2	33	24	106	4,3	304	44	35	13	1,47
Out/98	3,5	34	19	87	4,3	316	46	26	12	4,04
Inv/98	3,4	42	21	89	4,3	280	47	24	11	2,85
Pri/98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3. Coeficientes de correlação para as concentrações de metais em sedimentos de superfície do estuário de Santos Cubatão (n = 156). Plu é a pluviosidade acumulada em cada mês de amostragem.

	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	Cr	La	Y	Hg	Plu
Cu	1,0									
Pb	0,7	1,0								
Zn	0,8	1,0	1,0							
Fe	0,7	0,8	0,9	1,0						
Mn	0,6	0,8	0,9	0,8	1,0					
Cr	0,7	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0				
La	0,6	0,8	0,8	0,6	0,6	0,7	1,0			
Y	0,6	0,8	0,7	0,6	0,5	0,7	0,9	1,0		
Hg	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	-0,1	0,0	1,0	
Plu	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	1,0

DISTRIBUIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO FÓSFORO SEDIMENTAR NO SISTEMA ESTUARINO LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE, ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

Barcellos, R.L.[1]; Berbel, G.B.B.[2]; Braga, E.S.[2] & Furtado, V.V.[1]

[1]Laboratório de Sedimentologia (DOF), Instituto Oceanográfico (USP). São Paulo-SP. rlb@usp.br; vfurtado@usp.br;
[1]Laboratório de Química de Nutrientes (DOF), Instituto Oceanográfico (USP). glauciaberbel@uol.com.br; edsbraga@usp.br
Apoio financeiro: FAPESP, projetos: procs. 01/01283-9 e 02/13232-2

ABSTRACT

The objective of the present work is a preliminary evaluation about sedimentary phosphorus distribution and characteristics in Cananéia-Iguape lagoonal-estuarine system, São Paulo State, Brazil. Higher phosphorus contents presents a significant correlation with finer grain size sediments. A clear differentiation between the north and south part of the system was observed. This is related to the dominance of inorganic phosphorus compared to organic, due to a differential riverine material input to the northern part of the estuary. The sedimentary phosphorus contents presented similar values compared to other world's estuarine environments. The results were reproductive, presenting a low standard deviation between the samples replies (only 7% of average error). The C/P ratios demonstrate to be a good parameter for organic matter sources evaluation in the estuarine system

INTRODUÇÃO

Em regiões costeiras, os estuários estão entre os ambientes mais férteis, sendo considerados como a principal zona de deposição de material em suspensão, oriundos da produção primária ou de fontes continentais (mineral ou antrópica) (Etcheber *et al.*, 1999). A composição da matéria orgânica em, estuários, compreende um espectro de material dissolvido, coloidal e particulado introduzido no sistema por variadas fontes (Thornton & McManus, 1994). O fósforo é um dos elementos da matéria orgânica, sujeito a ser retido nos sedimentos estuarinos. Este elemento ocorre em ambientes da superfície terrestre, principalmente na forma de orto-fosfato, sendo um nutriente essencial e imprescindível para a síntese orgânica no ambiente marinho (Chester & Riley, 1978). A distribuição do fósforo sedimentar, em ambientes estuarinos, ocorre em função das características gerais de cada estuário em particular, determinadas por fatores relacionados à sua própria gênese e morfologia, e condições hidrodinâmicas, físico-químicas, biológicas e climáticas locais. Da mesma forma que a razão C/N, a razão C/P pode ser utilizada na determinação da origem da matéria orgânica presente nos sedimentos (Ruttenberg & Goñi, 1997). Segundo estes autores, as razões C/P observadas no fitoplâncton marinho, tecidos foliares e lenhosos de plantas superiores, e bactérias foram: 106, de 300 a 1300, > 1300 e de 7 a 80, respectivamente. O objetivo do presente trabalho é a avaliação preliminar da distribuição e características do fósforo sedimentar (total, inorgânico e orgânico) e da razão C/P, no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP).

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é o sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, localizado no litoral sul do estado de São Paulo (Figura 1). Este sistema é composto por 4 corpos d'água lagunares (Mar Pequeno, Mar de Cananéia, Mar de Cubatão e Baía de Trapandé), e de duas desembocaduras principais, as Barras de Cananéia e de Icapara, sendo separado do oceano pela Ilha Comprida. Manguezais bem desenvolvidos estão presentes (200 km²), além de grandes áreas preservadas da Floresta Tropical Pluvial Atlântica. A ocupação humana é maior na porção norte do sistema, área em que impactos ambientais já são observados.

A propagação da onda de maré é o principal processo que dirige a circulação hidrodinâmica no sistema e promove as misturas entre as águas oceânicas e estuarinas. O aporte de água doce e a ação de ventos, embora de importância secundária, também contribuem para este processo (Bonetti Filho *et al.*, 1996). O rio Ribeira de Iguape, através do canal artificial do Valo Grande, é o maior contribuinte de material terrígeno e nutrientes para o sistema estuarino, principalmente em sua porção central e norte. A porção sul do sistema, por sua vez, é associada a uma pequena bacia hidrográfica (1.340 km²), fornecendo um aporte limitado de água doce, sedimentos finos e nutrientes, exceto em eventos de alta pluviosidade. Braga (1995) afirma que nenhum nutriente foi considerado como limitante para produção primária, podendo a região ser considerada como um sistema eutrófico.

Em relação à composição textural dos sedimentos, os dados observados indicam que na maioria do sistema ocorre um domínio de sedimentos arenosos (Tessler, 1982; Barcellos & Furtado, 2003). Em todo o estuário, a distribuição de carbono orgânico e nitrogênio total é concordante com a distribuição de lama, com maiores teores, estando associados, em geral, a áreas de baixa hidrodinâmica. Os teores de enxofre apresentam uma distribuição aleatória, com altos valores localizados próximos de núcleos com baixos teores (Barcellos & Furtado, 2003).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas no verão de 2002, através de um pegador de mandíbulas tipo Petersen modificado, 44 amostras de sedimentos superficiais. Os teores de fósforo total (PT), inorgânico (PI) e orgânico (PO) foram determinados pelo método de ignição descrito em Aspila *et al.* (1976). Para a obtenção dos conteúdos de C, N e S, e razões C/N e C/S, foi utilizado um analisador automático LECOCNS-2000. As razões C/P foram obtidas convertendo-se os valores de carbono orgânico de % em peso seco para mmol/g. A granulometria dos sedimentos foi obtida através de um analisador de partículas a laser Malvern, modelo 2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontrados teores de fósforo total, inorgânico e orgânico que variaram de 1,42 a 30,15 mmol/g (média de 11,54 mmol/g), de 0,84 a 20,58 mmol/g (7,14 mmol/g) e de 0,50 a 15,15mmol/g (4,01 mmol/g), respectivamente. Os conteúdos analisados são compatíveis com os valores encontrados na literatura para outros ambientes estuarinos do globo, tais como: Canal de Bertioga (SP) (7,0 a 38,1 mmol/g) (Mahiques *et al.*, 1997), Baía de Guanabara (RJ) (40 mmol/g) (Carreira & Wagener, 1998), estuário de Tolo (Hong Kong) (14,5 mmol/g) (Thompson & Yeung, 1994 *apud* Carreira & Wagener, 1998), estuário de Culiacan (México) (13 a 97 mmol/g) (Ruiz-Fernández *et al.*, 2002), estuários do Texas à Florida (EUA) (1,8 a 45,9 mmol/g) (Huanxin *et al.*, 1994). Desta forma os resultados obtidos para o sistema podem ser considerados como médios.

Os resultados foram reprodutivos, com baixa margem de erro entre as réplicas (7%). O percentual médio de fósforo orgânico em relação ao total (37%) também é compatível com as proporções observadas na literatura (40% para sedimentos costeiros do Rio de Janeiro, segundo Carreira & Wagener (1998)).

Os teores de fósforo total (PT) obtidos apresentam distribuição diretamente relacionada à granulometria dos sedimentos. As estações que apresentam os maiores valores de PT estão associadas aos sedimentos compostos por maiores teores de pelitos, apresentando uma correlação muito significativa ($r^2 = 0,87$). No geral, o padrão de distribuição deste parâmetro é concordante com o padrão espacial do carbono ($r^2 = 0,68$) e do nitrogênio ($r^2 = 0,73$) e com a localização das principais áreas fontes de matéria orgânica para o sistema. Estas correlações significativas podem indicar que as fontes desses 3 nutrientes para os sedimentos estão presentes em proporções próximas e apresentam pequena variabilidade.

O percentual de PO em relação ao PT, foi menor entre a Barra de Icapara e o limite sul do Mar Pequeno (Figura 1). São valores que indicam a forte influência do Rio Ribeira de Iguape como fonte de PI para o norte do sistema. Em toda esta área a influência terrígena é notada pela predominância de PI em relação ao PO, em geral, com valores acima de 65%. Ruttenberg & Goñi (1997) observaram que aumentos relativos de PI estariam associados a fontes terrígenas de fósforo. O sul do sistema apresenta um balanço equitativo de PO e PI, em média cerca de 50%. Este balanço pode ser indicativo do decréscimo da influência fluvial para esta área, paralelo a um maior aporte de PO para os sedimentos, derivado da produção primária local e contribuição das extensas áreas de mangue e Mata Atlântica preservadas.

Os valores da razão C/P variaram de 91 a 844 (média: 285), estando dentro da escala encontrada na literatura. Os valores de C/P, diferente da razão C/N, não parecem estar associados a um simples modelo indicativo de dois membros finais (fitodetritos continentais X fitoplâncton), mas, na verdade, parecem ter também outras componentes que influenciam nos valores, como os processos bioquímicos envolvendo bactérias ou processos geoquímicos, conforme observado por Ruttenberg & Goñi (1997) e Ruiz-Fernández *et al.* (2002). As amostras que apresentaram baixas razões C/P são compostas por sedimentos ricos em pelitos e matéria orgânica. As razões C/S para estas amostras apresentam, em geral, valores indicativos de ambientes redutores (Barcellos & Furtado, 2003), sendo que estas condições redutoras podem influenciar na possível preservação diferencial do PO nos sedimentos, além de promover um enriquecimento de biomassa bacteriana, acarretando nos valores observados. Os maiores valores da razão C/P, indicativos de material de origem terrígena estão associados, em geral, aos sedimentos arenosos e pobres em matéria orgânica. Assim, a razão C/P demonstra, a princípio, ser um bom parâmetro para a avaliação das fontes de matéria orgânica no sistema.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques (IOUSP) pela disponibilização dos equipamentos LECOCNS-2000 e MALVERN Mastersizer 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASPILA, K.I.; AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphates in sediments. *Analyst*, 101: 187-197.

BARCELLOS, R.L. & FURTADO, V.V. 2003. Sedimentary organic matter in Cananéia-Iguape lagoonal-estuarine system, São Paulo State, southeastern Brazil. *Congresso Latino-Americano de Sedimentologia*, 3. Anais. Belém, MPEG; UFPA, 6:78-80.

BONETTI FILHO, J.; CONTI, L.A. & FURTADO, V.V. 1996. Suspended Sediment Concentration Variability and its Relation to Tidal Currents in Microtidal System. *An. Acad. Bras de Ciên.*, 68 (3): 485-494.

BRAGA, E.S. 1995. *Nutrientes Dissolvidos e Produção Primária do Fitoplâncton em 2 Sistemas Costeiros do Estado de São Paulo*. São Paulo, USP/IO, 2v. Tese de Doutorado.

CARREIRA, R.S. & WAGENER, A.L.R. 1998. Speciation of sewage derived P in coastal sediments from Rio de Janeiro, Brazil. *Mar. Pol. Bull.*, 36(10): 818-827.

CHESTER, R. & RILEY, J.P. 1978. *Chemical Oceanography*. London, A. Press, 508p.

ETCHEBER, H.; RELEXANS, J.C.; BELIARD, M.; WEBER, O.; BUSCAIL, R. & HEUSSNER, S. 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep-Sea Rese. II*: 46:2249-2288.

HUANXIN, W.; PRESLEY, B.J & ARMSTRONG, D. 1994. Distribution of sedimentary phosphorus in Gulf of Mexico Estuaries. *Mar. Environ. Rese.*, 37:375-392.

MAHIQUES, M.M.; TESSLER, M.G.; HOSHIKA, A.; MISHIMA, Y.; SUGUIO, K. & KAWANA, K. 1997. Infra-annual Variations in the Characteristics of the Organic Matter from Bertioga Channel, Southeastern Brazil. *Congress of the Brazilian Association on Quaternary Research*, 6. Abstracts. Curitiba, ABEQUA:94-98.

RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.; HILAIRE-MARCEL, C.; GHALEB, B. & SOTO-JIMÉNEZ, M. 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, NW Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environm. Poll.*, 118:365-377.

RUTTENBERG, K.C. & GOÑI, M.A. 1997. Phosphorus Distribution, C:N:P Ratios, and $\delta^{13}C$ in Arctic, Temperate and Tropical Coastal Sediments: Tolls for Characterizing Bulk Sedimentary Organic Matter. *Mar. Geology*: 139(1/4):123-145.

TESSLER, M.G. 1982. Sedimentação Atual na Região Lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo. São Paulo, USP-IG 2.v. 170p. Dissertação de mestrado.

THORNTON, S.F. & McMANUS, J. 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotopes and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuar., Coastal and Shelf Sci.*, 38: 219-233.

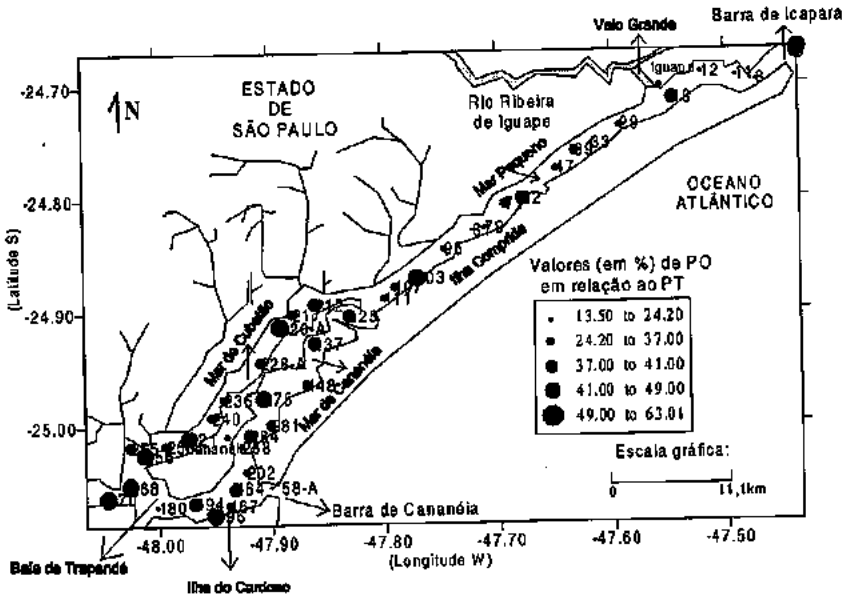


Figura 1 - Localização Canéia - Iguape das estações de coleta e percentual de fósforo orgânico em relação ao total nas amostras do Sistema Estuarino-Lagunar de

ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DA LAGUNA DOS PATOS

Santos, I.R.[1]; Baisch, P.[2]; Lima, G.[2]; Griep, G.[2]; Machado, M.I.[2] & Silva-Filho, E.V.[3]

[1,2]Departamento de Geociências, Laboratório de Oceanografia Geológica (FUURG). Rio Grande-RS. isaacrsantos@yahoo.com.br; [1,3]Departamento de Geoquímica Ambiental, Instituto de Química – (UFF). Niterói-RJ.

ABSTRACT

This paper presents an interpretation of the geochemistry of sediments from the Patos Lagoon estuary by using multivariate techniques as a tool. The distribution of As, Cu, Cr, Zn, Mn, Ni e Pb are mainly controlled by natural supports, as iron oxyhydroxides and fine-grained sediments. Phosphate fertilizers are the main anthropogenic source of Cd. Ag is considered heavily enriched in estuarine sediments. The redox potential and pH had little influence on metals rates. The results agree with earlier studies.

INTRODUÇÃO

O estuário da lagoa dos Patos, drena para o Oceano Atlântico todo escoamento proveniente da bacia hidrográfica do sistema Patos-Mirim. Estuário do tipo estrangulado, apresenta estreitamento gradual de 30 km na região limnica superior a um canal de 700 m de largura. Atividades urbanas, agrícolas, portuárias e de mineração na bacia de drenagem têm causado importantes alterações ambientais (Baisch *et al.*, 1988; Niencheski *et al.*, 2002), podendo representar risco para a biota e comunidade local.

O objetivo deste trabalho é realizar uma interpretação geoquímica da concentração de elementos metálicos, nutrientes e variáveis acessórias (granulometria, pH e potencial redox) a partir de uma abordagem estatística multivariada. A análise por componentes principais tem como finalidade reduzir um conjunto inicial de variáveis a um grupo menor de fatores que explicam a maior parte da variância do conjunto original (Fachel, 1976). Estudos anteriores discutem a contaminação metálica na região estuarina da Laguna dos Patos (Baisch *et al.*, 1988; Travassos *et al.*, 1993; Niencheski *et al.*, 2002), entretanto esta é a primeira vez que uma abordagem multivariada por componentes principais é utilizada no entendimento de processos geoquímicos que controlam a distribuição de metais nos sedimentos desta região.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 13 amostras de sedimentos (Figura 1) com uma draga *Van Veen* em maio de 2002. Com eletrodos portáteis foram realizadas medidas *in situ* de pH e Eh nos sedimentos. As amostras foram imediatamente acondicionadas e mantidas sob refrigeração até o laboratório.

A análise granulométrica foi realizada segundo o método clássico de peneiragem/pipetagem. O Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado pelo método titrimétrico com redução da matéria orgânica pelo dicromato de potássio. O P-total e o N-total foram determinados pelo método espectrofotométrico e Micro-Kjeldahl, respectivamente. Cd e Pb foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) com forno grafite. Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Ag e Cr foram determinados por EAA de chama e o As por EAA com Geração de Hidretos no Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG. Todas as análises geoquímicas foram determinadas na fração granulométrica total.

A análise por componentes principais (CP) foi realizada utilizando-se a matriz dos dados geoquímicos (13 amostras; 18 variáveis). Para serem tratadas com igual importância, todas variáveis foram previamente padronizadas, ou seja, suas médias foram transformadas em zero e o desvio padrão em 1 (Wenchuan *et al.*, 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amplitude de variação dos parâmetros em estudo é apresentada na tabela 1. Na tabela 2 e figura 2 são apresentados os resultados da análise de CP.

Na CP 1 foram encontrados altos valores para a fração granulométrica silte e argila, COT, N-total, As, Cu, Cr, Zn, Mn, Fe, Ni e Pb (Tabela 2; Figura 2). Esta CP explica 62,5% da variância dos dados e descreve a matriz geoquímica representada pelos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e sedimentos finos ricos em argilo-minerais. De fato, os óxidos e hidróxidos concentram a maior parte dos metais nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos (Baisch *et al.*, 1988; Travassos *et al.*, 1993). Embora alguns desses metais, como As, Cu, Cr, Zn e Pb, tenham contribuições antrópicas e encontrem-se enriquecidos na região estuarina (Baisch *et al.*, 1988; Niencheski *et al.*, 1994; Niencheski *et al.* 2002) a análise de componentes principais demonstra que as fases geoquímicas naturais são mais importantes no condicionamento da sua distribuição do que os aportes antrópicos.

Os teores de nutrientes e metais apresentam um padrão de distribuição também condicionado pelas características sedimentares e hidrodinâmicas do estuário. Em geral, as menores concentrações são encontradas nas áreas rasas marginais, onde predominam sedimentos arenosos. Isso é determinado pela ação das ondas geradas por vento, as quais ressuspendem os sedimentos (Santos *et al.*, 2001), favorecendo o enriquecimento das frações mais grosseiras.

A CP 2 explicou 13,6% da variabilidade dos dados e é representada pelo Cd e o fósforo. Isto demonstra que estes elementos têm o mesmo comportamento ou provêm da mesma fonte. De fato, o Cd ocorre em altas concentrações nas rochas fosfatadas utilizadas para a fabricação de fertilizantes no parque industrial de Rio Grande (Niencheski *et al.*, 2002). Os efluentes e o particulado atmosférico das industrias de fertilizantes são as principais fontes de Cd para o estuário (Vanz, 1999). Desse modo, a CP 2 representa a contaminação da região estuarina por fertilizantes fosfatados. Esta CP principal foi fortemente influenciada pela amostra 9, adjacente a industria de fertilizantes, onde ocorrem as maiores concentrações de P e Cd.

A CP 3 (8,7%) teve altos valores para Ag, indicando seu comportamento peculiar na região estuarina e/ou incidência de importantes fontes antrópicas. A prata foi o metal com maiores teores em relação à média da crosta terrestre (Wedepohl, 1995). Isto também foi observado no material em suspensão (Niencheski *et al.*, 1994) e demonstra um alarmante histórico de contaminação no estuário. A prata ocorre preferencialmente nas regiões de canais, o que indica uma contaminação difusa oriunda da bacia da Laguna dos Patos.

O pH foi o único parâmetro importante no CP 4 (6,6%), o que demonstra seu papel secundário como condicionante da distribuição de metais nos sedimentos do estuário e/ou baixa ocorrência de metais associados ao suporte carbonático. Essa menor importância pode ser atribuída a valores relativamente altos, mas de amplitude restrita.

CONCLUSÕES

De forma geral, os resultados deste estudo concordam com avaliações anteriores, ou seja: (1) os teores da maioria dos metais são controlados principalmente pelos óxidos e hidróxidos de ferro e granulometria; (2) fertilizantes fosfatados são as mais importantes fontes de Cd; (3) Ag ocorre em altas concentrações; e, (4) metais dependem pouco do suporte carbonático.

A utilização de técnicas estatísticas multivariadas apresentou-se como uma ferramenta bastante útil para a interpretação de dados geoquímicos no estuário da Lagoa dos Patos. Esta análise permitiu a

redução de 18 variáveis iniciais para apenas 4 componentes importantes, que explicam 91,5% da variância dos dados.

AGRADECIMENTOS

Este estudo é parte do monitoramento ambiental das áreas sob influência das obras de ampliação dos molhes da barra do Rio Grande. Os autores agradecem à equipe da Lancha Oceanográfica Larus e do Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG. Também agradecemos a Ronaldo Costa pela tradução do abstract.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAISCH, P.R.; NIENCHESKI, F. & LACERDA, L. 1988. Trace Metals Distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brasil. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L. & PATCHINERLAM, S.R. (eds.). *Metals in coastal Environments of Latin America*. Berlin, Springer- Verlag, p.59-64.

FACHEL, J. 1976. *Análise fatorial*. USP, IME. Dissertação de mestrado.

SANTOS, I.R.; BAISCH, P. & VAZ DOS SANTOS, M.A. 2001. Influência de ondas de pequena amplitude na remobilização do material de fundo em uma enseada rasa da Lagoa dos Patos. *Semana Nacional de Oceanografia*, 14. Anais. Rio Grande-RS, 3:1. CD-Rom.

NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H.L. & BAUMGARTEN, M.G.Z. 1994. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brazil). *Mar. Poll. Bull.*, 28(2):96-102.

NIENCHESKI, L.F.H.; BARAJ, B.; FRANÇA, R.G. & MIRLEAN, N. 2002. Lithium as a normalizer for assessment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern area of Patos Lagoon. *Aquat. Ecosyst. Health Manage.*, 5(4): 473-483.

TRAVASSOS, M.; BAISCH, P. & LACERDA, L. 1993. Geochemistry distribution of heavy metals of the Patos Lagoon Estuary, Brazil. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*. Toronto, 1:185-188.

VANZ, A. 2000. Estudo geoquímico das precipitações sólidas atmosféricas de origem antrópica sobre a cidade de Rio Grande, RS. Rio Grande, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 173p. Dissertação de mestrado.

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

WENCHUAN, Q.; DICKMAN, M. & SUMIN, W. 2001. Multivariate analysis of heavy metal and nutrient concentrations in sediments of Taihu Lake, China. *Hydrobiologia*, 450:83-89.

Tabela 1. Mínimos e máximos para os parâmetros em estudo.

Areia (%)	0,99 - 93,2	N-tot (%)	0,02 – 0,06	Cr ($mg.kg^{-1}$)	4,9 - 35,1
Silte (%)	4,52 - 47,3	P-tot (%)	0,06 – 0,52	Mn ($mg.kg^{-1}$)	31,9 - 634,6
Argila (%)	2,2 - 58,4	As ($mg.kg^{-1}$)	6,5 - 28,1	Ni ($mg.kg^{-1}$)	2,6 - 34,6
PH	6,80 - 7,82	Ag ($mg.kg^{-1}$)	0,1 – 0,5	Pb ($mg.kg^{-1}$)	2,0 - 41,2
Eh (mv)	-130 - +273	Cd ($mg.kg^{-1}$)	0,02 - 0,58	Zn ($mg.kg^{-1}$)	4,9 - 77,6
COT (%)	0,1 - 1,5	Cu ($mg.kg^{-1}$)	2,1 - 29,0	Fe (%)	0,23 - 3,45

Tabela 2. Resultados da análise por componentes principais para as variáveis em estudo.

Os valores em negrito são o mais importantes para cada CP.

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4		CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
Areia	-0.77	-0.52	0.29	0.18	Ag	0.25	-0.18	0.83	-0.11
Silte	0.80	0.42	-0.38	-0.11	Cd	0.07	0.93	0.13	0.18
Argila	0.72	0.59	-0.20	-0.25	Cu	0.97	-0.08	0.14	-0.05
pH	-0.40	0.02	-0.17	0.78	Cr	0.97	0.02	0.11	0.02
Eh	-0.57	0.27	0.68	-0.01	Fe	0.98	-0.09	0.11	0.07
COT	0.87	-0.01	-0.15	-0.35	Mn	0.92	-0.14	-0.05	0.11
N-tot	0.88	0.03	-0.19	-0.32	Ni	0.90	0.28	0.10	0.22
P-tot	0.57	0.79	-0.12	-0.08	Pb	0.77	0.16	0.12	0.45
As	0.89	-0.18	0.19	0.04	Zn	0.97	-0.04	0.11	0.03

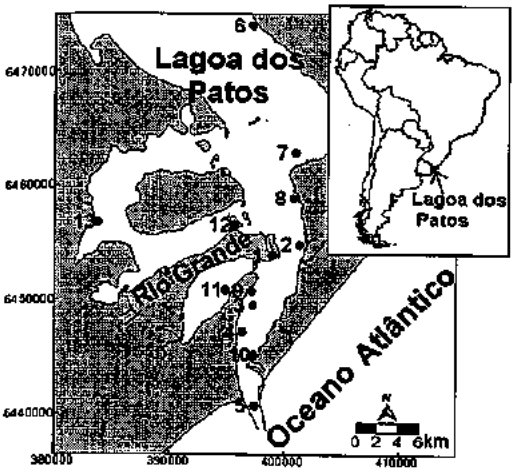


Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos de coleta de sedimentos.

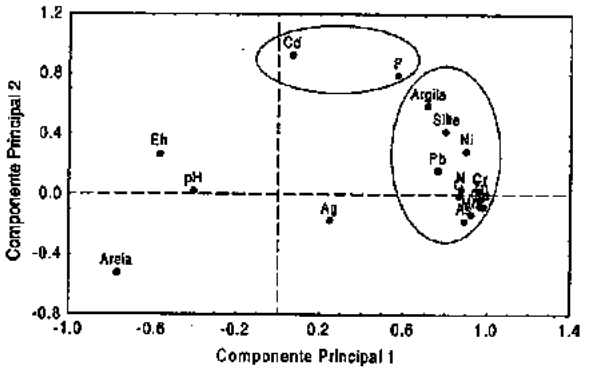


Figura 2. Plotagem dos valores dos componentes principais 1 e 2.

ANÁLISE MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS DE UMA LAGOA COSTEIRA DE ZONA TEMPERADA

Santos, I.R.[1]; Baisch, P.[2]; Lima, G.[2] & Silva Filho, E.V.[3]

[1,3]Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense. isaacrsantos@yahoo.com.br; [1,2]
Departamento de Geociências, Laboratório de Oceanografia Geológica.
Fundação Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ABSTRACT

In this paper are presented data of 25 metals from 8 samples of fine-grained Mirim lagoon sediments, a coastal lagoon located at the Brazil-Uruguay border. The sediments are characterized by low concentrations of most metals. Five hypotheses were built for explaining such behavior: (1) predominance of silt in relation to clays; (2) low incidence of urban and industrial sources; (3) low concentrations of metals in the catchment litology; (4) the existence of an artificial bar, which prevents the input of contaminated sediments from Patos lagoon; (5) high incidence of silicates and low concentrations of the main geochemical carriers in sediments, *i.e.*, aluminum, iron oxyhydroxides and organic matter. Metallic background values are proposed.

INTRODUÇÃO

A lagoa Mirim possui área de 3.749 km², sendo o terceiro maior lago natural da América do Sul. Está localizada em região temperada na fronteira Brasil-Uruguai e conectada ao estuário da Laguna dos Patos através do Canal São Gonçalo. Atualmente a Mirim comporta-se como um ecossistema límnico e pode ser considerada uma lagoa costeira artificialmente fechada, visto que em 1977 foi construída uma barragem que impede a entrada de águas salobras estuarinas na lagoa Mirim. A principal atividade econômica da região é a lavoura de arroz, a qual utiliza altas quantidades de água para a irrigação e defensivos agrícolas (Beltrame & Tucci, 1998), os quais podem ser importantes fontes de metais para ecossistemas vizinhos (Garcia *et al.*, 1996).

A geologia da bacia é homogênea e formada esencialmente por granitos pré-cambrianos e sedimentos da planície costeira do RS (Baisch, 1994; Vieira, 1995). A mineralogia dos sedimentos também varia pouco. O quartzo é o mineral predominante, com concentrações superiores a 83%, feldspatos têm teores máximos de 12% na desembocadura dos principais rios e muscovita geralmente inferior a 0,5%. Turmalina, distênio, epidoto, estaurolita e zircão são os principais minerais pesados. Entre os argilo-minerais destacam-se esmectita, ilita e caulinita, sendo a ilita o mais abundante na porção norte da Lagoa (Vieira, 1995).

Apesar da sua importância ecológica, econômica e estratégica, a Lagoa Mirim ainda é cientificamente pouco conhecida. Os estudos existentes na lagoa e sua bacia tratam essencialmente da geologia (Vieira, 1995) e hidrologia (Beltrame & Tucci, 1998). Mais recentemente foi realizado o primeiro estudo a respeito da geoquímica de alguns metais e compostos orgânicos nos seus sedimentos (Santos, 2003). Neste trabalho são apresentados e

discutidos dados inéditos de 25 elementos químicos para sedimentos superficiais da lagoa Mirim.

MATERIAL E MÉTODOS

Otto amostras de sedimentos da Lagoa Mirim (Figura 1), foram coletadas em 1991 a bordo da lancha Oceanográfica Larus. Foi utilizada uma draga do tipo "*Van Veen*". Apenas os primeiros 5 cm dos sedimentos foram amostrados. Em laboratório as amostras foram peneiradas a úmido em malha 0,062 mm para a obtenção da fração silte e argila, a qual foi utilizada nas análises químicas.

As concentrações dos 25 elementos foram determinadas no Laboratório da Universidade de Bordeaux (França) por fluorescência de raios-x após queima dos voláteis a 1100°C durante 24 horas (PF).

O fator de enriquecimento (FE) dos metais foi calculado pela razão entre o teor na amostra de sedimento e os teores médios da crosta terrestre para cada elemento (Wedepohl, 1995). Os dados foram normalizados pelos teores de alumínio. O FE dos elementos e óxidos em estudo foi classificado de acordo com os seguintes critérios: <0,5 (sedimentos empobrecidos); 0,5 a 1,5 (sedimentos com concentrações próximas a média da crosta); 1,5 a 3 (sedimentos enriquecidos); e, >3 (sedimentos muito enriquecidos).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores médios e desvio padrão dos elementos em estudo são apresentados na tabela 1. Com exceção de Co e Cl, ocorreram estreitas faixas de variação entre as amostras, o que evidencia a homogeneidade do ambiente e provavelmente a ausência de fontes antropogênicas. A homogeneidade também pode ser verificada através do dendograma das amostras (Figura 2), onde foram formados apenas 2 grupos principais. O primeiro formado pela amostra 8, localizada na foz do rio Jaguarão e o segundo grupo é formado pelas demais.

A amostra 8 é caracterizada pelas maiores concentrações de Pb, Cu, Ba, Zn, Rb, S, P, Cr e Ga. Também apresenta os maiores teores de MO (13,6%) e dos óxidos de Al (11,48%), Fe (5,18%), Mn (0,098%), Mg (0,52%) e K (2,02%). Isto mostra que o rio Jaguarão é uma importante fonte destes elementos para a lagoa Mirim, o que provavelmente está associado a três fatores principais: (1) ocorrência de rochas basálticas; (2) mineração de carvão; e, (3) lançamento de efluentes domésticos dos municípios marginais ao rio. Os fatores (1) e (2) não ocorrem nas sub-bacias dos outros rios que deságuam na lagoa Mirim.

O cálculo do FE demonstra que os sedimentos da lagoa Mirim são empobrecidos em Cu, Cr, Cl, Mg e Ca. Os teores de Na, K, Na, Ba, Zn, Ni, P, Ga, S, Co, Al e Fe são próximos aos teores médios da crosta terrestre. Pb, Rb, Sr, Ti e Si foram considerados enriquecidos nos sedimentos em estudo e apenas Zr e Nb são considerados muito enriquecidos. Isto demonstra que a maioria dos elementos ocorre em concentrações baixas ou próximas a média da crosta terrestre, não havendo importantes evidências de contaminação antrópica. A ocorrência de baixos teores de Fe, Cr, Mn, Zn, Cd, Cu e Pb em sedimentos coletados em 2001 na lagoa Mirim foi constatada por Santos (2003).

Os teores dos elementos em estudo também foram comparados com os da Laguna dos Patos (Baisch, 1994; Baisch & Wasserman, 1998; Niencheski *et al.*, 2002), de forma exploratória. Em geral, a Lagoa Mirim apresentou baixas concentrações de metais. Isto pode ser explicado pela ocorrência de menores concentrações de Al e Fe, os quais são importantes carreadores geoquímicos, e pela menor ocorrência de fontes antrópicas na bacia da Lagoa Mirim. Apenas Ba, Zr, Rb, Sr, Si, Na, Ca e K têm maiores teores médios nos sedimentos da lagoa Mirim. Si, Na, Ca e K são os principais elementos resultantes da alteração das rochas graníticas e o Zr, provavelmente na forma de Zircão, é um mineral acessório comum em rochas silicosas, como os granitóides dominantes na bacia da Lagoa Mirim. Além disso, nos sedimentos da Mirim predomina silte em detrimento a argilas (Vieira, 1995; Santos, 2003). Isto favorece a diluição dos metais pela maior capacidade de troca de cátions das argilas.

CONCLUSÕES

Os sedimentos da lagoa Mirim são considerados essencialmente clásticos, silicosos e siltosos. Os principais carreadores geoquímicos de sedimentos (alumínio, ferro e matéria orgânica) ocorrem em baixas concentrações. Além disso, não existem fontes contaminantes urbano-industriais importantes na bacia da Lagoa Mirim e a barragem construída no Canal São Gonçalo impede a entrada de sedimentos contaminados da Laguna dos Patos. Esses fatores condicionam baixas concentrações para a maioria dos elementos traço em comparação com a crosta terrestre e ecossistemas vizinhos. Considerando a baixa variabilidade das concentrações e a inexistência de fontes antrópicas de metais, os teores médios apresentados na tabela 1 podem ser propostos, de forma preliminar, como um background metálico de referência para a região.

REFERÊNCIAS

BAISCH, P. 1994. *Les oligo-éléments métalliques du système fluvio-lagunaire dos Patos - flux et devenir (Brésil).* Université de Bordeaux I, 345p. Thèse de Doctorat.

BAISCH, P.R. & WASSERMAN J.C. 1998. Chemistry and distribution of elements in the Patos Lagoon. In: WASSERMAN, J.C.; SILVA-FILHO, E. & VILLAS-BOAS, R. (eds.). *Environmental geochemistry in the Tropics.* Springer-Verlag, p.97-126.

GARCIA,G.E.; ANDREU, V. & BOLUDA, R. 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environ. Pollut.*, 92(1):19-25.

NIENCHESKI, L.F.H., BARAJ, B., FRANÇA, R.G. & MIRLEAN, N. 2002. Lithium as a normalizer for assessment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern area of Patos Lagoon. *Aq. Ecosyst. Health Manage.*, 5(4):473-483.

SANTOS, I.R. 2003. Geoquímica de elementos metálicos e matéria orgânica em sedimentos superficiais da lagoa Mirim, RS, Brasil. Rio Grande do Sul, FUFRS, 49p .Monografia.

VIEIRA, H. 1995. Aspectos sedimentológicos da Lagoa Mirim. Rio Grande do Sul, UFRS, , 383p. Tese de doutorado.

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

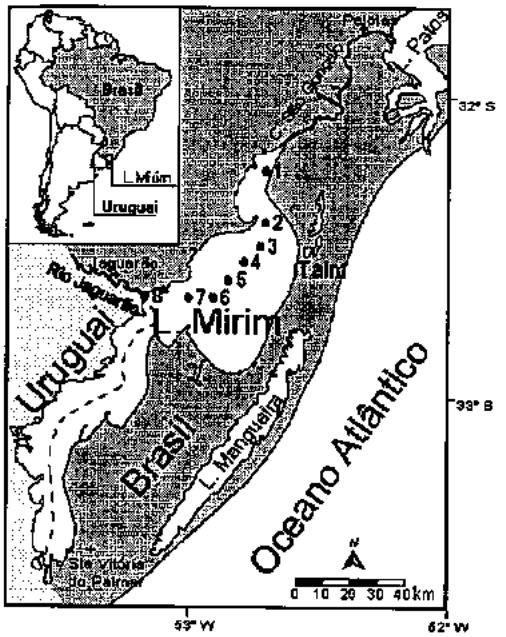


Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos de coleta de sedimentos.

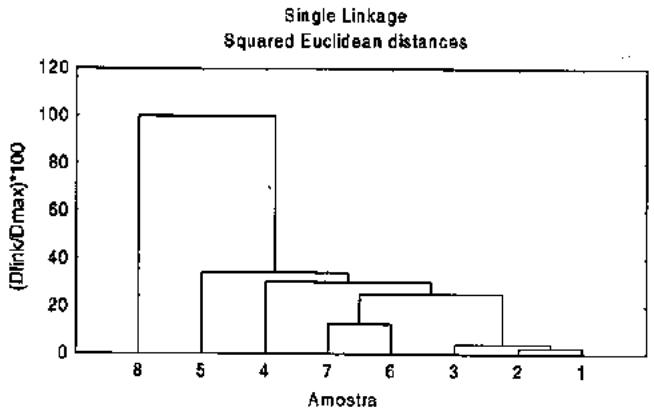


Figura 2. Dendograma para as amostras de sedimentos da lagoa Mirim.

Tabela 1: Teores médios (± desvio padrão) dos metais em estudo. Dados em mg.kg^{-1}para os elementos e em % para os óxidos (n= 8 amostras).

Pb	27,0(±5,8)		Cr	40,8(±7,8)		SiO_2	73,09(±4,25)
Cu	5,7(±4,1)		Co	8,6(±8,3)		Al_2O_3	10,40(±0,67)
Ba	503,4(±80,9)		Nb	47,1(±2,1)		Fe_2O_3	3,18(±0,90)
Zn	64,7(±17,3)		Cl	21,4(±16,6)		MnO	0,06(±0,01)
Ni	21,6(±2,6)		Ga	14,9(±4,1)		MgO	0,21(±0,14)
Rb	142,8(±19,2)		Zr	493,2(±109,6)		CaO	0,96(±0,05)
Sr	417,7(±36,2)		K_2O	1,89(±0,07)		TiO_2	1,02(±0,05)
S	324,7(±80,8)		Na_2O	1,85(±0,34)		PF	6,97(±2,80)
P	686,7(±41,0)		P_2O_5	0,16(±0,01)			

MORFOLOGIA, EVOLUÇÃO HIDROLÓGICA E GEOQUÍMICA DOS MANGUEZAIS DO ESTUÁRIO DO RIO MARAPANIM, COSTA NORDESTE DO ESTADO DO PARÁ

Berrêdo, J.F[1]; Prost, M.T[2]; Costa, M.L[3]

[1]Museu Paraense Emílio Goeldi (CCTE). Belém-PA. berredo@museu-goeldi.br; [1]Doutorando do curso de pós-graduação em Geociências (UFPA) (Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, CG/UFPA.). [2]Museu Paraense Emílio Goeldi (CCTE). Geomorfologia de Ecossistemas Costeiros Amazônicos. prost@museu-goeldi.br; [3]Universidade Federal do Pará (Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, CG/UFPA.). mlc@ufa.br

ABSTRACT

This paper deals with the interactions between the evolution of mangroves's soils within the key-area of Marapanim (northeastern coast of Para). The goal is to understand as the evolution of the soils interacts with the maturity of the sediments, the drainage network and the spatial diversity of the vegetation.

INTRODUÇÃO

A variabilidade arquitetural e funcional dos manguezais é condicionada por padrões climáticos, hidrológicos e fisiográficos (Plaziat, 1995), o que invalida a aparente homogeneidade deste ecossistema difundida pela literatura. No caso dos depósitos sedimentares superficiais, por exemplo, observa-se uma clara transformação lateral e vertical de acordo com a menor ou maior maturidade dos mesmos, o que se repercute, como seria de se esperar, nos padrões específicos e nos gradientes de sucessão da vegetação.

Com efeito, os diferentes condicionantes climáticos (pluviometria, temperatura etc.) e morfológicos que ocorrem nas áreas de manguezais, explicam o progressivo e contínuo desenvolvimento dos sedimentos e suas diferenciações. Estas, dependem intimamente do regime hídrico, da composição da água de subsuperfície e da periodicidade de inundação, o que é também influenciado pela morfologia. Assim, as transformações físicas (perda em água, aeração, oxidação, estruturação), químicas (perda da salinidade, desaturação, lixiviação) e geoquímicas (evolução das formas do ferro) dos sedimentos, acontecem simultâneamente, o que é lógico na Natureza (Turenne, 1997).

Nossa pesquisa concentrou-se no estuário do rio Marapanim, onde trabalhamos por vários meses, e que é considerado como significativo dos problemas estudados. O estuário encontra-se na costa de rias do nordeste do Estado do Pará, sendo limitado pelas coordenadas 00°32'30"S / 00°52'30"S e 47°28' 45"W / 47° 45'00" W (Figura 1). A área de estudo é submetida a macro-marés semidiurnas, com amplitudes entre 4 a 5 metros. O clima é tropical úmido, com precipitações elevadas entre janeiro a junho (cerca de 2500 mm/ média anual) e um período de estiagem entre os meses de julho a dezembro. A temperatura média anual situa-se em torno de 27° C e a umidade relativa do ar é elevada, atingindo valores médios anuais entre 80-85 % associada ao regime de chuvas (Martorano *et al.*, 1993). Isto não impede, entretanto, que a evaporação, concentrada nos meses de julho a dezembro, tenha uma influência curta porém intensa sobre os processos geoquímicos que afetam as formações sedimentares superficiais (Berredo & Costa 2002).

A pesquisa tem como objetivo (a) o melhor conhecimento das relações espaciais entre a as características geomorfológicas, a implantação da rede de drenagem e a evolução geoquímica dos sedimentos superficiais nos manguezais do estuário do rio Marapanim, (b) como o todo interage com a vegetação e (c) como esta última, por sua vez, imprime sua marca neste tipo de ambiente costeiro.

RESULTADOS

Os manguezais da costa amazônica constituem autênticas florestas costeiras, altamente adaptadas ao meio ambiente, às flutuações salinas e à amplitude das marés. O desenvolvimento do ecossistema, que abriga uma rica fauna e que oferece bases de subsistência às populações tradicionais, está intimamente ligado aos referidos processos (geológicos, geomorfológicos, hidrológicos e biológicos). No caso do estuário do Marapanim, os bosques ocupam 138,6 Km² (Faure, 1999). Eles são formados por espécies lenhosas (*Rhyzophora mangle, Avicennia germinans* e *Laguncularia racemosa)*, constituindo árvores de porte elevado (até 25 a 30m), distribuídas em forma de mosaicos de vegetação e acompanhados de plantas associadas (como o *Achrosticum aureum*, *Blechnum serrulatum* etc.)

Os processos geológicos e geomorfológicos explicam tanto a natureza dos sedimentos que constituem o substrato do manguezal (área-fonte), quanto à morfologia e dinâmica costeiras (erosão, transporte, deposição e acreção). Observamos que estes processos e a natureza dos sedimentos influenciam diretamente na circulação superficial e intersticial das águas e, em última análise, no desenvolvimento e aspecto da vegetação.

Quanto aos processos hidrológicos, eles são ligados, primeiramente, às condições sazonais, representadas pelos regimes térmico e pluviométrico. Simultaneamente, os processos biológicos interagem com a matéria orgânica, com os sedimentos e com a periodicidade de inundação, determinando as características geoquímicas.

Nossos resultados apoiam a hipótese de que, no estuário do Marapanim, a morfologia do terreno, assim como a natureza,

espessura e distribuição espacial dos diversos substratos condicionam, não somente as direções preferenciais da rede de drenagem mas, sobretudo, sua evolução em função da idade das zonas drenadas, idades reveladas pelos padrões específicos de cobertura vegetal.

Um dos exemplos mais evidentes é o setor de forma lobular, localizado na margem esquerda do rio Marapanim, a montante da cidade do mesmo nome, (Figura 2A), cujo manguezal desenvolve-se sobre barras de areia, amoldando-se à superfície pretérita. Além dos trabalhos de campo e de laboratório, a hipótese apoia-se no contraste efetuado na imagem Landsat pancromática que realça a distribuição da rede de drenagem (Figura 2B).

Os padrões da drenagem identificam claramente duas áreas: (a) uma primeira, de textura lisa, que corresponde a uma acreção lamosa recente e onde os manguezais são densos e relativamente jovens e (b) uma segunda, adjacente, com textura rugosa, dendrítica, exibindo canais profundos e hierarquizados desenvolvidos sobre terrenos topograficamente mais elevados. A rede de drenagem põe em evidência um ressalte topográfico, que forma um divisor de águas entre as duas áreas. Devido a tais configurações consideramos, hipotéticamente, as duas áreas como cronologicamente diferentes. Para comprovar ou não esta hipótese, foram feitas sondagens verticais (máximo de 2 m) e levantamentos topográficos representado nos perfis I e II (Figuras A,B) e cujas análises continuam a ser executadas.

No Perfil I, os mangues jovens estendem-se por aproximadamente 600 m, entre os quais há abundância de tênues canais de maré (não visíveis na imagem). São setores de acreção, topograficamente mais baixos, onde as marés estão sempre presentes, mesmo em momentos de quadratura. No Perfil II, ao contrário, a zona é mais elevada, de extensão variada (entre 0 e 300 m e após 900 m); os canais de maré são mais profundos e mais hierarquizados, os sedimentos mais desenvolvidos fisicamente, coexistindo com mangues mais maduros e estruturalmente bem diferenciados. Sob estas condições, as características geoquímicas (pH, Eh e salinidade intersticial) evoluem rapidamente; os sedimentos apresentam texturas distintas, conforme demonstrado pelas descrições das sondagens verticais realizadas em diferentes setores sobre os perfis topográficos. Assim, os aspectos relativos à hierarquização dos canais de maré e à topografia são concordantes com a evolução dos sedimentos e a diversidade da cobertura vegetal.

Nas zonas mais antigas, mais susceptíveis às oscilações sazonais (período de chuvas e de estiagem) e às trocas com o meio atmosférico, os sedimentos são oxidados na porção superior, até 40 cm de profundidade, com Eh (+200 a +300 mV), pH ácido (entre 4 e 5), e salinidade intersticial com valores ao redor de 50 ‰, influenciados pela intensa evaporação nos períodos de estiagem. Na zona oxidada, os sedimentos apresentam cor marrom-amarelada (10YR 6/3) e textura de mosqueamento, provocado por fases oxidadas de ferro recobrindo grãos de quartzo.

A matéria orgânica total situa-se em torno de 3%. Neste local, a *Avicennia germinans*, sobressai-se em pontos mais elevados do terreno, embora exista o predomínio total da *Rhizophora mangle* em locais adjacentes, um pouco mais baixos e úmidos.

Nos terrenos mais jovens, a baixa declividade favorece a permanência das águas o ano todo. Em conseqüência, os sedimentos são predominantemente redutores (eH em torno de – 300 mV), fracamente ácidos a neutros (pH em torno de 6), com salinidade abaixo de 40 ‰ no período de estiagem. A sua coloração é cinza-clara a cinza-escura (2.5Y 5/1 a 10YR 4/1), evidenciando o aumento do teor de matéria orgânica (4 a 6%). Nestes setores encontramos apenas a *Rhizophora mangle*.

CONCLUSÃO

No estuário do rio Marapanim, sedimentos de mangue bem desenvolvidos (física, química e geoquimicamente), são encontrados em áreas de sedimentação estável, topograficamente mais altas e dissecadas, com drenagem hierarquizada, associados a uma vegetação com características e estrutura correspondentes a evolução destes sedimentos. Ao contrário, as áreas mais baixas, com regime de inundação quase permanente, apresentam menor diversidade vegetal e pedológica, com pequenos e densos canais de maré.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, através do Projeto SELENMERAS (Proc. 476874/2001-7), pelo apoio financeiro. Ao Museu Paraense Emílio Goeldi e à Universidade Federal do Pará, pela utilização dos laboratórios e infra-estrutura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALTZER, F. 1982. La transition eau douce-eau salée dans les mangrove. Conséquences Sédimentologiques et géochimiques. *Symposium Transition eaux douces-eaux salées Ass. Sédium*. Paris, Mém. Soc. Géol. Fr., 144:27-42.

BALTZER, F.; PLAZIAT, J.C.; PROST, M.T. & RUDANT, J.P. 1995. Long-Term effects of Seasonal changes on geochemical properties of sediments in mangrove swamps in French Guiana. *Workshop ECOLAB*, 4. Resumos. Belém, Pará:51-54.

BERRÊDO, J.F. & COSTA, M.L. 2002. Modificações sazonais nas propriedades físico-químicas de manguezais do estuário do rio Marapanim, nordeste do Pará. *Workshop ECOLAB*, 4. Anais. Belém: Cd-Room.

FAURE, J.F.F. 1999. *Manguezais do litoral paraense: Recursos naturais, uso social e indicadores de sustentabilidade*. Relatório Parcial. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi/CCTE, 31p.

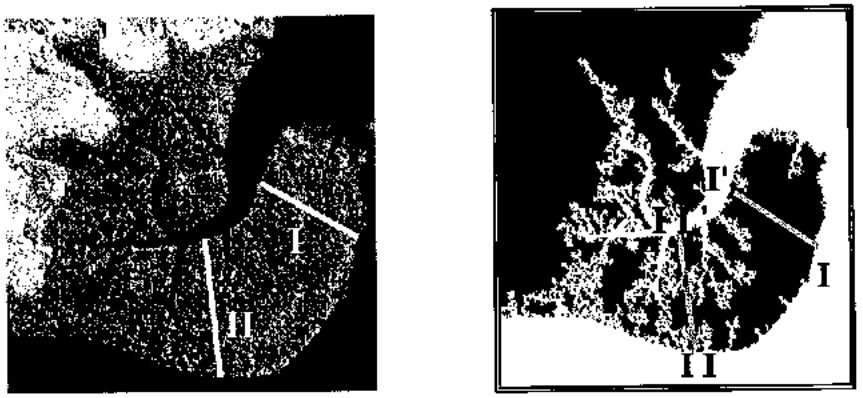
MARTORANO, L.G. *et al.* 1993. *Estudos climáticos do Estado do Pará: classificação climática de (Köppen) e deficiência hídrica. Belém*, SUDAM/EMBRAPA/SNLCS, 53p.

PLAZIAT, J.C. 1995. Modern and fossil mangroves and mangals: their climatic and biogeographic variability. in: BOSENSE, D.W.J. & ALLINSON, P.A. (eds.). *Marine Palaeoenvironm. Analisys from fossils*. Geological Society Special Publication, 83:7-96.

TURENNE, J.F. 1997. L' Écosystème mangrove - Continuité et discontinuité. *Reunião Ecolab*. Cayenne, p.1-7.



Figura 1. Mapa de Localização da área.



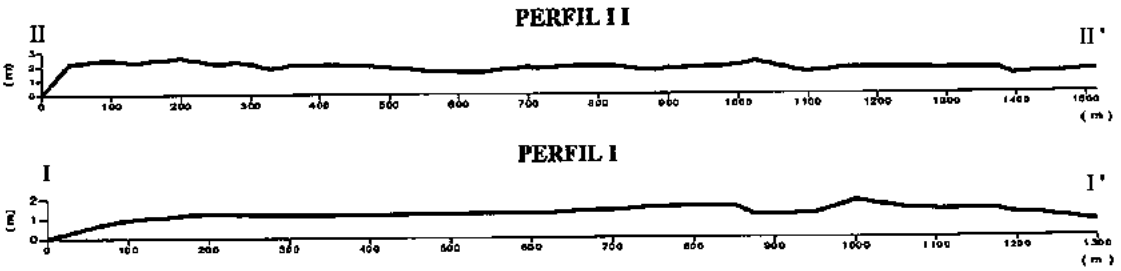


Figura 2. (A) Imagem Landsat pancromática, com a localizaçao dos perfis topográficos I e II.
(B) - Contraste da imagem A, destacando a rede de drenagem.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA E TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO DE SEDIMENTOS DA LAGOA DA VIRAÇÃO, ARQUIPÉLAGO DE FERNANDO DE NORONHA, PERNAMBUCO

Favaro, D.I.T.[1]; Damatto, S.R.[2]; Oliveira, S.M.B.[3]; Menor, E.A.[4]; Bononi, A.C.[1]; Moraes, A.S.[5] & Mazzilli, B.P.[2]

[1]Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), IPEN, Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica/LAN - Centro do Reator de Pesquisa; defavaro@ipen.br; [2]IPEN-Centro de Metrologia das Radiações; [3]Instituto de Geociências (USP). Universidade de São Paulo. [4]Departamento de Engenharia de Minas, CTG-Universidade Federal de Pernambuco; [5]Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

ABSTRACT

Fernando de Noronha is an isolated group of 21 volcanic islands located in the South Equatorial Atlantic, approximately 545 km from Recife, PE, Brazil. This archipelago is a protected and isolated habitat with restricts access. Viração Lagoon is a small lake located at the Fernando de Noronha Island situated at 20 meters above the sea level. A 27 cm-long sediment core was extracted in this lagoon in order to determine the chemical and mineralogical composition of the sediments, and also the sedimentation rates. The sediments are made up of Fe and Ti oxides, gibbsite and chloritoid in minor amounts. The sedimentation rate and age of the sediments were determined using the ^{210}Pb dating method. The results allow distinguishing three periods with mean sedimentation rates of 1cmy^{-1} (2001-1994), 0.57cmy^{-1} (1994-1980) and 0.18cmy^{-1} (1979–1934). The mean sedimentation rate is 0.4cmy^{-1}. The elements As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zn and rare earths Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb and Yb were determined by neutron activation analysis. Their concentrations are similar to those reported for NASC, except for Fe, Ti, REE, Cr and Zn. There are increasing concentrations of Al, Fe, Mg, Mn, P, Ti, Ba, Lu, Yb and Sc, and decreasing concentrations of Br and Rb with depth. These data suggest that there is a geochemical response to the changes of the sedimentation rates.

INTRODUÇÃO

O arquipélago de Fernando de Noronha é um grupo isolado de 21 ilhas vulcânicas localizado no oceano Atlântico equatorial (03°51'S - 32°25W) a, aproximadamente, 545km de Recife, PE. A ilha principal do arquipélago, Fernando de Noronha, de quem o arquipélago recebe o nome, ocupa 90% da área total de 17km^2. Datações geológicas revelam que o arquipélago emergiu a cerca de 12 Ma AP, através de uma fase muito ativa de eventos vulcânicos (http://www.noronhabr.kit.net).

A Lagoa da Viração situa-se na extremidade oeste da Ilha de Fernando de Noronha, na Planície da Viração, dentro do Parque Nacional Marinho de Fernando de Noronha, o qual é um local isolado, protegido e de acesso restrito. Essa lagoa constitui um ecossistema intocado pelo homem ao longo de sua história (Menor *et al.*, 2001).

Situada à altitude de 20 m, a Lagoa da Viração é drenada para o mar através de curso d'água que se estabelece apenas imediatamente após as chuvas. As rochas circundantes são derrames ultramáficos da Formação Quixaba (3,5 a 1,5 M.a.), cuja composição mineralógica é predominantemente olivina e diopsídio, com quantidades subordinadas de nefelina, biotita titanífera e perovskita.

O objetivo deste trabalho é apresentar dados preliminares sobre a composição mineralógica e química (maiores e traços), e a idade dos sedimentos da Lagoa, correspondentes aos primeiros 27 cm da seqüência, como também as taxas de sedimentação referentes a esse intervalo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem e pré-tramento das amostras

O testemunho de sedimento foi coletado na área marginal da Lagoa da Viração sob uma lâmina d'água de aproximadamente 1m, utilizando-se um tubo de PVC. O testemunho foi seccionado a cada 2 cm, as amostras foram pesadas e secas em estufa a 60°C e peneiradas em malha 0,0063 mm com água desmineralizada.

Métodos

AANI - Para análise por ativação neutrônica instrumental multielementar, cerca de 200 mg das amostras de sedimentos (duplicatas) e 150 mg dos materiais de referência foram pesados juntamente com padrões sintéticos dos elementos de interesse e foram submetidos à irradiação por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos do reator de pesquisas do IPEN. Para validação dessa metodologia foram utilizados os materiais de referência Buffalo River Sediment SRM 2704 (NIST) e Soil-7 (IAEA) (Toro *et al.*, 1990) (Larizzatti *et al.*, 2001).

FRX - Utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X, Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMG-IG/USP, para a determinação dos elementos maiores. As amostras foram preparadas segundo Mori et al. (1999) no IG/USP e as medidas foram feitas utilizando-se um espectrômetro de raios X Philips PW2400. A precisão e exatidão da metodologia foram verificadas analisando-se os materiais de referência JB-1 e JG-1 (Geological Survey of Japan) (Govindaraju, 1994). A análise mineralógica foi feita pela técnica de difração de raios X, no IG/USP. Para essa análise, utilizou-

se um equipamento D 5000 Siemens.

Taxas de sedimentação e datação – Cerca de 1,00g (duplicatas) das amostras de cada fatia do testemunho foi dissolvida em digestor de microondas com ácidos minerais (HNO_3 conc.+ HF 40%) e H_2O_2 30%, submetido a um procedimento radioquímico para a determinação de ^{226}Ra e ^{210}Pb e cálculo das idades, segundo Moreira *et al.* (2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição mineralógica dos sedimentos é marcada pela abundância de óxidos de ferro e titânio, gibbsita e pela presença de cloritóide, derivado provavelmente da alteração das olivinas. O elevado *background* dos difratogramas sugere a existência de quantidade considerável de compostos amorfos. Não se constatou mudança significativa da composição mineralógica com a profundidade.

A figura 1 apresenta os resultados de datação obtidos para o testemunho analisado, que apresentou uma taxa de sedimentação média de 0,4 cm ano^{-1}. Em função da configuração da curva, pode-se distinguir três períodos. No período de 2001 a 1994, a taxa média de sedimentação foi de 1 cm ano^{-1}; de 1994 a 1980 foi de 0,57 cm ano^{-1} e de 1979 a 1934, foi de 0,18 cm ano^{-1}, ou seja, a taxa de sedimentação apresenta valores crescentes do passado ao presente.

A Figura 1 apresenta também a variação dos teores dos elementos traços dosados em função da profundidade da amostra e a Figura 2, dos elementos maiores. Estes sedimentos são atípicos por seus elevados teores em Fe e Ti. Os teores dos elementos-traço estão, em geral, nos níveis comumente encontrados para sedimentos (Nasc, Taylor & MacLennan, 1985), com exceção dos ETR, Cr e Zn, que apresentam valores significativamente superiores.

Entre os elementos determinados distingue-se um grupo (Br e Rb) cujos teores diminuem com a profundidade, isto é, são maiores no período de maior taxa de sedimentação. Um segundo grupo inclui os componentes maiores (Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, MnO, P_2O_5 e TiO_2) e os elementos-traço (Ba, Lu, Yb, e Sc), cujos teores aumentam com a profundidade, isto é, apresentam valores máximos relacionados às menores taxas de sedimentação. Os demais (SiO_2, CaO, K_2O, Na_2O, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, La, Nd, Se, Sb, Sm, Ta, Tb, Th, U, Zn e Zr) não apresentam variação regular com a taxa de sedimentação. Nas tabelas 1 e 2 encontram-se apresentadas as médias para os três intervalos de taxa de sedimentação considerados, para os elementos traços e maiores, respectivamente. Esses resultados parecem indicar que há uma resposta geoquímica as varições de taxas de sedimentação

O estudo de outro testemunho de sondagem que atinge profundidade maior e, portanto, sedimento mais antigo, está em curso. Com um maior número de dados, que permitirá um estudo estatístico, as tendências acima esboçadas poderão ser confirmadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GOVINDARAJU, K. 1994. Compilation of Working Values and Sample Description for 272 Geostandards. *Geostand. Newsletter*, 13: 1-113.

LARIZZATTI, F.E.; FÁVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P.; PIOVANO, E.L. 2001. Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates using Pb-210 Dating Method at Laguna Del Plata, Córdoba, Argentina. *J. Radioanal. and Nuclear Chemistry*, 249(1), 263-268.

MOREIRA, S.R.D.; FÁVARO, D.I.T.; CAMPAGNOLI, F.; MAZZILLI, B.P. 2002. Sedimentation Rates and Metals in Sediments from the Reservoir Rio Grande, São Paulo, Brazil. In: Warwick, P. (ed.). *Environmental Radiochemical Analysis II*. Loughborough University, UK. In press.

MORI, P.E.; REEVES, S.; CORREIA, C.T. & HAUKKA, M. 1999. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. *Rev. Bras. Geociências*, 29(3): 441-446.

TORO, E.C.; PARR, R.M. & CLEMENTE, S.A. 1990. *Biological and Environmental Reference Materials for trace elements, nuclides and organic micro contaminants*. Vienna, IAEA/RL, 128:48-49.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Palo Alto, Blackwell Scientific:25-27.

MENOR, E.A.; MENEZES, P.; SANTOS, A.; MORAES, A.S. 2001. Relações C:N da material orgânica em pelitos de um ecossistema lacustre insular: lagoa da Viração, Fernando de Noronha, Brasil. *Congresso Brasileiro de Geoquímica, 8; Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul*, 1. Resumos:28.

Tabela 1. Médias dos elementos traços ($mg.g^{-1}$) para os três intervalos considerados.

Elementos Traços	Média 0-8cm	Média 8-16cm	Média 16-27cm	Elementos Traços	Média 0-8cm	Média 8-16cm	Média 16-27cm
Sedimentação média (cm ano^{-1})	1	0,57	0,18	Sedimentação média (cm ano^{-1})	1	0,57	0,18
As	2,2	2,3	2,5	Nd	85	75	87
Ba	577	628	692	Rb	82	63	53
Br	14,0	10,9	6,8	Sb	0,48	0,48	0,40
Ce	202	193	207	Sc	24,7	24,7	25,8
Co	53	50	60	Se	5,6	5,7	5,6
Cr	560	523	697	Sm	13,6	14,3	13,7
Cs	1,4	1,2	1,3	Ta	9,2	8,7	10,1
Eu	3,6	3,4	4,0	Tb	1,24	1,13	1,34
Zr	396	312	312	Th	18,0	17,4	18,3
Hf	7,5	7,1	7,6	U	3,2	3,2	4,0
La	102	101	104	Yb	2,3	2,4	2,7
Lu	0,23	0,31	0,48	Zn	303	305	303

Tabela 2. Médias dos elementos maiores (%) para os três intervalos considerados.

Elementos Maiores	Média 0-8cm	Média 8-16cm	Média 16-27cm	Elementos Maiores	Média 0-8cm	Média 8-16cm	Média 16-27cm
Sedimentação média (cm ano $^{-1}$)	1	0,57	0,18	Sedimentação média (cm ano $^{-1}$)	1	0,57	0,18
SiO_2	42,1	43,2	42,8	Na_2O	0,48	0,48	0,48
Al_2O_3	13,5	13,9	14,5	K_2O	0,92	0,89	0,90
MnO	0,12	0,13	0,14	TiO_2	5,09	5,15	5,33
MgO	2,10	2,11	2,35	P_2O_5	0,51	0,57	0,74
CaO	1,66	1,64	1,79	Fe_2O_3	16,5	16,7	18,9

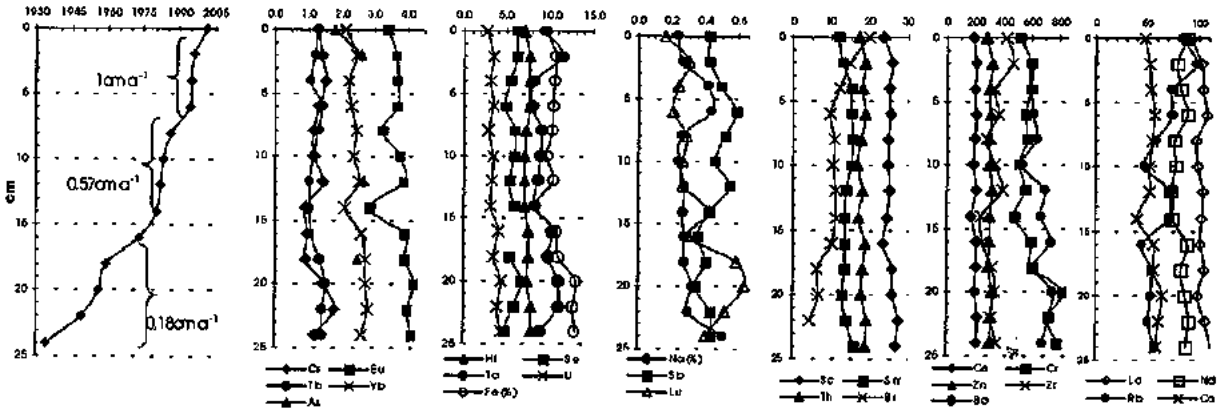


Figura 1. Datas, taxas de sedimentação e elementos traços (mg g^{-1}) determinados por AAN para o testemunho coletado

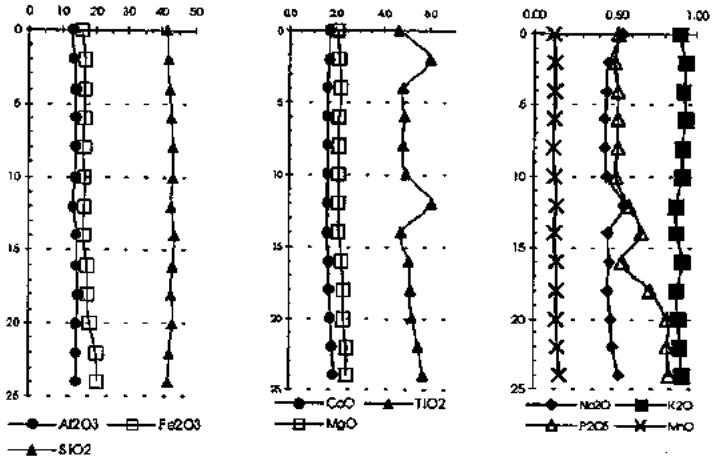


Figura 2. Elementos maiores (%) determinados por FRX para o testemunho coletado.

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁGUA SUPERFICIAL DE ZONAS DO MANGUEZAL DOS MUNICÍPIOS DE SÃO FRANCISCO DO CONDE E MADRE DE DEUS (BA)

Garcia, K.S.[1]; Oliveira, O.M.C.[2]; Araújo, B.R.N.[3]; Nano, R.M.W.[4]; Queiroz, A.F.S.[5]; Argolo, J.L.[6]; Onofre, C.R.E.[1]; Marinho, L.V.C.[1] & Cordeiro, M.A.[7]

[1]Pós-graduação em Geoquímica e Meio Ambiente (POSGEMA)/UFBA. karisg@ig.com.br; [2]Professora, Pesquisadora da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FTC) e da POSGEMA/UFBA; [3]Professora do Depto. de Botânica/UFBA e da UNIME; [4]Professora Pesquisadora do Centro de Educação Tecnológica da Bahia (CEFET-BA) e da POSGEMA; [5]Professor Pesquisador do Depto. de Geoquímica e da POSGEMA/UFBA; [6]Professor Pesquisador do Depto. de Sedimentologia e da POSGEMA/UFBA; [7]Curso de Engenharia Ambiental da FTC e Bolsista de Iniciação Científica (PIBIC-FAPESB/UFBA.)

ABSTRACT

The São Francisco do Conde and Madre de Deus Districts are located in Todos os Santos Bay, Bahia. They are showing diverse levels of petroleum industry contaminations, which are normally definitive to the environment. The objective of this research were to analyse the physicochemical parameters in surface water of mangrove areas adjacent to the petroleum activities.

INTRODUÇÃO

Os municípios de São Francisco do Conde e Madre de Deus localizados na Baía de Todos os Santos vêm sofrendo influências de várias indústrias petrolíferas, as quais resultam em prejuízos, muitas vezes irreversíveis ao meio ambiente. O trabalho objetivou analisar os parâmetros físico-químicos da água superficial adjacente às zonas de manguezais submetidas à influência destas atividades.

MATERIAIS E MÉTODOS

Em regiões estuarinas, as mudanças nas características físico-químicas ocorrentes na mistura das águas dos rios com a marinha podem levar a uma série de reações geoquímicas importantes para os sedimentos (Salomons *et al.*, 1988; Negrel, 1997). A determinação desses parâmetros não conservativos poderá auxiliar no entendimento dos processos geoquímicos ocorrentes nessa área.

Foram medidos os seguintes parâmetros: pH, E_H, temperatura, salinidade e condutividade. Esses parâmetros foram medidos em 7 estações de amostragem: Estação 1 – Coqueiro Grande (São Francisco do Conde); Estação 2 - Caipe (São Francisco do Conde); Estação 3 – Suape e Estação 4 – Fábrica de Asfalto (Madre de Deus); Estação 5 – Ilha de Fontes e Estação 6 – Ilha de Cajaíba (São Francisco do Conde); Estação 7 – Jeribatuba (Ilha de Itaparica). As estações 1 a 6 estão localizadas em ambientes da influência direta ou indireta de atividades petrolíferas e a estação 7 é considerada como estação controle por estar situada em uma zona distante de tais atividades, porém com semelhantes características ambientais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos analisados nas águas superficiais. A temperatura da água mostrou-se aproximadamente constante para todas as estações com um mínimo de 26,6°C. A temperatura mais baixa deve-se provavelmente às condições climatológicas do horário da coleta.

A elevação da condutividade pode ser atribuída a constituintes de origem natural bem como àqueles de origem antrópica (Mestrinho, 1998). A condutividade nas águas superficiais da área estudada variaram de 45,3 mS/cm à 65,5 mS/cm, cujos maiores resultados correspondem às estações 2, 3 e 4, com forte influência de atividades que possam contribuir com o aumento da concentração de íons dissolvidos na água. Situação semelhante foi remarcada por Oliveira (2000), estudando manguezais influenciados por atividades de mineração.

As variações de salinidade encontradas (30‰ a 35‰) provavelmente tenham ocorrido em função das modificações nos parâmetros fluviais e marinhos localmente.

O pH é um dos fatores determinantes na biodisponibilidade dos metais no ambiente estudado. Os valores de pH encontrados mostram um caráter neutro a básico, denotando influência marinha e conseqüentemente retendo os metais presentes no ambiente sedimentar.

O Eh apresentou um comportamento predominantemente redutor (-9mV a -81mV), confirmando tal caráter tipicamente encontrado em ambiente de manguezal.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O estudo dos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais adjacentes às zonas de manguezais da região próxima a São Francisco do Conde, Madre de Deus e estação controle se mostrou de extrema importância uma vez que apresentou valores capazes de balizar processos hidrogeoquímicos capazes de controlar a estabilidade de fases minerais em solução e podendo relacionar-se a outros parâmetros em fase de estudo na área.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MESTRINHO, S.S.P. 1998. *Estudo do Comportamento Geoquímico dos Metais Pesados nos Sedimentos da Região Estuarina do Rio Paraguaçu - Bahia.* São Paulo, USP, 158p. Tese de doutorado.

NEGREL, P.H. 1997. Multi-element Chemistry of Loire Estuary Sediments: Anthropogenic vs. Natural Sources. *Estuar., Coastal and Shelf Sci.*, 44:395-410.

OLIVEIRA, O.M.C. 2000. *Diagnóstico Geoambiental em Zonas de Manguezal da Baía de Camamu-BA*. Niterói, Universidade Federal Fluminense., 249p. Tese de doutorado.

SALOMONS, W.; KERDIJK, H.; VAN PAGEE, H. KLOMP, R.; SCHREUR, A. 1988. Behaviour and Impact Assessment of Heavy Metals in Estuarine and Coastal Zones. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L.D. & PATCHINEELAM, S.R. (eds.). *Metals in coastal environments of Latin America*. Berlin, Springer-Verlag, p.157-198.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos analisados nas águas superficiais de são Francisco do Conde e Madre de Deus.

Estação	pH	E_h (mV)	Temperatura (C°)	Salinidade (‰)	Condutividade (mS/cm)
CG	8	-54	28,1	35	47,7
CP	7,93	-49	27,3	34	65,5
SU	7,75	-39	26,5	35	64,9
MD	7,98	-40	28,4	34	64,4
FONTES	7,62	-81	28	33	45,5
CJ	7,25	-9	26,6	30	55,0
JB	7,6	-32	27,3	33	45,3

CG = Coqueiro Grande; CP = Caipe; SU = Suape; MD = Madre de Deus; Fontes = Ilha de Fontes; CJ = Ilha de Cajaíba, JB = Jeribatuba

DISTRIBUIÇÃO DE FE E MN EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM AMBIENTES DE MANGUEZAIS – SEPETIBA (RJ)

Barcellos, R.G.S.[1]; Sella, S.M.[2] & Silva-Filho, E.V.[1]

[1]Departamento de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ.
barcellos@geoq.uff.br; [2]Departamento de Química Analítica (UFF).

RESUMO

Os ecossistemas de manguezais desempenham um papel importante e fundamental como barreira geoquímica na imobilização de metais e conseqüentemente, reduzindo sua biodisponibilidade para o ambiente. A água subterrânea por possuir uma matriz composicional bem diferenciada da água do mar, pode, nos manguezais, formar zonas de misturas que apresentam características distintas daquelas que a originaram influenciando, por exemplo, na zonação botânica dos ambientes de manguezal. A identificação e o entendimento dos processos relacionados à hidrogeoquímica das águas subterrâneas nos ambientes de manguezais adquire desta forma relevante importância nos estudos sobre geoquímica e ciclagem de metais e suas interações na zona costeira. Este trabalho tem como objetivo avaliar de que maneira a compartimentação do ambiente interfere na distribuição hidrogeoquímica do ferro e manganês no manguezal da APA da Brisa – Sepetiba, RJ.

INTRODUÇÃO

Os manguezais estão entre os ecossistemas mais dinâmicos da terra, parcialmente como resultado das interações entre os processos continentais adjacentes e marinhos. Trabalhos de Lacerda (1984); Ovale (1992); Silva (1994), entre outros, sobre metais pesados em ecossistemas de manguezais têm enfatizado o papel desses ambientes como barreira geoquímica à transferência de metais para a cadeia alimentar. Nos ambientes de manguezais, a rizosfera influencia diretamente no processo de oxidação do sedimento de seu entorno, este processo resulta na formação placas de ferro. A deposição de óxido-hidróxido de Fe no entorno das raízes além de influenciar na dinâmica redox do Fe é responsável pela co-precipitação de uma série de metais como por ex: Cu, Zn e Cd, influenciando na disponibilidade desses metais. O Fe (III) é móvel em vários solos, e em águas subterrâneas e superficiais como complexo orgânico de ferro férrico em torno de pH 5 a 6 e; como óxido-hidróxido de ferro na forma coloidal entre pH 3 e 8. Em condições redutoras o ferro é solúvel e móvel como Fe (II) em torno de pH 7 a 8 quando ocorre, o íon Fe^{+2} não complexado. Entretanto, na presença do enxofre em condições anaeróbicas

devido a sulfato redução, o Fe (II) precipita como sulfeto. Desta forma, a matéria orgânica, a alcalinidade e a sulfato-redução são fatores determinantes na ciclagem do Fe na água subterrânea. O Manganês por sua vez, se dissolve em zonas redutoras anóxicas do sedimento e precipita em camadas oxidadas criando um enriquecimento nesta camada (SUNDBY, 1994). Por outro lado, Ridd & Sam (1996); Ridd et al. (1997); Thibodeau et al. (1998) relatam a influência da água subterrânea continental na formação de zonas de misturas que apresentam matrizes composicionais com características de hiper-salinidade. Desta forma, a água subterrânea de origem continental é um dos principais controladores da disponibilidade de nutrientes e de metais traços e que provavelmente determina a zonação botânica nos ambientes de manguezais.

RELATO DE TRABALHO

Os piezômetros foram esgotados com baylers de polietileno e posteriormente à sua recuperação foram determinados: condutividade, pH e Eh. A seguir foram coletadas as amostras através de um tubo de teflon conectado a uma seringa e, imediatamente após a coleta, as amostras foram filtradas a 45µm e acondicionadas em frascos Korning estéreis previamente rinsados e acidificadas com 1ml HNO_3 concentrado para determinação de metais. Outra alíquota foi armazenada em frascos de polietileno previamente lavados com solução HCl 3% e rinsados com a amostra. Posteriormente foi acrescentado acetado de zinco para conservação objetivando a determinação de sulfetos. As determinações de Fe e Mn foram realizadas através de Espectrometria de Absorção Atômica convencional. A alcalinidade foi determinada por titulação pelo método de Carmouze (1994). A APA da Brisa em Sepetiba, RJ, apresenta quatro ambientes distintos (figura 1): (1) manguezal externo, (2) planície de alta salinidade - apicum, (3) manguezal interno, (4) ambiente continental dominado por gramíneas. Quatro poços piezométricos com dois metros de profundidade e distâncias em torno de vinte metros entre si foram instalados perpendicularmente à linha de costa como apresentados, na figura 1. A tabela 1 apresenta os valores mínimos, máximos e médios encontrados na fração dissolvida das amostras analisadas.

As figuras 2 e 3 apresentam os comportamentos do Fe e do Mn para cada poço piezométrico ao longo dos meses monitorados. Observa-se no poço 4 que o Fe dissolvido tende a concentrar ao longo dos meses enquanto o Manganês apresenta um comportamento inverso. Porém, ao observarmos os poços 1 e 2, há uma inversão, o Mn é que apresenta um enriquecimento nas suas concentrações. Com relação a alcalinidade, podemos identificar uma variação composicional distinta para os poços 4 e 2 ao longo dos meses em relação aos metais estudados. O poço 2 apresenta uma redução das concentrações de Mn e Fe paralelamente à redução da alcalinidade conforme podem ser visto nas figuras 2 e 3. Por sua vez, o ponto 4, a redução da alcalinidade é acompanhada pelo enriquecimento do Fe e a redução da concentração de Mn (figuras 2 e 3). Através da comparação do comportamento do Fe e do Mn, nota-se que o Mn tende a responder melhor a compartimentação dos ambientes estudados do que o Fe em relação à alcalinidade. O poço 3 comporta-se como uma zona de transição apresentando um comportamento ora semelhante ao poço 4, ora ao poço 2.

CONCLUSÕES

Os resultados sugerem que a compartimentação observada na APA da Brisa em Sepetiba, RJ provavelmente é influenciada pela água subterrânea. Através das concentrações de manganês e ferro foi possível observar uma compartimentação hidrogeoquímica fortemente influenciada por uma possível zona de mistura de águas no apicum. Esta zona de mistura pode ser responsável pela ausência de vegetação devido à elevada salinidade (chegando a 60). No entanto novos estudos são fundamentais para o correto entendimento da variação composicional das águas subterrâneas neste ambiente bem como o seu papel desempenhado na ciclagem dos metais em ambientes de manguezais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARMOUZE, J.P. 1994. *O metabolismo dos ecossistemas aqu'ticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas*. São Paulo, Ed. Edgard Blücher/FAPESP, 253p.

LACERDA, L.D. 1984. Manguezais: florestas de beira mar. *Ciência Hoje*, 3: 62-70.

OVALLE, A.R.C. 1992. *Dinâmica hidroquímica de canal de maré em um ecossistema de manguezal, Itacuruçá, Baía de Sepetiba, R.J.* São Paulo, UfsCar, 156p. Tese de doutorado.

RIDD, V. & SAM, R. 1996. Profiling groundwater salt concentrations in mengrove swamps and tropical salt flats. *Estuar., Coast. and Shelf Sci.*, 43:627-635.

RIDD, V.; SAM, R.; HOLLINS, S. & BRUNSKILL, G. 1997. Water, salt and nutrient fluxes of tropical tidal salt flats. *Mangr. and Salt Marshes*, 1:229-238.

THIBODEAU, P.M.; GARDNER, L.R. & REEVES, H.W. 1998. The role of groundwater flow in controlling the spatial distribution of soil salinity and rooted macrophytes in a southeastern salt marsh, USA. *Mangr. and Salt Marshes*, 2:13.

SILVA, L.F.F. 1994. *Dinâmica de macrodetritos em um ecossistema de manguezal na Baía de Sepetiba, R.J.* Niterói, UFF, 93p. Dissertação de mestrado, 93p.

SUNDBY, B. 1994. Sediment-water exchange processes. In: HAMELINK, J. *et al.* Bioavailability: physical, chemical, and biological interactions. Workshop, Pellston, Michigan, in 1992. *Society of Environeminal Toxicology and Chemistry*. 3:43-153.

Tabela 1. Resultados analíticos das amostras coletadas nos meses de janeiro a maio de 2003.

Ponto de Coleta	Valores	Alcalinidade (mEq./L)	Ferro* (mg/L)	Manganês* (mg/L)	Ph	Eh (mV)	Salinidde
P1	Min.	12,9	0,2	2,4	7,3	-285,0	3,2
	Max.	19,1	0,3	2,4	8,2	-245,0	49,7
	Média	16,1	0,3	2,4	7,7	-260,3	26,3
P2	Min.	9,0	0,4	3,7	6,4	-73,0	4,3
	Max.	20,7	1,6	6,7	7,9	+32,0	67,6
	Média	11,8	0,8	4,5	7,1	-26,6	39,3
P3	Min.	5,8	<l.d.	0,4	7,3	-260,0	0,3
	Max.	8,3	0,2	2,8	8,2	+63,0	10,2
	Média	7,2	0,1	1,6	7,7	-41,6	4,2
P4	Min.	6,0	9,2	0,5	6,9	-105,0	0,4
	Max.	10,1	24,3	0,6	8,1	-27,0	8,7
	Média	7,6	14,1	0,5	7,5	-71,8	3,2

* Total Dissolvido

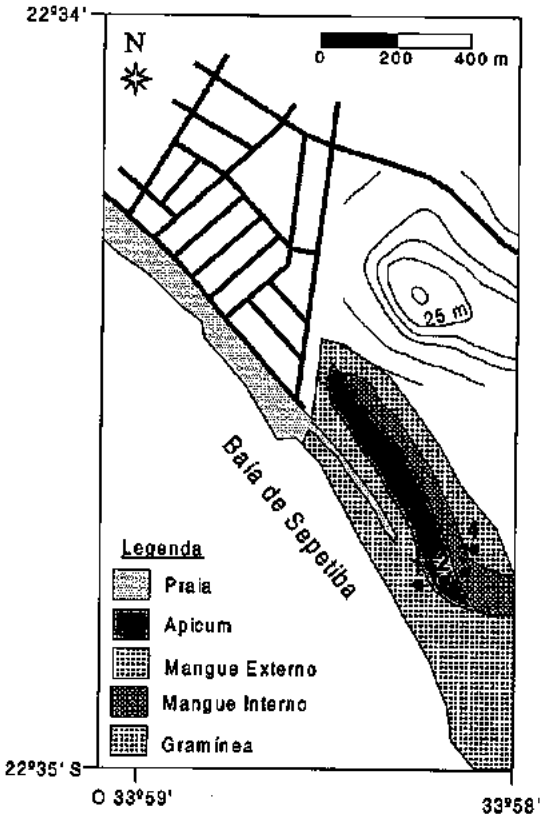


Figura 1. Localização dos pontos de amostragem, APA da Brisa.

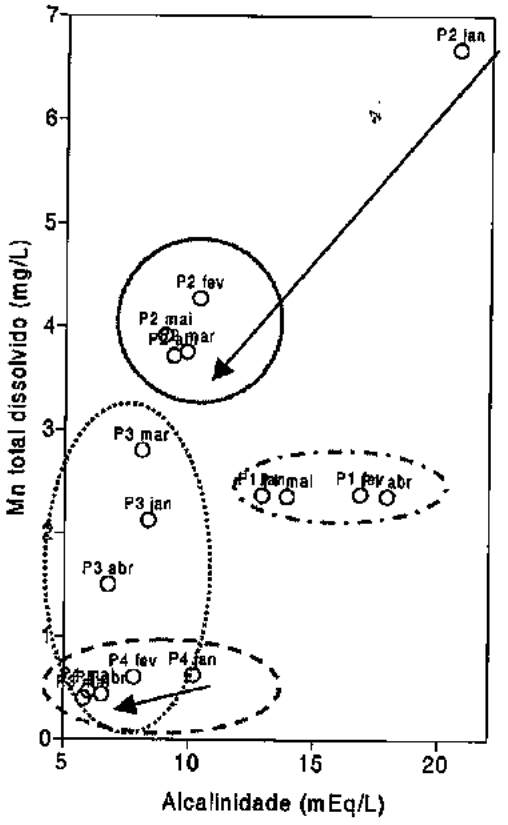


Figura 2. Mn Total Dissolvido.

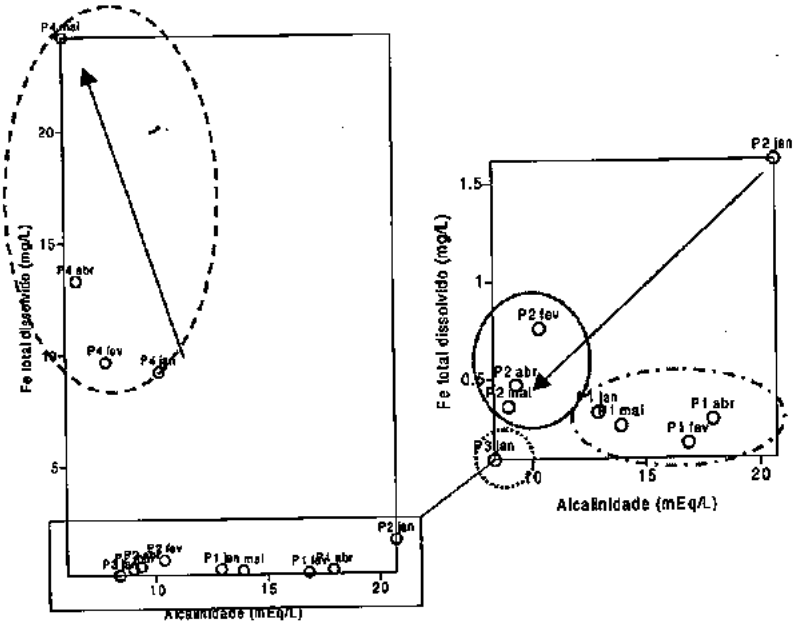


Figura 2 – Distribuição do Fe Total Dissolvido

A INFLUÊNCIA DE SULFATO NA DISTRIBUIÇÃO DA FLORA NO MANGUEZAL DE BRAGANÇA NE DO PARÁ

Leal, H.F[1]; Ramos, J.F.F.[2] & Lara, R.J.[3]

[1]Laboratório de Ciências Ambientais, Projeto MADAM. Belém-PA. hfleal@amazon.com.br; [2]Departamento de Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências (UFPA); [3]Zentrum für Marine Tropenökologie, Fahrenheitstr. Bremen, Germany.

ABSTRACT

Sulfate and physical-chemical parameters were analyzed in sediment in different depths from the Bragança – NE of state of Pará. The distributions of sulfate in Rhizophora mangle area and Avicennia germinans area are closely correlated with salinity. The comparison of the sulfate concentration in a environmental with Avicennia and Rhizophora showed, independent of the predominant population of trees, that the environmental dominated by Avicennia (M=17,7mM ± 3,2) has larger concentration than the environmental dominate by Rhizophora (M=13,1mM ± 2,1).

INTRODUÇÃO

O presente estudo desenvolve-se no âmbito do projeto MADAM (Mangrove Dynamics and Management/ Manejo e Dinâmica de áreas de Manguezais), que tem como objetivo o estudo do ecossistema manguezal localizado no município de Bragança, criando uma base de desenvolvimento científico e de sustentabilidade dessa área, pois o aumento da exploração dos recursos naturais, em função do rápido crescimento populacional, turístico e o desenvolvimento urbano, têm afetado essa área de manguezal nas últimas décadas.

A área de estudo está localizada a aproximadamente 200 km a sudeste do estuário do rio Amazonas, no município de Bragança, estado do Pará.

Foram determinadas variáveis físico-químicas e químicas na água intersticial (salinidade e condutividade) e em sedimentos (matéria orgânica, umidade, SO_4^{-2}), na expectativa de se descrever diferenças nos sedimentos às proximidades de árvores das espécies Avicennia germinans e Rhizophora mangle.

A umidade foi determinada pelo método da diferença de massa, matéria orgânica pelo método da ignição, salinidade por refratômetro. O sulfato foi analisado pelo método turbidimétrico, adaptado por Hesse (1957).

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Há uma pequena variação topográfica ao longo do perfil horizontal estudado, sendo a área dominada por Avicennia cerca de 40cm mais alta que a área de Rhizophora. A freqüência de inundação aumenta ao longo do perfil de 20dias/ano na área de Avicennia para 80 dias/ano na área de Rhizophora.

Na descrição do perfil transversal nota-se que a *Rhizophora mangle* ocupa a posição mais próxima ao rio e de nível topográfico mais baixo (Figura 2c), onde a preamar alcança o tronco das

árvores, enquanto que a Avicennia encontra-se mais distante do rio e da influência da maré, sendo atingida apenas nas suas raízes, nas marés altas.

Na comparação entre áreas (Figura 2a), a concentração média de sulfato na área dominada por Avicennia (M=15,8mM ± 3,4) é a maior, seguida pela área mista (M=15,3mM ± 1,8) e por último a área de Rhizophora (M=14,8mM ± 2,5). A comparação da concentração de sulfato em micro ambientes com Avicennia e Rhizophora mostrou, independente da população predominante de árvores, que o micro ambiente dominado por Avicennia (M=17,7mM ± 3,2) tem maior concentração que o micro ambiente dominado por Rhizophora (M=13,1 mM ± 2,1).

Na zona de Avicennia, a umidade, salinidade e matéria orgânica não apresentam diferenças significativas quanto ao tipo de árvore. A salinidade e o sulfato aumentam com a profundidade, e seu coeficiente de correlação é de 0,74161 (Figura 1). Mas esse não pode ser o único fator que influencia a concentração de sulfato, já que o micro ambiente dominado por Avicennia tem maior concentração de sulfato que o micro ambiente dominado por Rhizophora. Um outro fator que pode também estar influenciando é a taxa de redução de sulfato, que por sua vez é influenciada por: 1) a degradação da matéria orgânica, 2) mecanismos de oxidação do micro ambiente, 3) exclusão de sulfato pela Avicennia e 4) freqüência de inundação.

Segundo Schubert *et al.* (2000), a taxa de redução de sulfato diminui com a profundidade. Uma possível explicação para isso é que a cinética da degradação da matéria orgânica terrestre é diferente para os vários tipos de árvores, ou seja, uma grande quantidade de matéria orgânica não necessariamente afeta a concentração de sulfato, o que realmente afeta é como essa matéria orgânica é degrada, e qual a sua origem.

Madureira *et al.* (1997) mostraram que a concentração de sulfato aumenta com a profundidade devido a diminuição na taxa de redução de sulfato, pois os oxidantes trocados através das raízes das plantas criam um micro ambiente oxidado ao seu redor. Observaram ainda que em micro-ambientes com Avicennia a concentração de sulfato aumenta de 10 a 31mM com a profundidade.

Middelburg *et al.* (1996), estudando a influência de *Bruguiera gymnorrhiza*, *Sonneratia alba*, *Rhizophora mucronata*, *Ceriops tagal* e *Avicennia marina* na concentração de sulfato, observaram que apenas no sedimento com Avicennia e Rhizophora a concentração de sulfato aumentava com a profundidade; nos sedimentos com outra vegetação a concentração de sulfato era constante com a profundidade.

Segundo Hower *et al.* (1981), as modificações químicas que ocorrem no sedimento são atribuídas as suas interações com as plantas. Vários trabalhos mostram que as plantas trocam oxidantes com o sedimento anaeróbico através de suas raízes, criando micro-ambientes com diferentes propriedades físico-químicas. Outro fator que pode afetar a taxa de redução do sulfato no sedimento é a seletiva exclusão de sulfato pelas raízes de *Avicennia germinans* (Carlson *et al.* 1983; Carlson e Yarbrook, 1987).

Na zona de Rhizophora, o micro-ambiente dominado por Avicennia apresenta maior umidade, matéria orgânica e salinidade que o sedimento sob Rhizophora. Sob condições de matéria orgânica e salinidades altas, a concentração de sulfato tende a diminuir. É o que acontece no sedimento com Avicennia, mas essa diminuição não é tão pronunciada, pois a concentração do micro-ambiente de Avicennia continua mais alta que o de Rhizophora. Essa mudança na concentração de sulfato pode ser devido à freqüência de inundação, já que na zona de Rhizophora é de 80 dias/ano, enquanto que na zona de Avicennia 20 dias/ano. Experiências demonstraram que Rhizophora e Avicennia são tolerantes a solo inundado, mas respondem de forma diferente à inundação em termos de crescimento, particularmente em solo fortemente reduzido e na presença de sulfato. Segundo Baltzer (1986), a *Rhizophora mangle* é capaz de respirar mesmo sob a água do mar. As árvores de Avicennia têm lenticelas em suas raízes, responsáveis pelo seu arejamento, por isso vive apenas em ambientes com lâmina de água muito fina. Com *Rhizophora mangle* ocorre o contrário, já que ela possui raízes escoras e não depende de lenticelas para o seu arejamento.

Essa adaptação de Avicennia em locais alagados tem como conseqüência uma região oxidada em torno da raiz, pois quando o consumo de oxigênio pelas raízes é mais lento que a difusão, parte do oxigênio transportado difundi-se para o sedimento. A respiração anaeróbica das bactérias do solo oxida a matéria orgânica e os componentes do solo são reduzidos.

As condições menos reduzidas do solo, próximo às raízes aéreas nas espécies de mangue, indicam uma relação entre os padrões físico-químicos e a zonação do manguezal. Refletem não somente efeitos de fatores do solo e da vegetação, mas também efeitos no sistema de raízes adultas.

Essas adaptações nos levam a afirmar que os solos alagados do mangue não são somente anaeróbicos, mas também fortemente reduzidos. Em solos mais ou menos anaeróbicos as mudanças na especiação do enxofre são a redução do sulfato a sulfeto e a dissimilação de aminoácidos, cisteína, cistidina e metionina (derivadas da hidrólise das proteínas) a sulfeto de hidrogênio, tióis, amônia e ácidos. O produto principal das transformações anaeróbicas do enxofre é o sulfeto de hidrogênio, que é derivado da redução de sulfato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARLSON, P.R. & YARBRO,L.A. 1985. Physical and biological controls of mangrove pore water chemistry. In: HOOK *et al.* (eds.). *The ecology and management of wetlands.* London & Sydney, Croom Helm, p.112-132.

CARLSON, P.R. & YARBRO, L.A.1983. Pore water Chemistry of an overwash mangrove Island. *Florida Sci.*, 46:239-249.

HESSE, P.R. 1957. The effect of colloidal organic matter on the precipitation of barium sulphate and a modified method for determining soluble sulphate in soils. *Analyst*, 82:710-712.

HOWES, B.L.; HOWARTH, R.W.; TEAL, J.M. & VALIELA, I. 1981. Oxidation-reduction potentials in a salt marshes sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 598-608.

MADUREIRA, M.J.; VALE, C. & SIMÕES GONÇALVES, M.L. 1997. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus SALT-marshes sediments. *Marine Chemistr*, 58:27-37.

MIDDELBURG, J.J.; CALVERT, S.E. & KARLIN, R.E. 1991. Organic-rich transitional facies in silled basins: response to sea-level change. *Geology*, 19:679-682.

SCHUBERT, C.J.; VILLANUEVA, J.; CALVERT, S.E.; COWIE, G.; VON RAD, U.; SCHULZ, H.; BERNER, U. & ERLENKEUSER, H. 2000. Stable fitoplankton community struture in the Arabian sea over the past 200000 years. *Nature*, 394:563-566.

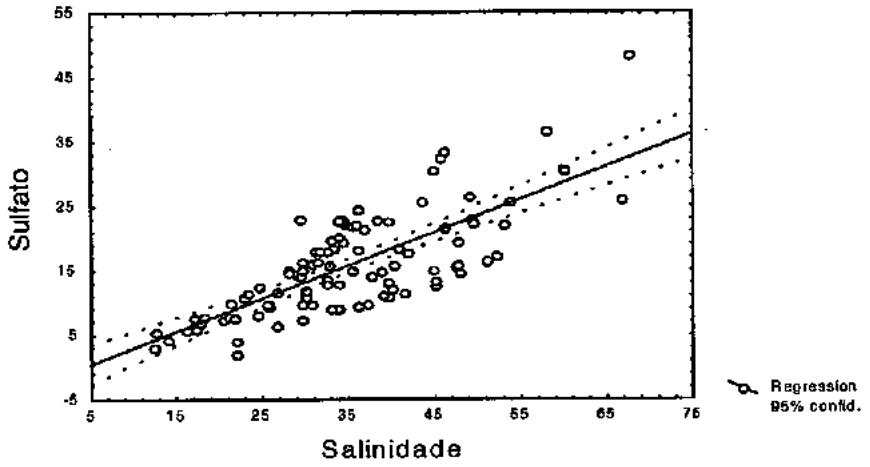


Figura 1. correlação entre salinidade e sulfato em todas as áreas e micro ambientes de Rhizophora e Avicennia.

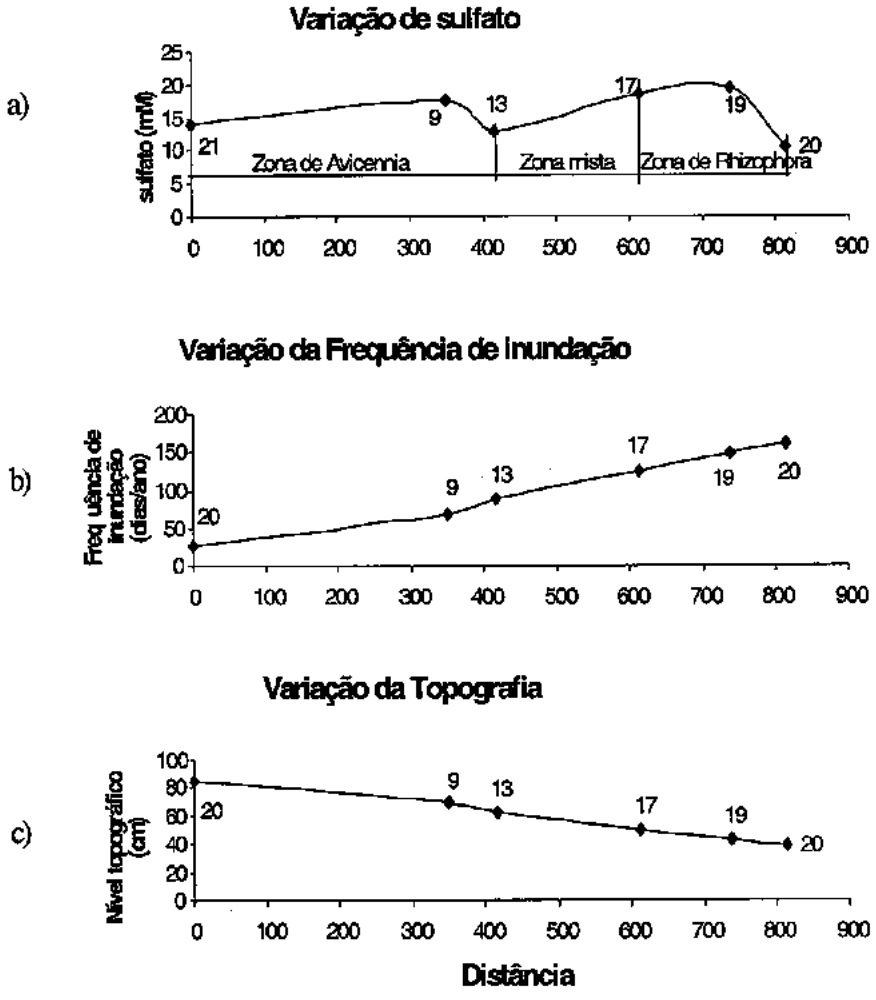


Figura 2. a- variação superficial de sulfato (mM), b- variação da freqüência de inundação (dias/ano) e c- variação topográfica (m) no transecto

DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONO ORGÂNICO DOS SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DA REGIÃO ESTUARINA DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BA)

Oliveira, L.C.C.[1]; Freire, G.S.S.[1];Bezerra, R.G.[1]; Rodrigues, F.A.A.[2] & Pinheiro, R.D.[1]

[1]Depto. Geologia, Universidade Federal do Ceará. ligiaclaudia@yahoo.com.br; [2]Análise estatística.

ABSTRACT

The collections of sediments had been carried through in seven stations located in zones of manguezal of the Baía de Todos os Santos - BA, being one has controlled in the island of Itaparica. In each station be removed two core between 50 and 70 cm, which had been parted of 2 in 2 cm, generating 314 samples. Organic substance and the organic carbon to each had been determined teores(%) of 10 cm of depth, according to method Strikland & Parsons (1968), through titration. The values of organic substance and organic carbon had varied between 0,24% and 2,7% e 0,1% and 2,2% respectively. The characterization of the organic substance this being carried through for the technique of spectroscopy in the infra-red ray.

INTRODUÇÃO

Os manguezais estão amplamente distribuídos em regiões equatoriais, costeiras, em ambiente transicional entre águas doces e salinas. Essas áreas de manguezal figuram entre os ecossistemas mais produtivos do mundo, uma vez que, pela natureza de seus componentes, são encontrados nesse ecossistema representantes de todos os elos da cadeia alimentar.

Esses estão sendo constantemente agredidos por várias atividades antrópicas, entre as quais se destacam: desenvolvimento urbano desenfreado e desordenado, construção de rodovias, projetos imobiliários, indústrias e de turismo.

Essas ações têm contribuído para um aumento na quantidade de efluentes lançados de esgotos urbanos e industriais, assim como no incremento da quantidade de lixo sólido, sem o concomitante crescimento e melhoramento do sistema de saneamento. A conseqüência imediata desse fato é o aumento da matéria orgânica e a liberação de uma série de elementos químicos tóxicos diretamente nessas regiões. Ocasionando sedimentação excessiva que é prejudicial aos manguezais pela obstrução na troca de água e nutrientes dentro do substrato e entre o substrato e a água superficial, quando essa troca é totalmente bloqueada, a morte dos manguezais ocorre em poucos dias.

A matéria orgânica do solo desempenha um papel de suma importância do ponto de vista químico, físico e biológico. A sua origem, as transformações no solo, a composição química e as suas diferentes funções vêm sendo objeto de muitos estudos.O conhecimento de seus teores é fundamental em diversas áreas da ciência do solo.Na área de gênese, formação e classificação de solos, o teor de matéria orgânica é imprescindível na definição de alguns horizontes diagnósticos.

Considerando os aspectos expostos, o presente trabalho objetivou diagnosticar os efeitos das atividades antropogênicas, através da quantificação e comparação dos teores de matéria orgânica e carbono orgânico, no substrato de manguezal da Baía de Todos os Santos-BA.

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

Na Baía de Todos os Santos (B.T.S.), foram realizadas sete estações com as seguintes longitudes e latitudes: Coqueiro Grande (549153 e 8589225), Caípe (545418 e 8594054), Suape (543668 e 8592712), Madre de Deus (540995 e 8592370), Ilhas das Fontes (537518 e 8599142), Ilha de Cajaíba (533647 e 8603595), Jeribatuba (527485 e 8560986). Como mostramos na figura 1.

MATERIAL E MÉTODO

Com o intuito de caracterizar geoquimicamente os compartimentos dos sedimentos das zonas de manguezal, inseridas na região de estudo, foram realizadas sete estações: Coqueiro Grande, Caípe, Suape, Madre de Deus, Ilhas das Fontes, Ilha de Cajaíba, Jeribatuba. No período de 21 a 23 de setembro de 2002, no projeto cooperativo PROAMB.

Em cada estação foram retirados dois testemunhos entre 50 e 70 cm de profundidade os quais foram acondicionados e congelados até o Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGA) da Universidade Federal do Ceará onde foram abertos, descritos, fotografados e seccionados de 2 em 2 cm gerando 314 amostras. Foram determinados os teores (%) de matéria orgânica e carbono orgânico a cada 10 cm de profundidade, segundo o método Strikland & Parsons (1968), baseado na oxidação da matéria orgânica com uma solução de dicromato, em meio ácido, onde o excesso de oxidante é determinado através de uma titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal.

Para a comparação de matéria orgânica e carbono orgânico entre as 07 estações foi utilizada a técnica estatística de Análise de Variância (ANOVA) com nível de significância(±) de 5%.

A caracterização da matéria orgânica esta sendo realizada pela técnica de espectroscopia no infravermelho que se baseia nos movimentos de torção, deformação, rotação e estiramento das ligações nas moléculas.

RESULTADOS E CONCLUSÃO

No momento da abertura dos testemunhos pôde-se observar a presença de diferentes tipos de sedimentos, com coloração que variou entre marrom, marrom-acinzentado e cinza-escuro,

assim como vários tipos de compactação, material lenhoso e restos de conchas.

Quanto à geoquímica dos sedimentos, os resultados das análises foram submetidos a tratamento estatístico através da técnica ANOVA que constatou a existência de diferenças significativas no que diz respeito à %M.O. e %C.O. entre as sete estações, $p< 0,05$ e $p< 0,05$ respectivamente.

Os resultados mostraram em média maior teor de matéria orgânica e carbono orgânico na região da Ilha das Fontes e menor na região de Madre de Deus, como mostra a tabela 1.

Também observou-se diferença no percentual médio de matéria orgânica e carbono orgânico na estratificação que foi feita em profundidade, por exemplo, na Ilha das Fontes (Tabela 2).

Podendo concluir assim que a matéria orgânica (M.O.) observada nos manguezais é derivada principalmente das folhas, raízes e troncos das árvores dos mangues.

Geralmente observa-se em sedimento estuários, que a matéria orgânica (M.O.), decresce em profundidade, mas, muitas vezes, por uma série de fatores naturais, tais como tipo de vegetação, sazonalidade, localização do ponto de coleta da amostra, verifica-se uma situação contrária, ou seja, a M.O. aumenta com a profundida, como nas estações de Madre de Deus e Ilha de Cajaíba.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCHANJO, J.D. 1984. *Manguezais de Vitória*. Relatório preliminar. UFES. Dep. Geologia, 34p.

BERNER, P.A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48:605-615.

CAVALCANTE, R.M. 2002. Estudo da distribuição de mercúrio nos componentes principais do meio ambiente, da zona estuarina da Laguna dos Patos e áreas adjacentes. Rio Grande do Sul, FURG, 32p. Dissertação de mestrado.

COSTA, R.S. & FILHO, P.A. 1987. Contribuição ao conhecimento dos manguezais do Nordeste do Brasil. *Coleção ESAM*, 10(5):1- 52.

PORTO-FILHO, E. 1990. *Sedimentometria e algumas considerações sobre a biogeoquímica dos sedimentos de fundo da lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina*. Florianópolis, UFSC, Dissertação de mestrado, 345p.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1968. *A practical handbook of seawater analysis*. 2 ed. Ottawa: Bulletin, 311p. (Fisheries Research Board of Canadá).

Tabela 1. Percentual médio de matéria orgânica e carbono orgânico por estação.

Estações	Matéria Orgânica(%)		Carbono Orgânico(%)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Coqueiro Grande	1,77	0,56	1,03	0,32
Caípe	0,78	0,50	0,45	0,29
Suape	1,62	0,44	0,94	0,25
Madre de Deus	0,67	0,26	0,39	0,15
Ilha das fontes	2,32	0,62	1,35	0,36
Ilha de cajaíba	1,14	0,40	0,66	0,23
Jeribatuba	1,44	1,28	0,84	0,74

Tabela 2. Percentual médio de matéria orgânica e carbono orgânico por profundidade da Ilha das Fontes.

Profundidade (cm)	% médio de Matéria Orgânica	% médio de Carbono Orgânico
00 ? 02	2,57	1,49
08 ? 10	2,50	1,45
18 ? 20	3,71	2,16
28 ? 30	2,66	0,15
38 ? 40	2,24	1,30
48 ? 50	3,11	1,81
58 ? 60	2,41	1,40

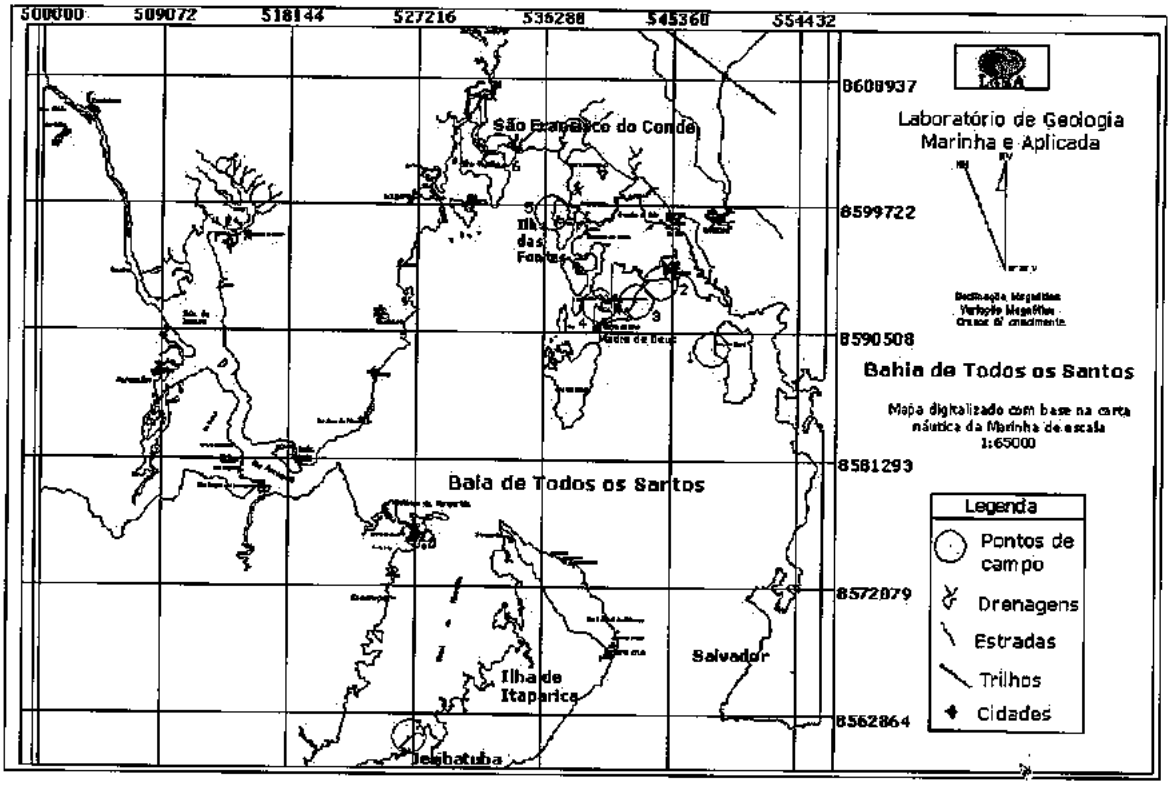


Figura 1. Mapa da localização das estações em estudo.

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM PEIXES, MARISCOS E CRUSTÁCEOS DO SISTEMA ESTUARINO DO RIO PARAÍBA DO NORTE

Souto, R.A.[1] & Topitsch, W.M.[1]

[1]Departamento de Geociências (CCEN, UFPB). João Pessoa-PB. soutogeo@bol.com.br

ABSTRACT

In this work we report the concentration of the principal heavy metals in samples of biological materials (mainly fish and mulluscs), sediments and water of the estuarine environment of the Paraíba of the Noth river, state of Paraiba, northeastern Brazil.

We observe elevated concentrations of heavy metals, in same cases above recomended values of brazilian and international legislation for food, water and soil/sediment, which contrast with low background concentrations in non-impacted, smaler estuaries in the same geological environment. Considering the influence of sea water that tends to diminish metal concentrations in estuaries, the observed concentrations are particularily high. We atribute the anomalies to contaminitions by untreated urban effluents of the metorpolitan area of João Pessoa city and by leachetes liberated directly into the aquatic environment by two municipal waste dumps located in the mangrove swamps of the fluvial-marine plain.

Since many poor people in and around the colonies of fishermen use fish and seafood as main source of proteins in their diet, the high concentration of heavy metals may represent a health to public health.

INTRODUÇÃO

O rio Paraíba do Norte drena uma área em torno de 18.000km², que corresponde a 36% do território do estado da Paraíba. Ele nasce na microrregião do Cariri Oriental na mesorregião da Borborema, percorre cerca de 480km da nascente até a foz perto da cidade de Cabedelo. Na bacia hidrográfica predominam rochas metamórficas e magmáticas ácidas do embasamento précambriano, na faixa litorânea de cerca de 50km largura o embasamento foi coberto por calcários da Formação Gramame, do Cretáceo Superior, e, principalmente, sedimentos areno-siltosos do Grupo Barreiras, do Plio-Pleistoceno, e aluviões e sedimentos fluvio-marinhos.

Na bacia do Baixo Paraíba o rio recebe quatro maiores tributários e é representado por feições tipicamente estuarinas até as proximidades da cidade de Santa Rita (a 25km da foz). A área é exposta a variações da salinidade, temperatura, dentre outros parâmetros físico-químicos que estão sujeitos a interações das marés e dos rios. As espécies de mangues mais comuns na área são: *Rhizophora mangle* e a *Laguncularia racemosa*. De acordo com as divisões climáticas de Köppen, o estuário do rio Paraíba está inserido no setor quente e úmido, com temperatura média anual entre 24° e 27°C e chuvas de outono e inverno (clima As'), ou seja, de março a setembro (Carvalho, 1982).

As planícies aluviais ou planícies de inundação sofreram ao longo dos anos, do ponto de vista morfogenético, diversas alterações, como assoreamento, associado à sedimentação natural e relacionada também a desmatamentos para fins agropecuários e imobiliários. As monoculturas de cana e abacaxi, os cortes de árvores do mangue e a pesca artesanal e a cultura de crustáceos foram identificados como as interferências humanas mais impactantes na área não urbanizada. O estuário do rio Paraíba recebe efluentes domésticos e industriais da região metropolitana de João Pessoa e chorumes de dois lixões municipais situados na planície fluvio-marinha à margem direita do rio.

Neste trabalho apresentamos e avaliamos concentrações dos principais metais pesados existentes em materiais biológicos, sedimentos e águas do ambiente estuarino do rio Paraíba para quantificar os impactos para o ecossistema e a população que vive na área e usa os recursos para sua alimentação.

METODOLOGIA

Nas coletas procuramos estabelecer uniformidade entre os pontos para garantir uma maior homogeneidade. Coletamos as amostras de sedimentos de cerca de 3kg com uma pá até uma profundidade de 5 a 10cm; as amostras de águas foram coletadas em garrafas PET; Para a coleta de materiais biológicos contamos com a colaboração dos pescadores, que nos forneceram exemplares de varias espécies de peixes, siris, camarões, além disso coletamos folhas de espécies de mangue e mariscos.

No Laboratório de Estudos Geológicos e Ambientais da UFPB as amostras de sedimentos foram secas em estufa a uma temperatura de 60°C, foram destorreadas retirando galhos, folhas e resíduos sólidos estranhos e quarteadas Foi determinado o teor de matéria orgânica através de oxidação com peróxido de hidrogênio a 30%, via gravimétrica, e a distribuição granulométrica usando 5 frações. Para a análise dos metais pesados foi separada uma alíquota de 4g da fração contendo os pelitos e a areia muito fina, usando para a extração parcial dos metais HCl e HNO_3, na relação 1:1, ambos concentrados, na qualidade PA. Após a evaporação dos ácidos foi filtrado e completado a 50ml.

As amostras de água foram filtradas e acidificadas com 1,5ml de HNO_3 concentrado / 2l para evitar a formação de hidróxidos e óxidos, após concentramos uma alíquota de 500ml para 50ml para a análise com AAS.

Os materiais biológicos foram transportados num recipiente refrigerado; no laboratório foram lavados com água destilada e depois identificadas as respectivas espécies. Para a digestão dessecamos parte da amostra inteira, cortada em pedaços pequenos, pesamos 4g de, e colocamos em digestão ácida oxidante com H_2O_2 a 30% e HNO_3 concentrado, em proporções iguais.

RESULTADOS

As análises dos sedimentos apresentam variação do teor matéria orgânica de 4,1 a 28% (Tabela 1), característica típica para manguezais. Comparando os valores dos metais pesados com os valores do folhelho padrão, verificam se concentrações relativamente baixas. Porém, o *background* geológico da área é muito baixo, devido ao caráter fortemente lixiviado dos sedimentos da Formação Barreiras, sendo produtos do intemperismo tropical-úmido do Plio-Pleistoceno no Planalto da Borborema. Já valores baixos de metais pesados em sedimentos de corrente, coletados antes do rio entrar na região metropolitana, indicam que os materiais provenientes do embasamento cristalino não influenciam muito o *background*. Quando comparados com o *background* geológico do litoral, representado pelos sedimentos de estuário do rio Jacarapé que se encontra inserido na mesmo formação geológica numa área quase não impactada pelas ações antrópicas, as concentrações elevadas do ambiente estuarino do rio Paraíba estão relacionados com o impacto pelas ações antrópicas (Tabela 2).

Em várias amostras de águas, alguns metais apresentaram valores superiores aos limites máximos permitidos pelo Ministério da Saúde (Tabela 3).

Nas amostras de materiais biológicos (Tabela 4) várias concentrações de metais pesados são superiores aos limites máximos permitidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

CONCLUSÕES

Considerando que a população da região metropolitana de João Pessoa, aproveita se dos recursos do sistema estuarino do rio Paraíba (peixes, crustáceos, moluscos), para a sua alimentação, e que, especialmente em bairros populares da cidade de Cabedelo esses organismos aquáticos representam uma fonte de proteínas para a população de baixa renda, as elevadas concentrações representam uma ameaça ao meio ambiente e à saúde da população.

Sabemos que, fora de efluentes domésticos e industriais lançados sem nenhum tratamento, as principais fontes que contribuem para os níveis de contaminação encontrados na própria planície fluvio-marinha são o "Lixão do Róger" e o "Lixão de Cabedelo", pois, foram e são depositadas grandes quantidades de resíduos sólidos

domésticos, industriais e hospitalares sem haver nenhuma preocupação de impedir a lixiviação pela águas pluviais, implicando a contaminação do ambiente estuarino. No caso do Lixão do Róger, com a sua desativação prevista faz se necessário que sejam tomadas medidas mitigadoras que tenham como finalidade impedir a lixiviação dos resíduos sólidos pelas águas pluviais e fluvio-marinhas para se poder recuperar o ecossistema das áreas circunvizinhas do ambiente estuarino.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T. 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2.ed. Berlin, Springer, 486p.

MARCELINO, R.L. 2000. *Diagnóstico sócio-ambiental do estuário do rio Paraíba do Norte – PB com ênfase nos conflitos de uso e interferências humanas em sua área de influência direta*. João Pessoa, PRODEMA-UFPB, 99p. Dissertação de mestrado.

MOORE, J. & RAMOMOORTHY, V. 1984. *Heavy metals in natural waters*. New York; Springer, 278p.

Tabela 1. Distribuição granulométrica e teor de matéria orgânica, ambos em % do peso, dos sedimentos do estuário do rio Paraíba do Norte.

Granulo / Estação	Grânulo > 2 mm	Areia Grossa 2 – 0,59 mm	Areia Média 0,59 – 0,25 mm	Areia Fina 0,25 – 0,05 mm	Argila e Silte < 0,053 mm	Matéria Orgânica (%)
100	0	1,2	18,2	64,3	9,1	7,2
102	0,3	0,4	12,3	74,8	7,6	4,6
104	8,2	23,5	15,4	31,2	4,2	17,5
105	12,5	32,7	16	26,7	5,1	7
106	18,6	34	11,2	17,6	4,9	13,7
107	1,8	15,5	55,3	19,5	3,8	4,1
111	17,3	32,1	18,7	18,6	4	9,3
112	7,4	32,1	14,5	33,8	4,6	7,6
114	10,1	30,7	12,2	14,4	4,6	28
115	6,4	15,4	11,4	38,5	7,6	20,7

Tabela 2. Resultado das análises de concentração dos metais pesados em amostras de sedimentos do estuário do rio Paraíba, (ppm).

Elemento Químico	Estações											
	100	102	104	105	106	107	111	112	114	115	Jacarapé*	V.P.
Cr	62	59	52	58	75	76	61	32	34	60	28	250
Co	12	8,4	5,8	11	13	4	10	11	14	11	<LD	50
Ni	30	9,8	92	69	70	63	55	65	47	43	13	100
Cu	64	116	49	232	156	65	129	171	53	92	35	100
Pb	36	13	60	25	23	27	11	14	12	27	12	150
Cd	1	0,4	1	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,2	0,9	<LD	5

Valores Permitidos para solos que apresentam características semelhantes = V.P.
* Área pouco impactada (*background* geológico).
Valores abaixo do limite de detecção = <LD.

Tabela 3: Análises das concentrações de metais pesados em amostras de água do estuário do rio Paraíba do Norte, valores em mg/kg (ppm).

Elemento Químico	Estações					
	102	105	111	112	115	V. P.
Cr	0,15	0,02	0,07	<LD	0,1	0,05
Co	0,9	1,1	0,6	1,5	0,8	0,05
Zn	0,08	1,8	1,2	2,3	0,6	5
Pb	0,6	1,5	3,2	0,5	1,1	0,05

Valores Permitidos pelo Ministério da Saúde = V.P.
Valores abaixo do limite de detecção = <LD.

Tabela 4. Concentrações dos metais pesados em amostras de materiais biológicos, do estuário do rio Paraíba, valores em mg/kg (ppm) - amostras secas.

Elemento Químico	Estações										
	100 p	101 p	102 p	104 p	111 p	113 p	113-2 p	100 m	102 m	114 c	V. P.
Cd	0,2	0,07	0,14	0,4	0,2	0,2	0,06	0,15	0,14	<LD	0,007
Cr	0,3	0,1	0,5	0,2	0,08	0,4	0,3	0,2	0,5	0,03	0,2
Ni	4,5	2,6	<LD	1,8	4,9	5,4	4,5	4,5	<LD	<LD	0,3
Pb	0,2	0,08	0,17	0,1	0,3	0,15	0,5	0,2	0,2	0,05	0,3

Valores Permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA = V.P.
Valores abaixo do limite de detecção = <LD.

ESPECIAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO EM DUAS ÁREAS DO ESTUÁRIO CURIMATAÚ, LOCALIZADO NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE

Oliveira, S.R.[1,2]; Silva, C.A.R.[1] & Rezende, C.E.[2]

[1]Departamento de Oceanografia e Limnologia, Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UFRN). Natal-RN. caugusto_99@yahoo.com; [2]Laboratório de Ciências Ambientais-LCA, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes-RJ.

ABSTRACT

Core samples up to 15 cm in length were taken from two stations in the Curimataú estuary. The cores were immediately extruded, sectioned (0-0,5 and 0,5-15 cm), sealed and stored at low temperature until arriving at the lab. The sections were oven dried and sieved (fraction < 1 mm) for fractionation of phosphate (P-Fe/Al, P-Ca and OP) and to determine the percentage of organic matter (OM) and carbonate. The results showed that the largest concentrations of Fe/Al-P, Ca-P and OP were found in the interval of 0-0,5 cm in the two areas (0,100 mg g^{-1}, 0,034 mg g^{-1} and 0,32 mg g^{-1} respectively). The percentage of OM and carbonate also presented the largest values in this interval (43% and 23,56% respectively). The results show different mechanisms controlling the phosphate retention in the two intervals studied.

INTRODUÇÃO

O fósforo presente no sedimento de manguezal tem sido estudado recentemente quanto aos processos biogeoquímicos responsáveis pela sua ciclagem e principais depósitos.

Silva *et al.* (1998), relatam que a extração seqüencial do fósforo em amostras de solo é uma importante ferramenta para o entendimento dos mecanismos químicos e/ou biológicos que controlam a dinâmica deste elemento nos ecossistemas aquáticos.

A adsorção e desorção do fósforo são afetadas principalmente, embora ocorram outros fatores, pelos processos de oxidação e redução no sedimento. O fósforo quando co-precipitado em hidróxido de ferro em um sedimento aeróbio tende a ficar retido no sedimento (Patrick *et al.*, 1974). Óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro são conhecidos pelo importante papel no controle da retenção de fósforo inorgânico dissolvido em regiões alagadas (Darke & Walbridge, 2000).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de testemunhos (n=10) foram coletadas em duas estações (Meral e Casqueira) em um estuário localizado no litoral leste do Estado do Rio Grande do Norte entre os paralelos 5° 45' e 5° 50" de latitude Sul e os meridianos 35°10' e 35°15' de longitude Oeste. As amostras foram separadas em intervalos de 0-0,5 cm e de 0,5-15 cm e em seguida secas a 60°C por cerca de 72 h. Após o que foram trituradas em cadinho de porcelana e peneiradas para a utilização da fração menor que 1 mm.

A metodologia empregada para a especiação do fósforo inorgânico foi a proposta por Kurmies (1972), que consistiu em três fases: 1) fósforo associado ao cálcio (P-Ca); 2) fósforo associado ao Fe/Al (ataque básico) e 3) fósforo associado ao Fe/Al (ataque ácido). O peso utilizado para cada amostra foi de 1 g, sendo o procedimento analítico realizado em tubos de ensaio.

Para a determinação do fósforo orgânico (PO) do sedimento, foi utilizado o método da calcinação proposto por Aspeeg & Black (1955) cuja diferença do conteúdo de fósforo total (PT), em amostras que sofreram incineração (240°C), das que não sofreram (fósforo inorgânico-PI), resulta em uma estimativa aproximada dessa fração. Foram utilizados 0,500 g de amostras de sedimento sendo o procedimento analítico realizado em béqueres de 50 mL.

O método colorimétrico empregado para a detecção do fósforo nas amostras foi o do molibdato em meio ácido (Grasshoff *et al.*, 1983) e as amostras foram lidas a 880 nm em espectrofotômetro UV-Visível (Varian modelo Cary 100 UV-V).

O método usado para a obtenção do teor de matéria orgânica (MO) foi o da calcinação a 450°C por 24 horas utilizando-se 0,500 g de sedimento.

Para a determinação do percentual de carbonato presente no sedimento foi pesado 0,250 g de sedimento que em seguida foi digerido em 5 mL de HCl 1N por 4 horas, a temperatura ambiente sob agitação constante.

RESULTADOS

Fósforo inorgânico

Os resultados obtidos direcionam as maiores concentrações de P-Fe/Al e P-Ca para a estação do Meral. O maior valor da fração P-Fe/Al foi de 0,100 mg.g^{-1} no intervalo 0-0,5 cm e o menor de 0,025 mg.g^{-1} na Casqueira no intervalo de 0,5 a 15cm. Para a fração de P-Ca, o maior valor foi de 0,034 mg.g^{-1} no intervalo de 0,5 a 15cm e o menor de 0,019 mg.g^{-1} na Casqueira no intervalo de 0,5 a 15 Cm (Figura 1).

A análise estatística reforça que as maiores concentrações do P-Fe/Al foram encontradas no intervalo de 0-0,5 cm no Meral e no

de 0,5-15 cm na Casqueira ($p<0,05$, TUKEY). Para a fração de P-Ca, os intervalos da estação do Meral diferenciaram-se tanto entre si quanto dos demais ($p<0,05$, TUKEY).

Fósforo orgânico

As concentrações de PO foram mais elevadas quando em comparadas ao fósforo inorgânico. Mais uma vez no intervalo de 0-0,5 cm foi onde se detectou as maiores concentrações, sendo que nessa fração a estação da Casqueira foi a que apresentou a maior concentração (0,32 mg g^{-1}). No Meral, no intervalo de 0,5-15 cm foi encontrado o menor valor dessa fração com 0,03 mg.g^{-1} (Figura 1).

A análise estatística mostrou um comportamento semelhante entre os intervalos de 0-0,5 cm e 0,5-15 cm no Meral. O mesmo cenário foi observado no intervalo de 0,5-15 cm na Casqueira. O intervalo de 0-0,5 cm da Casqueira diferenciou-se dos demais ($p<0,05$, TUKEY).

Matéria orgânica (MO)

O teor de MO encontrado não apresentou grandes variações em relação aos intervalos analisados nas duas estações (Figura 1). A estação da Casqueira apresentou os maiores valores 43% no intervalo de 0-0,5 cm. Já no Meral foi encontrado o menor valor (26%), no mesmo intervalo. A análise estatística mostrou existir diferenças significativas entre as estações e na Casqueira esta diferença também foi observada entre os intervalos dessa estação ($p<0,05$, TUKEY).

Teor de Carbonato

O teor de carbonato encontrado apresentou o maior valor na estação da Casqueira, chegando a 23,56% no intervalo de 0-0,5 cm e com o menor valor no Meral com 19,08% no mesmo intervalo (Figura 1). A análise estatística dos dados mostrou a existência de diferenças significativas entre as estações, mas não entre os intervalos das mesmas ($p<0,05$, TUKEY).

DISCUSSÃO

As maiores concentrações dos parâmetros analisados foram encontradas no intervalo de 0-0,5 cm, talvez influenciadas pelo contato direto com a camada oxidante e da fonte de matéria orgânica. Os oxi-hidróxidos de Fe e Al desempenham um importante papel em ecossistemas aquáticos através da sua interação com o fósforo (Torrent *et al.*, 1994) e matéria orgânica (Tipping, 1981). Esses óxidos em camadas superficiais oxidadas do sedimento podem servir como "armadilhas" para a difusão do fósforo na água intersticial (Jensen *et al.*, 1992). Óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro são conhecidos pelo importante papel no controle da retenção de fósforo inorgânico dissolvido em regiões alagadas (Darke & Walbridge, 2000). Lebo (1991) mostrou que quanto mais próximo do mar, a contribuição da fração P-Fe/Al do total de fósforo diminui, enquanto que a de P-Ca aumenta.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro-FAPERJ (Processo E-26/152.033/2001-Bolsa), ao Fundo Nacional do Meio Ambiente-FNMA e ao CNPq (Proc. nº 420110/97-6).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DARKE, A.K. & WALBRIDGE, M. 2000. Al and Fe Biogeochemistry in a floodplain forest: Implications for P retention. *Biogeochemistry*, 51(1): 1-32.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING, K. 1983. *Methods of seawater analysis*. Numberg, Verlag Chimie, 419p.

JENSEN, H.S.; KRISTENSEN, P.; JEPPESEN, E. & SKYTTHE, A. 1992. Iron: Phosphorus ratio in the surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiol.* 235/236: 731-743.

KURMIES, B. 1972. Zur Fraktionierung der Bodenphosphate. *Phosphosäure*, 29: 118-149.

LEEG, J.O. & BLACK, C.A. 1955. Determination of organic phosphorus in soils: II ignition method. *Soil Sci. Soc. Proceed.*, 19: 139–143.

LEBO, M.E. 1991. Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Mar. Chem.*, 34: 225-246.

PATRICK JR., W.H. & KHALID, R.A. 1974. Phosphate release and sorption and sediments: Effects of aerobic and anaerobic conditions. *Science*, 186: 53-55.

SILVA, C.A.R.; MOZETO, A.A. & OVALLE, A.R.C. 1998. Distribution and fluxes as macrodetritus of phosphorus in red mangroves, Sepetiba Bay, Brazil. *Mangroves and Salt Marshes*, 2:37-42.

TIPPING, E. 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 45:191-199.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRÓN, V. 1994. phosphate sortion by natural hematites. *Eur. J. soil Sci.* 45: 45-51.

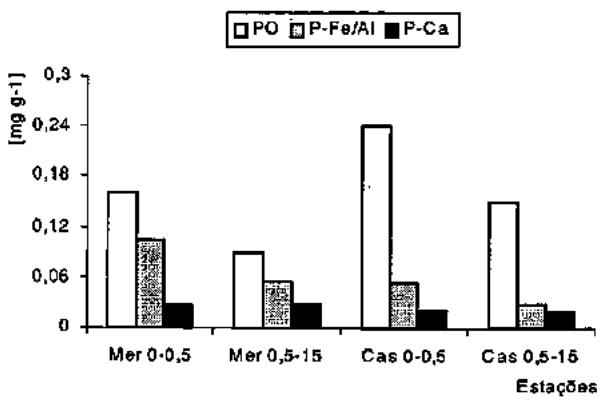


Figura 1. Concentrações das diferentes formas de fósforo nas estações e respectivas profundidades (cm) localizadas no estuário Curimataú. Mer= Meral e Cas= Casqueira.

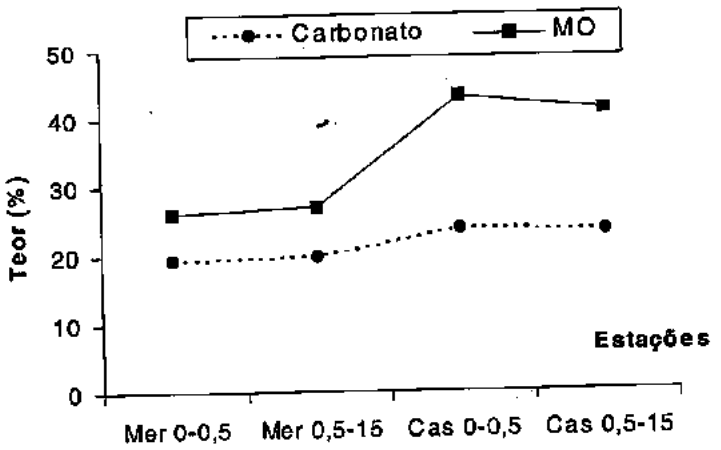


Figura 2. Teores de matéria orgânica (MO) e carbonato nas estações e respectivas profundidades (cm) localizadas no estuário Curimataú. Mer= Meral e Cas= Casqueira.

SEDIMENTAÇÃO ORGÂNICA HOLOCÊNICA NA LAGOA BREJO DO ESPINHO (CABO FRIO, RJ) E SUA RELAÇÃO COM A RESSURGÊNCIA LOCAL

Barbosa, D.S.[1]; Albuquerque, A.L.S.[1] & Sifeddine, A.[1]

[1]Departamento de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ. geodavid@vm.uff.br; analuspa@uol.com.br; sifed@geoq.uff.br

ABSTRACT

This study concerns to Paleotropic Project that focus on the record of climatic changes in Cabo Frio region, based on analysis of organic sedimentation in Brejo do Espinho lagoon. Organic petrography, organic carbon and nitrogen contents and stable isotopes were performed in a 2.43 m core. Our results allow the identification of 5 paleoenvironmental phases. The phase I marks an open lagoon with direct comunication with sea; The phase II still indicates an open lagoon with strong influence of storms; Phase III marks a decrease in sea influence; Phase IV marks the complete isolation of lagoon from sea; the last phase (V) indicated an arid phase with dolomite formation, suggesting the possibility of enhancement of regional upwelling. After 800 years before present, the carbonatic sedimentation became calcite/aragonite predominant, possibly indicating a decrease of regional aridity.

INTRODUÇÃO

Ambientes costeiros constituem áreas de grande mobilidade, onde ocorrem transformações por vezes rápidas e abruptas, e onde o equilíbrio dinâmico é extremamente frágil e muito sensível a impactos de variada natureza.

A lagoa Brejo do Espinho, localizada na parte leste da costa do estado do Rio de Janeiro, tem sua formação relacionada às flutuações do nível do mar no Holoceno, durante o qual o nível se elevou progressivamente até o nível médio atual que foi alcançado por volta de 7.000 anos A.P. (Martin *et al.*, 1997). Nesta região, existe um contraste climático que proporciona dois setores distintos a uma reduzida distância, a oeste, apresentando um clima tropical úmido, e a leste um clima semi-árido. Ocorre também o chamado "enclave climático", na area de Cabo Frio, que é determinado pelo fenômeno da ressurgência.

Este estudo faz parte do Projeto Paleotropic (Paleoambientes e Variabilidade Climática Tropical) e busca identificar as fácies sedimentares e as fontes e estados de preservação da matéria orgânica nos sedimentos da lagoa Brejo do Espinho, relacionando o registro sedimentar à variabilidade da ressurgência na região.

METODOLOGIA

Um testemunho de 2,43 m foi coletado no centro da lagoa Brejo do Espinho (22°56' S e 42°14' W). Após seccionamento do mesmo, sub-amostras foram separadas para a confecção de lâminas palinofácies para a análise petrográfica orgânica a fim de se identificar a origem e o estado de preservação deste material. Tanto o tratamento das amostras quanto a preparação das lâminas palinofácies foram realizados de acordo com Sifeddine *et al.* (1996) e Albuquerque (1998).

Os conteúdos de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram determinados em amostras previamente descarbonatadas (HCl 1N por 24 horas) em analisador automático CHN no Laboratório de Formações Superficiais do IRD-França. Os resultados obtidos foram expressos em termos de porcentagem.

As análises isotópicas foram realizadas pelo Laboratório de Isótopos Ambientais ("Environmental Isotope Laboratory") da Universidade de Waterloo (Canadá). As amostras de sedimentos foram descarbonatadas antes de serem analisadas por espectrometria de massa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos a partir das análises dos parâmetros geoquímicos e petrográficos (Figuras 1 e 2) do testemunho permitiram identificar 5 fases paleoambientais, definidas como fácies ambientais.

A observação da matéria orgânica ao microscópio possibilitou a identificação de 7 frações orgânicas: matéria orgânica amorfa amarelada (MOA); matéria orgânica amorfa avermelhada (MOV); fragmento ligno-celulósico opaco (LCO); fragmento ligno-celulósico translúcido (LCT); fragmento ligno-celulósico geleificado (LCG); fragmento ligno-celulósico degradado (LCD); e carvão (CV). Assim, foi possível estabelecer uma relação quantitativa entre estas frações.

A Fácies I (7.450 - 6.900 anos A.P.), foi marcada pela deposição de um sedimento argiloso bastante orgânico com intercalações arenosas. O fenômeno de ressurgência pode, nesta fase, ter sido atuante e ter influenciado a deposição desse material orgânico, no entanto os registros não nos permitem fazer inferências mais diretas a esse respeito, uma vez que durante essa fase a lagoa encontrava-se ligada ao mar.

Os valores de razão C/N e $\delta^{13}C$ indicam que a fonte principal de sedimentos parece ser oriunda de uma produção algal (autóctone) com forte contribuição de fontes de CO_2 oriundas de CO^-_3. Em termos de $\delta^{15}N$, os valores denotam uma utilização mais acentuada deste elemento como supridor fotossintético. O conteúdo orgânico expresso pelas variações nas concentrações percentuais de COT, apresentou média de 23,8%, sugerindo a deposição de sedimento argiloso-orgânico nesta fase do testemunho.

A Fácies II (6.900 - 6.724 anos A.P.), período em que o mar estava ainda presente, apresenta areia grossa com fragmentos de conchas. Nesta fase não é possível fazer inferências sobre o estado da ressurgência, pois a sedimentação lagunar encontrava-se controlada pela comunicação com o mar. Apesar de uma deposição mais arenosa e grossa predominar, as médias dos valores mantiveram-se bem próximos, em comparação à fácies anterior, com exceção da razão C/N, cuja média foi a que mais decresceu, denotando uma elevação na contribuição de sedimentos oriundos da produção autóctone, especialmente a fitoplanctônica.

A Fácies III (6.724 - 4.486 anos A.P), constitui o primeiro momento de isolamento da lagoa, apresentando argila orgânica arenosa a muito orgânica com fragmentos de conchas. Esta fase parece refletir o momento em que a lagoa começou a perder contato com o mar, e a deposição sedimentar iniciou uma nova fase quanto à qualidade da matéria orgânica. A disponibilização de nitrogênio teve um breve acréscimo e a concentração percentual de COT decresceu, menos que na fácie anterior. A análise petrográfica revelou uma matéria orgânica de origem autóctone (80 a 100%), representada exclusivamente por material algal.

A Fácies IV (4.486 - 2.220 anos A.P.), representa o período de total isolamento da lagoa, com argilas orgânicas intercaladas por camadas carbonáticas com ou sem fragmentos de conchas. Os valores constantes da razão C/N, com média de 12,7, demonstram que a produção algal continuou sendo a principal fonte. No entanto, os valores de $\delta^{13}C$ nesta fase, estiveram mais leves (-21‰ e -16‰), indicando, possivelmente uma mistura nas fontes do CO_2 fixado, ou seja, nesta fase é possível que algum CO_2 de equilíbrio atmosférico tenha sido também fixado pela comunidade algal ou ocorrido à fixação de um CO_2 oriundo da degradação da matéria orgânica. Este fato corrobora a existência de um ambiente lagunar isolado do mar, no qual a ação do vento proporcionava a difusão de algum CO_2 atmosférico. Em termos de $\delta^{15}N$, essa fase foi marcada pelos menores valores isotópicos (próximos de 1‰), o que pode indicar o início da formação de um tapete algal constituído por cianobactérias fixadoras de nitrogênio. As variáveis sedimentológicas de densidade e teor de água denotam uma deposição predominantemente orgânica cujos valores médios foram 0,48 g/cm³ e 58,87%, respectivamente. Durante esta fase, a Lagoa parece ter sofrido momentos de maior ou menor influência das demais lagunas do complexo. No entanto, eventos extremos como o que foi marcado pela presença de uma concreção carbonática entre 128,5 e 132,5 cm, ou seja, entre 4.100 e 3.980 anos AP, demonstram que a Lagoa deveria ser isolada das demais lagoas em eventos de extrema aridez regional, o qual seria provocado pela intensificação da ressurgência de Cabo Frio. Além deste evento extremo, esta fase marca uma grande variabilidade ambiental, como sucessão de eventos mais e menos áridos, os quais, possivelmente, se devem a intensificações e enfraquecimentos desta ressurgência.

A Fácies V (2.200 anos A.P. – presente), fase de total isolamento da lagoa, apresentou sedimentação essencialmente carbonática, com laminações orgânicas, recoberta por um tapete algal vivo. Segundo ORTEGA (1996) e ALVES (em preparação), foi observado na mesma lagoa a formação de uma camada dolomítica (100% dolomita) entre cerca de 70 e 30 cm (2.000 a 800 anos cal A.P.). Esta camada foi,

possivelmente, a responsável pelas mudanças nos valores da razão C/N e das composições isotópicas do carbono e nitrogênio. Esta Fácies representa condições mais áridas que a anterior, podendo-se considerar a porção entre 70 e 30 cm (2,000 a 800 anos A.P.), representado pela porção dolomítica do perfil, como uma fase de aridez extrema. É possível estimar que a ressurgência tenha sido mais forte na fase V que na fase IV, quando houve grande variabilidade interanual. Entre 2.000 e 800 anos A.P., a ressurgência foi, provavelmente, mais forte que atualmente, tendo atingido talvez uma de suas maiores intensidades.

Este estudo mostra a existência de um gradiente físico-químico que responde a um gradiente climático provocado pela ação da ressurgência no litoral de Cabo Frio. As análises demonstram a ocorrencia de mudanças significativas na sedimentação dos ambientes, provavelmente devidas a mudanças no impacto da ressurgência na região, que são climaticamente controlados. A variação relativa desse fenômeno ao longo dos 7.450 anos A.P. é refletida no sedimento lacustre analisado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, A.L.S. 1998. Paleoambientes Holocênicos do Lago Dom Helvécio (Parque Florestal do Rio Doce, Minas Gerais). Niterói, Universidade Federal Fluminense, Tese de doutorado.

MARTIN, L.; BERTAUX, J.; CORREGE, T.; LEDRU, M.P.; MOURGUIART, P.; SIFEDDINE, A.; SOUBIES, F.; WIRRMANN, D.; SUGUIO, K. & TURQ, B. 1997. Astronomical forcing of constrating rainfall changes in Tropical South America between 12,400 and 8800 cal yr B.P. *Quaternary Research*.

ORTEGA, L.A.T. 1996. Variations paléohydrologiques et paléoclimatiques d'une région d'upwelling au cours de L'Holocene: en registrement dans les lagunes côtières de Cabo Frio (Etat de Rio de Janeiro, Brésil). Tese de doutorado, L'Universite Pierre et Marie Curie (Paris VI).

SIFEDDINE, A.; BERTRAND, P.; LALLIER-VÉRGES, E. & PATIENCE, A. J. 1996. Lacustrine organic fluxes and paleoclimatic variations during the last 15 ka: Lac du Bouchet (Massif Central, France). *Quaternary Science Reviews*.

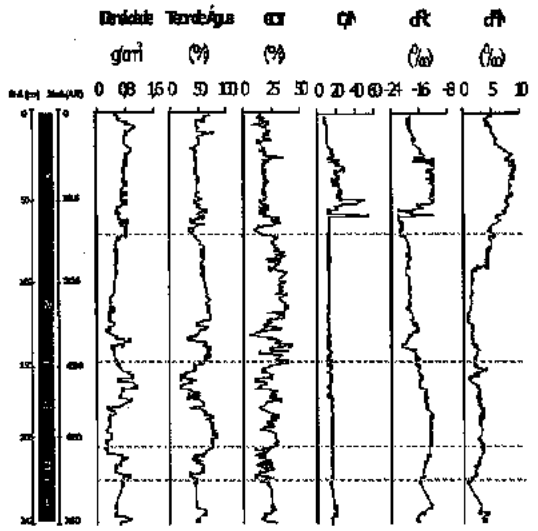


Figura 1. Densidade aparente (g/cm³); Teor de Água (%); COT (%); Razão C/N e Composições Isotópicas (‰) do Carbono ($\delta^{13}C$) e Nitrogênio (^{15}N).

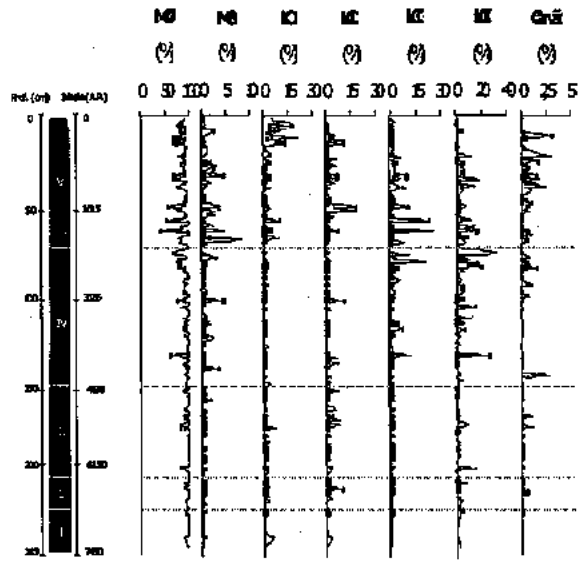


Figura 2. Perfil percentual das frações orgânicas remanescentes identificadas.

VARIABILIDADE ESPACIAL DA ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DA PLANÍCIE DE MARÉ DA REGIÃO BRAGANTINA (N.E. DO ESTADO DO PARÁ)

Vaquera, A.[1] & Boaventura, G.R.[2]

[1]Universidade Federal do Pará. vaquera@ufpa.br; [2]Universidade de Brasília. grbunb@unb.br

ABSTRACT

The spatial variability of geo-chemical signature of the sediments collected along the extensive tide plain deposit, located in the northeast section of the state of Pará was studied using data of chemical composition. These data, which were analyzed using multivariate analytical methods. A Principal Component Analysis (PCA) was used to condense the information contained in the data matrix and to identify the physical-chemistry parameters and the geo-chemical process responsible for the major portion of the among stations variance. The PCA produced two significant Principal Components which are enough to almost esteem the totality of the variance of the original data, specifically more of the 94%.

The variables that more influences the appearance of these two functions are represented, essentially for the elements vanadium, berilium, sulfur and chromium. The redox-sensitive and litogenic elements with the quality of the clay minerals are the main responsible ones.

INTRODUÇÃO

É muito limitado ou mesmo inexistente um estudo básico sobre a natureza da variação espacial da composição química dos sedimentos da planície de maré da região bragantina (nordeste do estado do Pará). Conhecer de que maneira mudam os parâmetros químicos em função do espaço e, determinar a sua heterogeneidade, constituem fundamentais subsídios para melhor entender o funcionamento deste importante ecossistema costeiro. Neste contexto, os principais objetivos deste estudo consistem em: a) examinar a inter-relação entre as variáveis, os processos controladores, seus efeitos e reação às mudanças observadas; b) examinar a magnitude relativa da variabilidade espacial dos parâmetros geoquímicos e determinar a sua significância estatística; c) identificar os parâmetros que melhor contribuem para a diferenciação geoquímica *entre* os diversos locais ou *grupos*.

MATERIAIS E MÉTODOS

A descrição geológica dos depósitos de sedimento, localizados na planície de maré da região bragantina, está minuciosamente apresentada por Souza Filho & El-Robrini, (1998). Os cinco compartimentos selecionados para a coleta de amostras de sedimento cobrem um perfil horizontal que se estende desde a linha de costa até onde alcança o nível de maré alta. Uma hora após a lavagem dos sedimentos da planície pelas águas da enchente de maré alta, foram iniciados a coleta das amostras cavando furos com intervalos de 10 cm até alcançar uma profundidade de 50 cm. A fim de minimizar as transformações químicas e/ou biológicas que possam ocorrer dentro dos sedimentos, foram tomados os cuidados e recomendações descritas por Csuros (1994).

Todos os procedimentos de análises químicas foram realizados nos laboratórios de geoquímica da Universidade de Brasília (UnB) e da Universidade Federal do Pará (UFPA). Os métodos de análises foram realizados em conformidade com os procedimentos de análises geoquímicas descritos por Loring & Rantalla (1992), exceto na determinação de elementos-traço feita com a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

METODOLOGIA MATEMÁTICA

A técnica de agrupamento utilizada baseia-se no grau de similaridade que possa existir entre os membros do mesmo grupo do que com os membros dos outros grupos considerados dentro de um espaço multidimensional de *n* variáveis. Este grau de similaridade está inversamente relacionado com a *distância* euclidiana estabelecida entre eles (Huberty, 1994).

As estações ou locais de coleta de amostra foram referidas como variáveis independentes ou variáveis de agrupamento. Enquanto que, os valores de concentração expressos nas formas da razão: (concentração do elemento/concentração do Alumínio) foram referidos como variáveis dependentes. Os valores de concentração dos elementos-traço foram ainda multiplicados pelo fator de 10000. Tal razão, no entanto, não foram aplicados para os elementos: carbono, enxofre e alumínio, diretamente referidos com os valores de concentração medidos. Mesmo assim, tal como, normalmente é feito nos processos estatísticos, foram utilizadas magnitudes *reduzidas*.

A análises de Principais Componentes foi executado sobre uma matriz de dados de composição onde as amostras de sedimento (fileiras) foram descritas por 16 parâmetros de composição química (colunas). Ao invés de ter as 16 dimensões originais (correspondentes a cada parâmetro), o resultado do método geométrico usado consiste de uma nuvem de pontos representados num espaço bidimensional Euclidiano, obtidas através dos procedimentos disponíveis no programa de computação *Statistica Staf Soft* 158.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os elementos que mais predominam dentro da fração de tamanho argila dos sedimentos de floresta de mangue da planície de maré são: o silício, o alumínio e o ferro. Dentre os elementos analisados: o ítrio e o berílio são os menos abundantes.

A elevada potencialidade e habilidade discriminatória das duas primeiras funções resultam em valores de *eigenvalue*, relativamente altos. Somente estas duas funções são suficientes para estimar a quase totalidade da variância dos dados originais, especificamente mais do que 94 %.

As variáveis que originaram as duas primeiras funções (*Root 1 & Root 2*) estão representadas, essencialmente pelos elementos V, Be, S e Cr. Em menor proporção pelos seguintes elementos em sentido decrescente: Y > Cu > Fe > Al > Ti > Mn > Sr > Si. O segundo Componente Principal está representado por variáveis com pesos relativamente baixos, sendo os principais o Be, Cr, V, Y, Ti, Al, Mn, Cu, Sr, Si.

A figura 1 representa o diagrama de dispersão, definido para as duas primeiras funções discriminantes canônicas. Este diagrama mostra que os pontos das amostras estão sobre-impostos sobre um espaço reduzido de ordenamento e, que os mesmos estão bastante afastados uns dos outros, indicando que os escores de fator discriminadores foram bem-sucedidos.

Com ajuda do artifício de rotação do tipo *Varimax*, foram sucessivamente extraídos um conjunto de "novas" variáveis. Na tabela 1 estão listados tais Principais Componentes extraídos e normalizados.

O primeiro fator extraído classifica, categoricamente, o item constituído por elementos reconhecidamente *Redox-sensitivos*, a saber: o enxofre, manganês, cromo, vanádio e zinco, junto com os elementos tipicamente *litofilos*: bário, estrôncio, zircônio, ítrio e berílio. O segundo e terceiro fator associam os elementos litogénicos presentes em elevadas concentrações como silício, alumínio e titânio (ferro) e, portanto, capazes de formar seus próprios minerais. A variabilidade geoquímica do elemento silício (litogênico e componente principal dos minerais de argila) pode estar relacionada com a diversidade proporcional desses minerais no local de deposição. O fator 4 compreende somente o carbono, não indicando uma clara associação de metais com a matéria orgânica.

CONCLUSÕES

As duas primeiras funções (valores de *eigenvalue*) são suficientes para estimar a quase totalidade da variância dos dados originais, especificamente mais de 94 %. As variáveis que mais influenciam o surgimento de estas duas funções estão representadas, essencialmente pelos elementos V, Be, S e Cr. A forte separação determinada entre os grupos predefinidos, permite sustentar que, dentro de um espaço relativamente curto, os sedimentos da planície de maré possuem acentuadas diferenças em composição química. Portanto, os cinco locais examinados correspondem de fato a cinco grupos geoquímicamente diferentes. Os principais fatores que determinam a diferenciação geoquímica estão relacionados com os processos de oxidação e redução (caracterizada pelos elementos redox-sensitivos: enxofre, manganês, cromo, vanádio e zinco, junto com os elementos tipicamente *litofilos*: bário, estrôncio, zircônio, ítrio e berílio). O segundo e terceiro fatores relacionam a diferenciação a presença diferenciada dos minerais de silicato de alumínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CSUROS, M. 1994. *Environmental Sampling and Analysis for Technicians*. Lewis Publishers., 320 p.

HUBERTY, C.J. 1994. *Applied Discriminant Analysis*. John Wiley & Sons, 466p.

LORING, D.H. & RANTALA, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-science Rev.*, 32: 235-283.

SOUZA FILHO, P. W. & EL-ROBRINI, M. 1998. As variações de nível relativo do mar e a estratigrafia de seqüências da planície costeira bragantina, nordeste do Pará, Brasil. *Bol. Mus. Pará. Emílio Goeldi, sér.Ciênc. da Terra*, 10: 45-78.

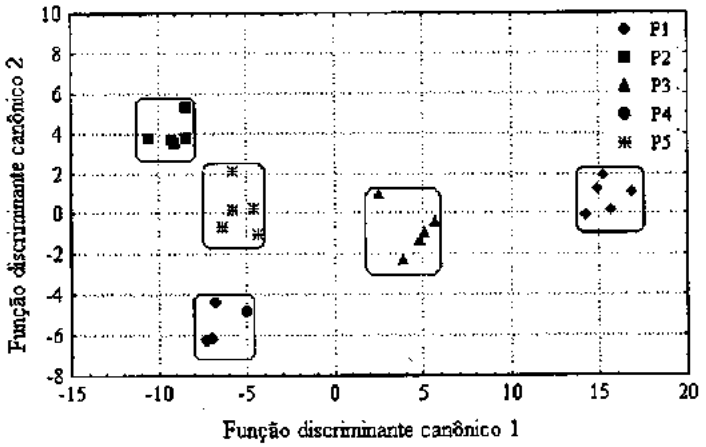


Figura 1. Diagrama de dispersão definido pelas duas primeiras funções canônicas que resultam da analises dos escores de fator combinados.

Tabela 1. Principais Componentes extraídos e maximizados através do artifício de rotação: *Varimax normalizado.*

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Si	,031568	,878752	,249856	-,006104
Al	-,142432	-,921609	,143754	-,070942
Fé	-,454506	-,418598	-,494135	-,396882
C	-,116765	-,026164	,015334	-,975083
Ti	,032899	-,027089	-,850165	,034200
S	,614471	,577188	,109587	,007857
Mn	,884290	,338450	,132012	-,026085
Ba	,926185	,186528	-,042514	,099951
Cr	,938083	-,057182	,106764	,144363
V	,924266	,075680	,178914	,140976
Zn	,928081	,069592	,183345	-,063230
Sr	,922497	,192823	-,025795	,092346
Zr	,665225	,243922	-,403823	,250551
Cu	,455513	,489335	,594924	,078105
Y	,889568	,267688	-,277632	,119500
Be	,953392	,098469	,180768	,126237

DISTRIBUIÇÃO DE NUTRIENTES E MATÉRIA ORGÂNICA (C, N E $\delta^{13}C$) NO CANAL DO FUNIL, ESTUÁRIO DO RIO SÃO FRANCISCO (SE/AL)

Mauriel, M.C.O.[1]; Knoppers, B.A.[1]; Santos, M.M[2]; Medeiros, P.R.P.[2] & Souza, W.F.L.[1]

[1]Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense (UFF). Niterói-RJ. geoknop@geoq.uff.br; [2]LABMAR, Universidade Federal de Alagoas. Maceió-AL. prpm@fapeal.br

ABSTRACT

This study presents first results on the behaviour of nutrients and Chlorophyll "a" in the water and sedimentary organic matter of Canal do Funil of the São Francisco river estuary, NE-Brazil. Concentrations of nutrients, chlorophyll "a" and sedimentary organic matter were generally low. The results indicated the presence of three distinct compartments, varying from oligotrophic to mesotrophic conditions, with the highest trophic state in the central part of the system dominated by mangroves.

INTRODUÇÃO

O Rio São Francisco (RSF; L= 2700 Km, A_B= 644.000 Km², Q_R= 2000 $m^3.s^{-1}$), desemboca no Oceano Atlântico, Nordeste do Brasil (Lat. 10° 25'S; Long. 36° 23'W).

A construção de barragens ao longo do seu percurso nos últimos 40 anos acarretou impactos ambientais na região estuarina e costeira. Um dos impactos principais foi o empobrecimento de matéria em suspensão e nutrientes em função de processos de retenção pelas barragens.

Atualmente, o rio e a zona de mistura estuarina encontram-se sob condições oligotróficas (Bessa & Paredes, 1990; Medeiros, 2003).

Este estudo apresenta os primeiros resultados sobre o comportamento de nutrientes inorgânicos dissolvidos e clorofila "a" ao longo do gradiente salino e a composição da matéria orgânica nos sedimentos do Canal do Funil, um braço secundário do RSF (Figura 1). O Canal do Funil percorre cerca de 30 km paralelo à costa desde o rio até a sua conexão com o mar, e sua parte central possui um manguezal utilizado somente para a pesca artesanal e criação de organismos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi executado mediante duas campanhas de amostragem de água (01 de março e 09 de setembro de 2002) e uma de sedimento (01 de março de 2002) ao longo do Canal do Funil, de forma que abrangesse todo o gradiente salino (estações indicadas na figura 1). Os parâmetros e métodos utilizados para a caracterização das águas de superfície foram: temperatura, salinidade e pH (medidos *in situ* - Multi-sonda YSI 6600-D); nitrato, nitrito, amônia, fósforo inorgânico dissolvido (DIP) (Grasshoff *et al.*, 1983), e clorofila "a" (Strickland & Parsons,

1972). As amostras foram armazenadas em gelo até a análise no LABMAR-UFAL.

Os sedimentos superficiais (0-5cm) foram coletados com um amostrador do tipo Van Veen. Análises da composição elementar da matéria orgânica em termos de carbono e nitrogênio (analisador CHN - Perkin Elmer 2400), e o isótopo estável $\delta^{13}C$ (espectrometria de massa, Finnigan-Mat) foram executadas no Centro de Ecologia Marinha Tropical - ZMT, Universidade de Bremen, Alemanha.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condições físicas, nutrientes e clorofila "a" na água

Diferenças na distribuição espacial e temporal dos parâmetros físico-químicos foram evidenciadas entre as duas campanhas (Figura 2). A 1ª campanha embutiu o período de recuperação da Crise de Energia Elétrica (CEE) com vazão do RSF de 1600 m^3/s, enquanto a 2ª campanha um período de vazão normal regularizada em torno de 2000 m^3/s (Medeiros, 2003). A baixa vazão juntamente com a influência da maré local (mesomaré - em torno de 2,8 m) permitiu que durante a 1ª campanha ocorresse maior intrusão da água marinha no sistema.

As concentrações dos nutrientes e da clorofila "a" foram relativamente baixas durante ambas as campanhas (Figura 3). A amônia oscilou entre 4 e 5 μM, o nitrito manteve-se no patamar de 0,1 μM e o nitrato entre 0,2 e 8 μM. A clorofila variou entre 1 e 4 $\mu g.L^{-1}$ na 1ª campanha e entre 2 e 12 $\mu g.L^{-1}$ na 2ª campanha.

Os nutrientes apresentaram comportamento não-conservativo, com perda ou ganho em relação à linha teórica de diluição. A diminuição dos valores de NID e o incremento da clorofila "a" na faixa de salinidade entre cerca de 5 a 15, indicaram que a região central do canal dominada pelos manguezais sustenta maior produção primária fitoplanctônica. Sugere-se que a produtividade primária nesta região seja induzida por um maior tempo de residência das águas e pelo aporte de ácidos húmicos e outros compostos dos manguezais.

A razão molar entre NID e PID (N:P) foi extremamente baixa durante a 1ª campanha (entre 2:1 e 4:1), sugerindo o NID como o nutriente limitante em potencial da produção primária nesse período. Na 2ª campanha, os valores de N:P foram em sua totalidade mais elevados. Entretanto, um decréscimo marcante ocorreu a partir da fonte fluvial (76:1) até a desembocadura (10:1). Esses altos valores da razão N:P próximo à fonte fluvial são provenientes do maior aporte de nitrato do RSF; tornando o PID o elemento limitante no trecho sob maior influência fluvial e o NID sob maior influência marinha. A variabilidade espacial e temporal dos parâmetros observada entre as duas campanhas reflete a dependência do funcionamento do canal em função do aporte fluvial de água.

Composição da matéria orgânica nos sedimentos

Os sedimentos de superfície no canal, apresentaram concentrações de carbono orgânico entre 0,5 e 2,4 % (Figura 4). Os maiores valores foram encontrados no trecho central afetado pelos manguezais. A razão entre o carbono e o nitrogênio orgânico (C:N) acompanhou esta tendência, com valores mais elevados entre 24:1 a 28:1 no trecho central mesohalino, valores intermediários (21:1 a 24:1) no trecho a montante oligohalino, e valores menores no trecho a jusante polihalino (16:1 a 21:1).

O isótopo estável de carbono ($\delta^{13}C$) confirmou a predominância de material oriundo da fonte fluvial nas estações 1 e 2 (–26,07 e –26,50 ‰), uma mistura de material fluvial e do manguezal nas estações 3 a 5 do trecho central (-27,80 a –26,08 ‰, respectivamente), e maior influência da fonte marinha nas estações 6 e 7 (–24,93 e –23,70 ‰). Esta variabilidade espacial está de acordo com outros sistemas lagunares-estuarinos da costa leste e sudeste (Knoppers, 1994).

CONCLUSÕES

Os resultados dos parâmetros físico-químicos, nutrientes, clorofila "a" e composição da matéria orgânica nos sedimentos, corroboraram a presença de três trechos distintos no Canal do Funil: 1) o trecho a montante, predominado pela fonte fluvial, condições oligohalinas e oligotróficas; 2) o trecho central, afetado pelos manguezais, com condições mesohalinas e mesotróficas; e 3) o trecho a jusante influenciado pelo mar, com condições polihalinas e oligotróficas. As diferenças detectadas entre as campanhas, principalmente no NID, na razão N:P e clorofila "a", sugerem presença de variabilidade temporal acentuada no funcionamento e na produtividade do canal. A região ainda permanece em condições bem preservadas.

AGRADECIMENTOS

A FAPERJ pela concessão da bolsa de mestrado à Maria Cecilia Ornellas Mauriel, a qual tem permitindo o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BESSA, M.B. & PAREDES, J.F.1990. Transporte de carbono e nitrogênio orgânico dissolvido pelo Rio São Francisco, durante um ano hidrológico (94-95). *Geoch. Brasil.*, 4(1):17-31.

GRASSHOFF, K., *et al.* 1983. *Methods of seawater analysis.* 2.ed. Weinheim, Alemanha, Verlag Chemie, 419p.

KNOPPERS, B. 1994. Aquatic primary production in coastal lagoons. In: KJERFVE, B. (ed.). *Coastal Lagoon Processes.* Elesevier, Amsterdam, p.243-286.

MEDEIROS, P.R.P. 2003. *Aporte fluvial, comportamento e dispersão da matéria em suspensão e nutrientes no estuário do Rio São Francisco, após a construção da Usina Hidroelétrica do Xingo (AL/SE).* Niterói, UFF/ Departamento de Geoquímica.Tese de doutorado.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1972. *A pratical handbook of seawater analysis.* Bulletin Fisheries Research Board of Canada, 167p.

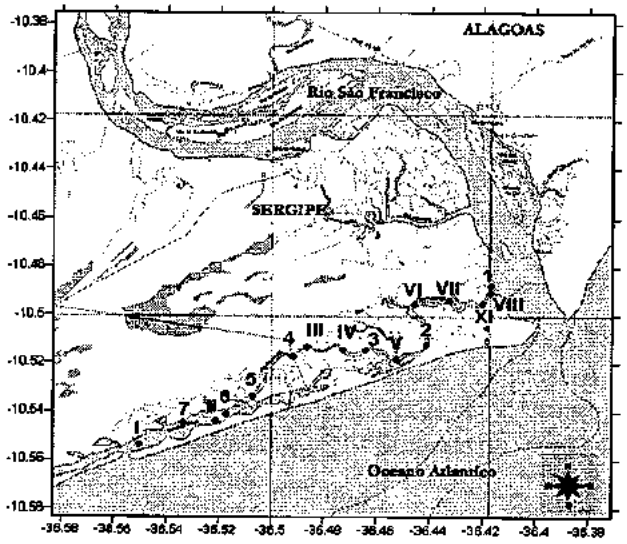


Figura 1. Mapa da área de estudo com as estações de amostragem no Canal do Funil (Est. I a 7 - 1ª campanha; Est. III a VIII - 2ª campanha).

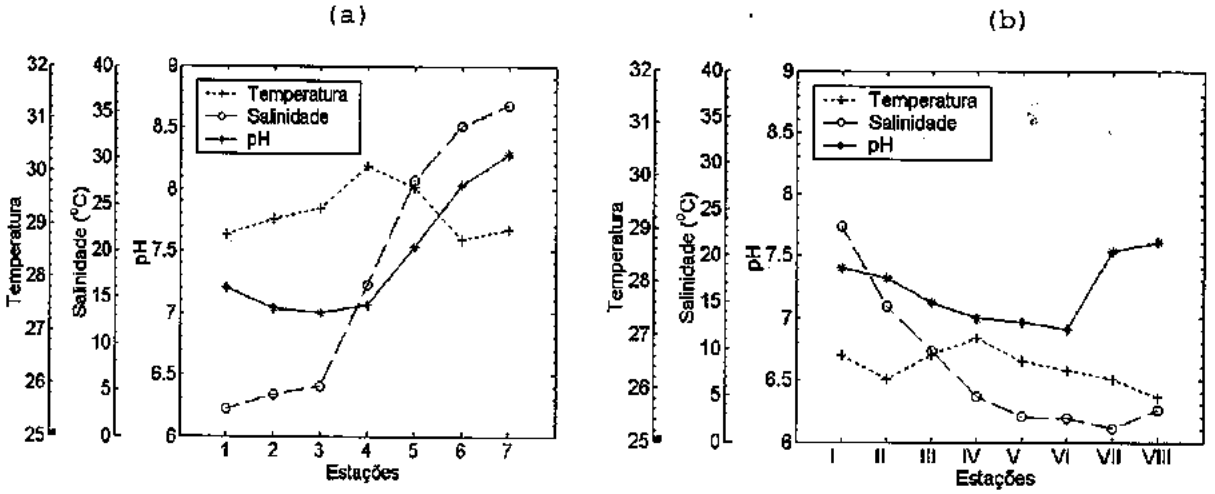


Figura 2. Variação espacial de temperatura, salinidade e pH das águas superficiais do Canal do Funil; (a) 1ª campanha (01/03/2002); (b) 2ª campanha (09/09/2002).

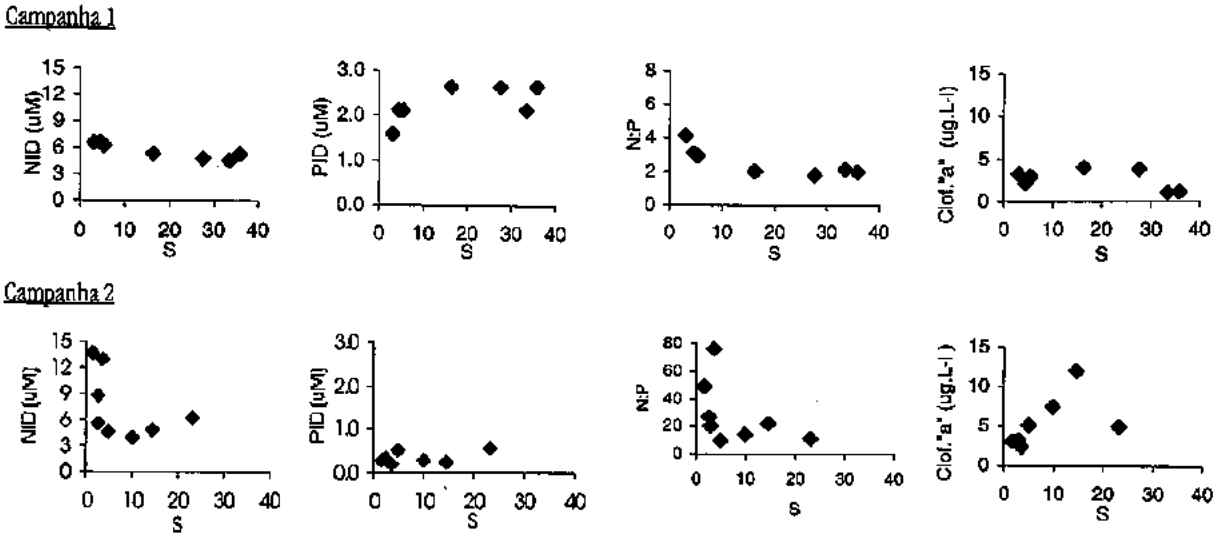


Figura 3. Distribuição das concentrações dos nutrientes e clorofila "a" em função da salinidade no Canal do Funil.

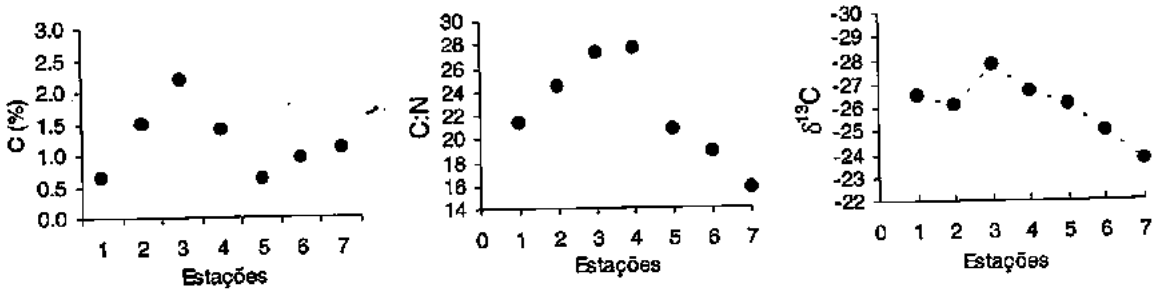


Figura 4. Distribuição do carbono orgânico, da razão carbono e nitrogênio orgânico (C:N) e do isótopo estável d^{13}C entre as estações da 1ª campanha.

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE IV NA IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS

Lima, E.A.R.[1]; Lima, W.N.[1]; Siqueira, G.W.[2] & Mendes, A.S.[2]

[1]Centro de Geociências (UFPA). elima@ufpa.br; waterloo@ufpa.br; [2]Departamento de Química (UFPA). gilmar@ufpa.br

RESUMO

Este estudo foi realizado na Plataforma Continental do Amazonas no trecho compreendido entre a foz do rio Pará e o cabo Orange (AP). Os espectros de infravermelho mostraram claramente as bandas de absorção na região entre 4000 a 3400cm^{-1} que são relativas à ligação O-H dos grupos hidroxila; as bandas situadas entre 1034cm^{-1}-470cm^{-1} estão relacionadas às ligações Si-O e Al-OH de argilominerais Este método de análise serviu para caracterizar a matéria orgânica presente nas amostras onde apresentaram bandas no intervalo de 2925-2850cm^{-1} referente aos grupos metil (-CH_3) e metileno (-CH_2-) que são característicos de substâncias húmicas.

INTRODUÇÃO

Plataforma Continental do Amazonas (PCA) destaca-se por apresentar em sua área uma forte influência fluvial proveniente principalmente das descargas dos rios Amazonas e Pará, os quais possuem, segundo Oltman (1968), vazões estimadas em cerca de 1,75x10^{5}m^3.s^{-1} e 10^{6}m^3.s^{-1}, respectivamente. Essa plataforma sofre influência de componentes hidrodinâmicos de grande competência. A componente predominante é a descarga do rio Amazonas que em época de vazão máxima, somada à do Tocantins, pode atingir 374.000m^3/s (Figueiredo & Nittrouer, 1992).

Segundo Patchineelam (1999), a matéria orgânica (MO) terrestre associada aos sedimentos transportados pelo rio Amazonas é biologicamente refratária. Para o autor, ainda, as partículas sedimentares, após entrar na plataforma continental, se misturam com a matéria orgânica lábil e são depositadas no fundo, onde uma variedade de reações geoquímicas acontece.

A eficiência da MO em adsorver metais (essenciais e não-essenciais) depende basicamente de suas propriedades complexantes. Há uma tendência desses constituintes químicos associarem-se fortemente por reações de formação de quelatos. As substâncias húmicas representam um papel importante no transporte e fixação de metais nos sedimentos (Aiken *et al.*, 1985).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de sedimentos de fundo foram coletadas a bordo do NOc "Antares" da Marinha de Guerra do Brasil, durante as operações Norte II (13 a 23 de outubro de 1997) e Norte III (30 de abril a 29 de junho de 1999), no período de descarga mínima e máxima do sistema amazônico, respectivamente. Os pontos de coleta foram determinados através do GPS (Global Positionning System).

As amostras sedimentológicas foram coletadas (+/- 1kg) mediante o uso de um testemunhador do tipo "box corer" e amostrador "Van Veen" em 16 pontos na plataforma continental. Foram as mesmas acondicionadas em sacos plásticos, codificadas e preservadas em freezer a uma temperatura de -20°C.

Foram selecionadas, para a execução deste trabalho, 16 amostras de sedimentos superficiais localizadas a uma isóbata de até 40m de profundidade.

O carbono orgânico foi analisado de acordo com Gaudette *et al.* (1974), que utiliza o método dicromatométrico em meio sulfúrico. O nitrogênio orgânico foi determinado pelo procedimento de Kjeldahl, que é baseado na digestão com uma mistura de reagentes (H_2SO_4, $CuSO_4$ e Na_2SO_4) convertendo as formas orgânicas de nitrogênio em amônia (Embrapa, 1979). A

amônia é removida por arraste, absorvida em solução e submetida à titulação por volumetria de neutralização.

Para a utilização das técnicas de IV foi utilizado 0,2 g de KBr e 0,0013 g da amostra pulverizada confeccionou-se uma partilha pelo método de prensagem com 7 toneladas de pressão à vácuo, objetivando a remoção da umidade e auxiliando a prensagem; o aparelho utilizado foi de marca Perkin Elmer, modelo FT-IR 1760 X.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com relação aos teores de C_{org}, N_{org}, MO e razão C/N, os gradientes entre os valores foram fracamente acentuados, revelando uma maior homogeneidade entre os pontos para essas variáveis. Os valores mais altos para N_{org} foram 0,21 e 0,18% referente as amostras NIII 17 e NIII 51. Os valores mais altos encontrados para o C_{org} foram 0,35 e 0,33%, e para MO 0,61 e 0,57%, referentes as estações NIII 31 e NII 80, respectivamente. Os valores mais baixos foram 0,14 e 0,06% para o C_{org}, 0,24 e 0,11% para a MO nas estações NIII 37 e NII 60, respectivamente.

Os valores da razão C/N nas amostras coletadas variaram de 1,10 a 5,4 com teor médio 2,43. As estações NII 97, 98 e 99 foram os que apresentaram uma maior razão C/N com valores de 3,86, 5,4 e 3, respectivamente. Estes pontos estão localizados bem próximos à foz do rio Pará, recebendo sedimentação direta desse rio sofrendo uma maior influência de material terrígeno originado do intemperismo.

Os valores obtidos neste estudo estão de acordo com os feitos por Zhu *et al.* (2002), utilizando datação por Pb^{210} com a qual observaram que a $\%C_{org}$ variou de 0,45 a 0,65 % na área costeira do Amapá.

Os teores de matéria orgânica encontrados em parte dessa plataforma assumiram um padrão bastante homogêneo. Esses valores podem estar associados à penetração da água marinha (empobrecida em carbono orgânico dissolvido) pelo fundo da plataforma continental em relação à água predominantemente de origem fluvial, principalmente pelo sistema de dispersão do Amazonas (enriquecida em carbono orgânico dissolvido). De acordo com os espectros de IV nota-se que essa MO é formada por substâncias húmicas (SH) que são os constituintes orgânicos mais abundantes em sedimentos. Essas SH podem ser originadas por organismos que vivem na coluna de água (p. ex. plâncton), quanto também da MO que entra no sistema através dos rios (p. ex. rio Amazonas) e do intemperismo dos solos adjacentes. Pereira (2000) identificou material húmico na MO transportada para o oceano e associou esse material com material húmico presente na matéria orgânica oriunda de lixiviações e drenagem de solos amazônicos típicos, tais como podzólicos e latossólicos na PCA. Leenheer (1980) observou a predominância desses tipos de solos em áreas da floresta amazônica (equatorial, quente, úmida) ao longo das margens do curso do Amazonas; pela notável presença de material húmico nessas águas fluviais.

As bandas fracas e nem sempre nítidas às proximidades de 2925-2850cm^{-1} referem-se aos grupos metil ($-CH_3$) e metileno ($-CH_2-$) de cadeias alifáticas (Stevenson, 1974) que são característicos de material húmico e, portanto, dizem respeito à matéria orgânica presente no sedimento. A banda localizada próximo a 1630cm^{-1} estão relacionadas as ligações duplas de alcenos conjugados e a ligação C=O de quinonas, mas podendo deslocar-se com freqüências menores devido as pontes de hidrogênio (Poppi & Talamoni, 1992).

CONCLUSÕES

- O baixo teor de matéria orgânica encontrada para os sedimentos pode estar associado ao fato de que essa MO sofre intenso processo de mineralização que ocorre devido a uma razoável taxa de OD no ambiente.
- Os baixos valores numéricos para a razão C/N mostram concentrações elevadas de componentes orgânicos nitrogenados nessa matéria orgânica, o que caracteriza ocorrência de restos de microorganismos nesses sedimentos, que são ativos nos processos de humificação.
- De acordo com os espectros de IV a matéria orgânica associada aos sedimentos são caracterizadas por substâncias húmicas, tendo as bandas de absorção mais nítidas no intervalo de 2925-2850cm^{-1} e que se referem aos grupos metil e metileno de cadeias alifáticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKEN, G.R.; MCNIGHT, D; WERSHAW, R.L. & MARCCARHY. 1985. *Humicsubstances in soil, sediments and water. Geochemistry, isolation and characterization.* Wiley-interscience publication. New York, John Willey & Sons, 691p.

EMBRAPA-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1979. *Manual de Análise de Solo.* Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 119p.

FIGUEIREDO, A.G. & NITTROUER, C.A. 1992. Distribuição de caráter de eco de 3,5 kHz na Plataforma Continental do Amazonas. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 37. Anais. SBG/SP:201-202.

GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R.; TONER, L & FOLGER, D.W. 1974. An unexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sediment. Petrol.*, 44(1):249-253.

LEENHEER, J.A. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin. *Acta Amazônica*, 10(3):513-526.

OLTMAN, R.E. 1968. Recoinnaissance investigations of the discharge and water quality of the the Amazon. *Tech. Report Circular*, 552.

PATCHINEELAM, S.R. 1999. Especiação de elementos-traço, fósforo e piritização nos sedimentos a noroeste da Plataforma Continental Amazônica. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 6. Anais. Manaus, SBG/NO:72-73.

POPPI, N.R. & TALAMONI, J. 1992. Estudo dos ácidos húmicos e fúlvicos, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. *Química Nova*, 15(4):281-285.

STEVENSON, 1974. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions.* New York, Wiley-Interscience.

ZHU, Z.; ALLER, R.C. & MAK, J. 2002. Stable carbon isotope cycling in mobile coastal muds of Amapa, Brazil. *Contin. Shelf Research*, 22: 2065 –2079.

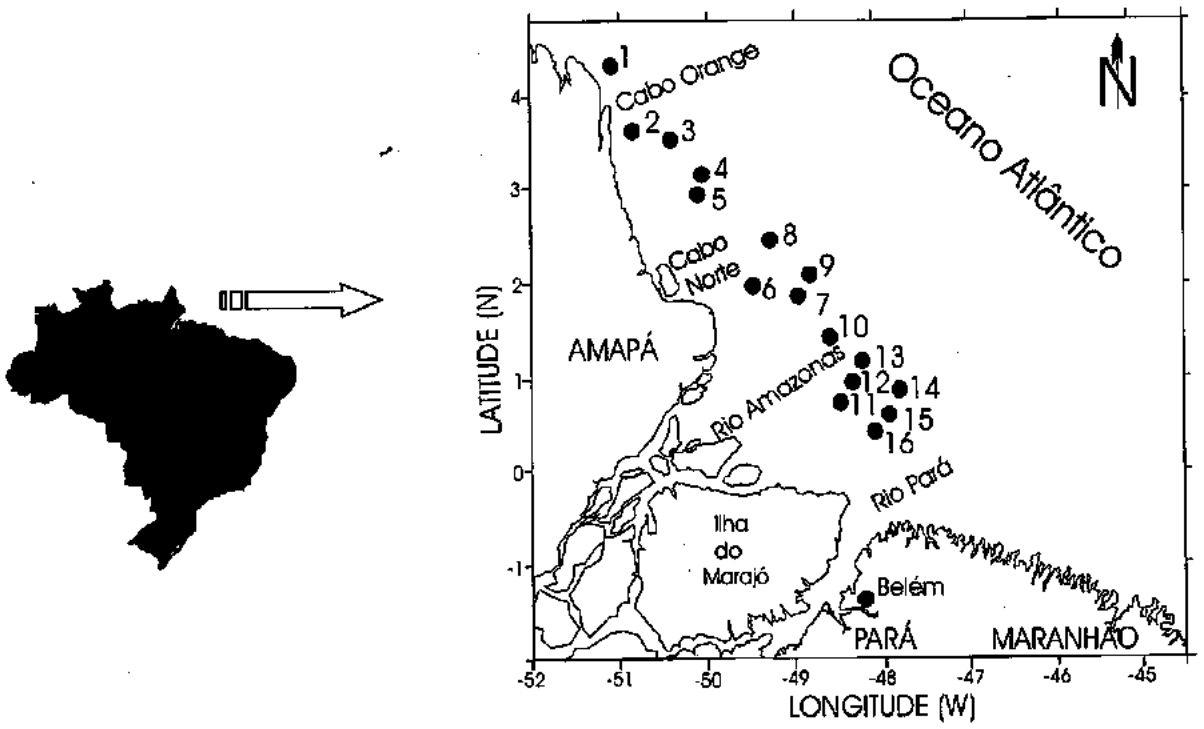


Figura 1. Mapa mostrando a região de estudo com os pontos das coletas de sedimentos.

Tabela 1. Resultados de carbono e nitrogênio na forma orgânica, matéria orgânica e razão C/N nas estações de amostragem.

Amostras	Prof. (m)	%CO	%MO	%NO	Razão C/N
NII 57	13	0,15	0,26	0,06	2,5
NII 60	22	0,14	0,24	0,05	2,8
NII 74	37	0,16	0,28	0,10	1,6
NII 78	26	0,18	0,31	0,10	1,8
NII 79	22	0,23	0,4	0,09	2,55
NII 80	37	0,33	0,57	0,11	3,0
NII 97	16	0,27	0,47	0,07	3,86
NII 98	22	0,27	0,47	0,05	5,4
NII 99	21	0,15	0,26	0,05	3,0
NIII 01	14	0,11	0,20	0,05	2,2
NIII 17	10	0,23	0,40	0,21	1,09
NIII 19	14	0,22	0,38	0,13	1,69
NIII 31	31	0,35	0,61	0,13	2,69
NIII 32	45	0,28	0,49	0,11	2,54
NIII 37	36	0,12	0,21	0,06	2,0
NIII 51	21	0,3	0,51	0,18	1,67
Média	-	0,22	0,38	0,10	2,53
Min.	-	0,11	0,20	0,05	1,09
Max.	-	0,35	0,61	0,21	5,40
D. Médio	-	0,065	0,111	0,037	0,706
D. Padrão	-	0,076	0,132	0,048	1,027

amônia é removida por arraste, absorvida em solução e submetida à titulação por volumetria de neutralização.

Para a utilização das técnicas de IV foi utilizado 0,2 g de KBr e 0,0013 g da amostra pulverizada confeccionou-se uma partilha pelo método de prensagem com 7 toneladas de pressão à vácuo, objetivando a remoção da umidade e auxiliando a prensagem; o aparelho utilizado foi de marca Perkin Elmer, modelo FT-IR 1760 X.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com relação aos teores de C_{org}, N_{org}, MO e razão C/N, os gradientes entre os valores foram fracamente acentuados, revelando uma maior homogeneidade entre os pontos para essas variáveis. Os valores mais altos para N_{org} foram 0,21 e 0,18% referente as amostras NIII 17 e NIII 51. Os valores mais altos encontrados para o C_{org} foram 0,35 e 0,33%, e para MO 0,61 e 0,57%, referentes as estações NIII 31 e NII 80, respectivamente. Os valores mais baixos foram 0,14 e 0,06% para o C_{org}, 0,24 e 0,11% para a MO nas estações NIII 37 e NII 60, respectivamente.

Os valores da razão C/N nas amostras coletadas variaram de 1,10 a 5,4 com teor médio 2,43. As estações NII 97, 98 e 99 foram os que apresentaram uma maior razão C/N com valores de 3,86, 5,4 e 3, respectivamente. Estes pontos estão localizados bem próximos à foz do rio Pará, recebendo sedimentação direta desse rio sofrendo uma maior influência de material terrígeno originado do intemperismo.

Os valores obtidos neste estudo estão de acordo com os feitos por Zhu *et al.* (2002), utilizando datação por Pb^{210} com a qual observaram que a $\%C_{org}$ variou de 0,45 a 0,65 % na área costeira do Amapá.

Os teores de matéria orgânica encontrados em parte dessa plataforma assumiram um padrão bastante homogêneo. Esses valores podem estar associados à penetração da água marinha (empobrecida em carbono orgânico dissolvido) pelo fundo da plataforma continental em relação à água predominantemente de origem fluvial, principalmente pelo sistema de dispersão do Amazonas (enriquecida em carbono orgânico dissolvido). De acordo com os espectros de IV nota-se que essa MO é formada por substâncias húmicas (SH) que são os constituintes orgânicos mais abundantes em sedimentos. Essas SH podem ser originadas por organismos que vivem na coluna de água (p. ex. plâncton), quanto também da MO que entra no sistema através dos rios (p. ex. rio Amazonas) e do intemperismo dos solos adjacentes. Pereira (2000) identificou material húmico na MO transportada para o oceano e associou esse material com material húmico presente na matéria orgânica oriunda de lixiviações e drenagem de solos amazônicos típicos, tais como podzólicos e latossólicos na PCA. Leenheer (1980) observou a predominância desses tipos de solos em áreas da floresta amazônica (equatorial, quente, úmida) ao longo das margens do curso do Amazonas; pela notável presença de material húmico nessas águas fluviais.

As bandas fracas e nem sempre nítidas às proximidades de 2925-2850cm^{-1} referem-se aos grupos metil ($-CH_3$) e metileno ($-CH_2-$) de cadeias alifáticas (Stevenson, 1974) que são característicos de material húmico e, portanto, dizem respeito à matéria orgânica presente no sedimento. A banda localizada próximo a 1630cm^{-1} estão relacionadas as ligações duplas de alcenos conjugados e a ligação C=O de quinonas, mas podendo deslocar-se com freqüências menores devido as pontes de hidrogênio (Poppi & Talamoni, 1992).

CONCLUSÕES

- O baixo teor de matéria orgânica encontrada para os sedimentos pode estar associado ao fato de que essa MO sofre intenso processo de mineralização que ocorre devido a uma razoável taxa de OD no ambiente.
- Os baixos valores numéricos para a razão C/N mostram concentrações elevadas de componentes orgânicos nitrogenados nessa matéria orgânica, o que caracteriza ocorrência de restos de microorganismos nesses sedimentos, que são ativos nos processos de humificação.
- De acordo com os espectros de IV a matéria orgânica associada aos sedimentos são caracterizadas por substâncias húmicas, tendo as bandas de absorção mais nítidas no intervalo de 2925-2850cm^{-1} e que se referem aos grupos metil e metileno de cadeias alifáticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKEN, G.R.; MCNIGHT, D; WERSHAW, R.L. & MARCCARHY. 1985. *Humic substances in soil, sediments and water. Geochemistry, isolation and characterization.* Wiley-interscienceпublication. New York, John Willey & Sons, 691p.

EMBRAPA-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1979. *Manual de Análise de Solo.* Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 119p.

FIGUEIREDO, A.G. & NITTROUER, C.A. 1992. Distribuição de caráter de eco de 3,5 kHz na Plataforma Continental do Amazonas. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 37. Anais. SBG/SP:201-202.

GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R.; TONER, L & FOLGER, D.W. 1974. An unexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sediment. Petrol.*, 44(1):249-253.

LEENHEER, J.A. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin. *Acta Amazônica*, 10(3):513-526.

OLTMAN, R.E. 1968. Reconnaissance investigations of the discharge and water quality of the the Amazon. *Tech. Report Circular*, 552.

PATCHINEELAM, S.R. 1999. Especiação de elementos-traço, fósforo e piritização nos sedimentos a noroeste da Plataforma Continental Amazônica. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 6. Anais. Manaus, SBG/NO:72-73.

POPPI, N.R. & TALAMONI, J. 1992. Estudo dos ácidos húmicos e fúlvicos, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. *Química Nova*, 15(4):281-285.

STEVENSON, 1974. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions.* New York, Wiley-Interscience.

ZHU, Z.; ALLER, R.C. & MAK, J. 2002. Stable carbon isotope cycling in mobile coastal muds of Amapa, Brazil. *Contin. Shelf Research*, 22: 2065 –2079.

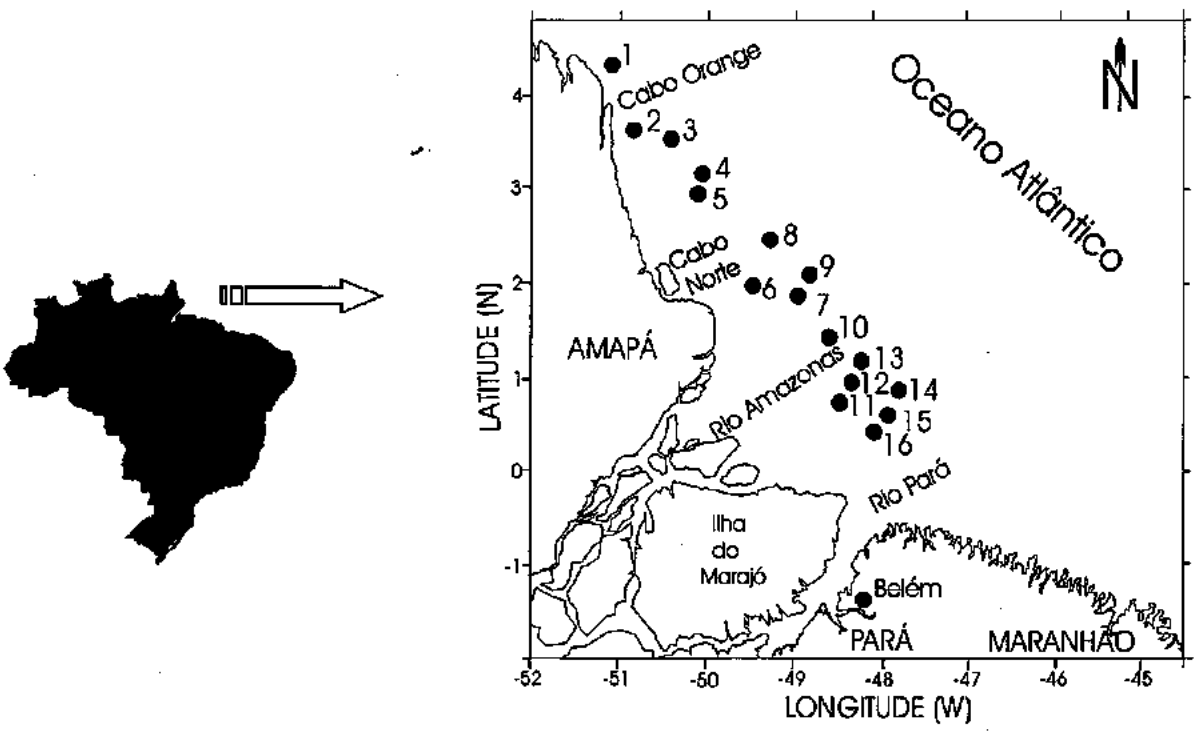


Figura 1. Mapa mostrando a região de estudo com os pontos das coletas de sedimentos.

Tabela 1. Resultados de carbono e nitrogênio na forma orgânica, matéria orgânica e razão C/N nas estações de amostragem.

Amostras	Prof. (m)	%CO	%MO	%NO	Razão C/N
NII 57	13	0,15	0,26	0,06	2,5
NII 60	22	0,14	0,24	0,05	2,8
NII 74	37	0,16	0,28	0,10	1,6
NII 78	26	0,18	0,31	0,10	1,8
NII 79	22	0,23	0,4	0,09	2,55
NII 80	37	0,33	0,57	0,11	3,0
NII 97	16	0,27	0,47	0,07	3,86
NII 98	22	0,27	0,47	0,05	5,4
NII 99	21	0,15	0,26	0,05	3,0
NIII 01	14	0,11	0,20	0,05	2,2
NIII 17	10	0,23	0,40	0,21	1,09
NIII 19	14	0,22	0,38	0,13	1,69
NIII 31	31	0,35	0,61	0,13	2,69
NIII 32	45	0,28	0,49	0,11	2,54
NIII 37	36	0,12	0,21	0,06	2,0
NIII 51	21	0,3	0,51	0,18	1,67
Média	-	0,22	0,38	0,10	2,53
Min.	-	0,11	0,20	0,05	1,09
Max.	-	0,35	0,61	0,21	5,40
D. Médio	-	0,065	0,111	0,037	0,706
D. Padrão	-	0,076	0,132	0,048	1,027

RETENÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE IODO EM SEDIMENTOS DO CANAL DE MARÉ DO MANGUEZAL DE ITACURUÇÁ, BAÍA DE SEPETIBA, SUDESTE DO BRASIL

Machado, E.C.[1], Machado, W.[1], Sanders, C.J.[1]; Bellido, L.F.[2]; Bellido Jr., A.V.[3] & Patchineelam, S.R.[1]

[1]Departamento de Geoquímica, (UFF). Niterói-RJ. geoedin@vm.uff.br; [2]Instituto de Engenharia Nuclear/CNEN. Rio de Janeiro-RJ; [3]Departamento de Físico-Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ABSTRACT

Retention experiments were carried out in the laboratory to investigate iodine ion removal from tidal water by underlying creek sediments, as well as its distribution in the sediments, from a tropical mangrove area (Sepetiba Bay, Brazil). Local tidal water added to 6–7 cm sediment cores (n = 7) was spiked with $^{131}IO_3^-$ and the ^{131}I transfer from water to underlying sediments was investigated during 8 days. After 2 days, 56 ± 15% of initial $^{131}IO_3^-$ activities in overlying water were retained by sediments. At the end of experiments, 89 ± 6% of initial $^{131}IO_3^-$ activities in overlying water were transferred to sediments, where 78 ± 21% of $^{131}IO_3^-$ activities were within the upper first cm layer. Results evidence the role of sediments in trapping iodine transported by tidal water, which may be mostly due to iodine association to sediment organic matter since a good correlation (r = 0.81) between ^{131}I and sediment weight loss-on-ignition was observed for the upper first cm layer.

INTRODUÇÃO

A ciclagem do iodo em ecossistemas marinhos tem sido freqüentemente investigada (por exemplo, De Luca Rebello *et al.*, 1990; Hou *et al.*, 2002), existindo diversas evidências na literatura de que associações do iodo com a matéria orgânica e compostos oxidados de Fe em sedimentos marinhos podem determinar a distribuição e a retenção do iodo no ambiente sedimentar (Shimmield & Pedersen, 1990). Como o estudo da distribuição e da especiação do iodo em ambientes aquáticos pode se beneficiar do uso de radiotraçadores (por exemplo, Oktay *et al.*, 2000; Machado *et al.*, 2001; Hou *et al.*, 2002), experimentos nos quais a transferência do iodo de águas de maré para os sedimentos de um canal de maré de uma floresta de manguezal em Itacuruçá, na Baía de Sepetiba (estado do Rio de Janeiro), foram conduzidos em laboratório, empregando-se o I^{131} como um radiotraçador.

MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos de acordo com os métodos apresentados por Petersen *et al.* (1998), com algumas modificações. Entre setembro e dezembro de 2002, sete testemunhos curtos (6–7 cm) de sedimentos do canal de maré de Itacuruçá foram coletados, utilizando-se tubos de acrílico (4,4 cm de diâmetro; 20 cm de comprimento). Simultaneamente, foram coletadas amostras de cerca de 1 L de água de maré, em frascos plásticos. No laboratório, estas águas foram utilizadas para formar colunas d'água de 120 mL acima dos sedimentos coletados, nas quais foi realizada a adição de $^{131}IO_3^-$, para o acompanhamento da sua transferência da água superficial para os sedimentos. A atividade média inicial do iodato nas colunas d'água foi de 310 $Bq.mL^{-1}$. Amostras de água foram coletadas diariamente para a determinação da atividade do I^{131}. Após 8 dias de experimento, os testemunhos foram secionados em intervalos de 1 cm e conduzidos para a determinação da atividade do I^{131}. As atividades do I^{131} foram determinadas em um detector de Ge de alta pureza. As atividades foram corrigidas quanto ao decaimento radioativo do I^{131}. O conteúdo de matéria orgânica (MO) dos sedimentos foi determinado após combustão a 500°C, por 24 h. A densidade dos sedimentos foi determinada através da pesagem de amostras (de volume conhecido), após secagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma redução exponencial na atividade do I^{131} foi observada na coluna d'água ao longo do tempo do experimento, conforme indicado para a média dos resultados das diferentes incubações (Figura 1). A atividade do I^{131} diminuiu rapidamente durante os primeiros dois dias, dentro dos quais o tempo da remoção de metade da atividade inicial na água foi geralmente observado. No fim dos experimentos, 89 ± 6% da atividade inicial na água havia sido removida. Estes resultados demonstram o potencial de remoção do IO_3^- na água marinha pelos sedimentos do canal.

Os testemunhos eram compostos por sedimentos reduzidos, de coloração cinza. As densidades (0.61 a 1.80 $g.cm^{-3}$) e os conteúdos de MO (2.1 a 7.7%) dos sedimentos variaram por um fator de aproximadamente 3. A densidade geralmente mostrou um ligeiro aumento com a profundidade, enquanto a MO geralmente apresentou maiores valores em profundidades intermediárias. Embora difusões verticais do iodo na água intersticial possam ocorrer nos dois sentidos (Anschutz *et al.*, 2000), não houve acumulação substancial de I^{131} abaixo da superfície dos sedimentos nestes experimentos de curto termo. A principal característica da distribuição do I^{131} nos sedimentos é que 78 ± 21% da sua atividade foram encontrados no primeiro centímetro superficial. Dois perfis da atividade do $^{131}IO_3^-$ são apresentados na Figura 2. O perfil Dez-B representa a distribuição típica do I^{131} encontrada no final dos experimentos, enquanto o perfil Dez-A mostrou uma distribuição onde atividades substanciais do I^{131} foram encontradas em profundidades entre 2 e 5 cm.

Embora o iodo geralmente se encontre na água do mar na forma de iodato e iodeto, e em uma menor proporção, na forma de compostos orgânicos, o seu enriquecimento nas

camadas superficiais dos sedimentos marinhos está provavelmente relacionado com o seu seqüestramento pela matéria orgânica (Shimmield & Petersen, 1990; Anschutz *et al.*, 2000). Embora a possibilidade da contribuição de uma associação do iodo com óxidos de Fe para a remoção do iodo das águas superficiais não deva ser excluída, foi observada uma correlação entre a atividade do I^{131} e o conteúdo de MO nas camadas superiores (0 a 1 cm de profundidade), conforme mostrado na Figura 3, indicando um forte papel da MO na incorporação do iodo pelos sedimentos do canal.

Como estudos prévios no canal de maré de Itacuruçá evidenciaram não haver aportes substanciais de água doce para o mesmo, como indicado pela análise do δO^{18} nas suas águas (Lacerda *et al.*, 1988), deve ser esperado que as águas de maré sejam a principal fonte de iodo para o ambiente estudado. Os resultados encontrados sugerem um papel dos sedimentos do canal, na remoção do iodo transportado pelas suas águas, o que pode ser principalmente devido à associação do iodo com a matéria orgânica sedimentar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSCHUTZ, P.; SUNDBY, B.; LEFRANÇOIS, L.; LUTHER III, G.W. & MUCCI, A. 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 16:2751-2763.

DE LUCA REBELLO, A.; HERMS, F.W. & WAGENER, K. 1990. The cycling of iodine as iodate and iodide in a tropical estuarine system. *Mar. Chem.*, 29:77-93.

HOU, X.L.; DAHLGAARD, H.; NIELSEN, S.P. & KUCERA, J. 2002. Level and origin of I-129 in the Baltic Sea. *J. Environ. Radioactivity*, 61:331-343.

LACERDA, L.D.; MARTINELLI, L.A.; REZENDE, C.A.; MOZETTO, A.A.; OVALLE, A.R.C.; VICTORIA, R.L.; SILVA, C.A.R. & NOGUEIRA, E.B. 1988. The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *Sci. Total Environ.*, 75:169–180.

MACHADO, E.C.; BELLIDO, L.F. & BELLIDO Jr., A.V. 2001. Separation of Iodine Species by Adsorption Chromatography. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249:653-656.

OKTAY, S.D.; SANTSCHI, P.H.; MORAN, J.E. & SHARMA P. 2000. The ^{129}I bomb pulse recorded in Mississippi River Delta sediments: Results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb and C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64:989-996.

PETERSEN, K.; KRISTENSEN, E. & BJERREGAARD, P. 1998. Influence of bioturbating animals on flux of cadmium into estuarine sediment. *Mar. Environ. Res.*, 45:403-415.

SHIMMIELD, G.B. & PEDERSEN, T.F. 1990. The geochemistry of reactive trace metals and halogens in hemipelagic continental margin sediments. *Rev. Aquatic Sci.*, 3:255-279.

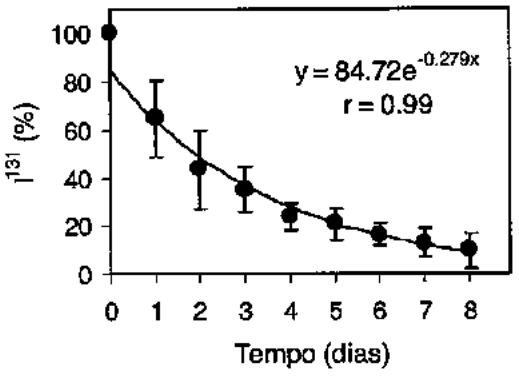


Figura 1. Percentual da atividade inicial do I^{131} na coluna d'água ao longo do tempo. Símbolos representam os valores médios dos sete experimentos (± desvios padrões).

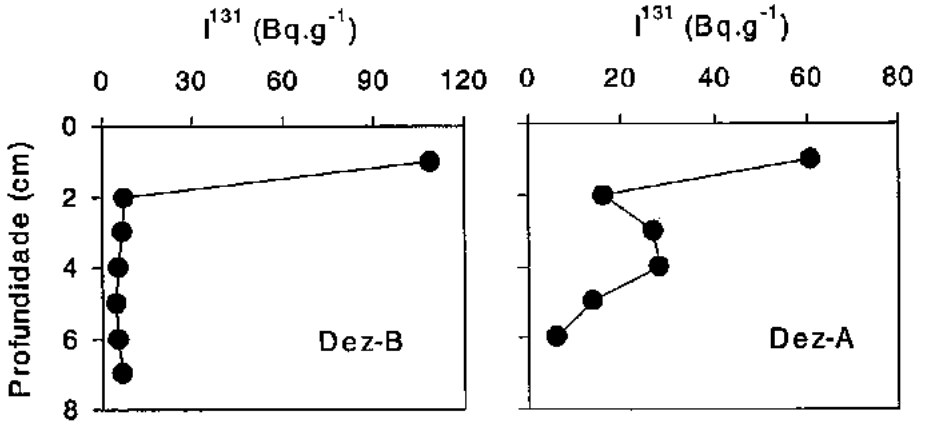


Figura 2. Variação vertical da atividade do I^{131} em dois testemunhos coletados no canal de maré estudado em dezembro de 2002.

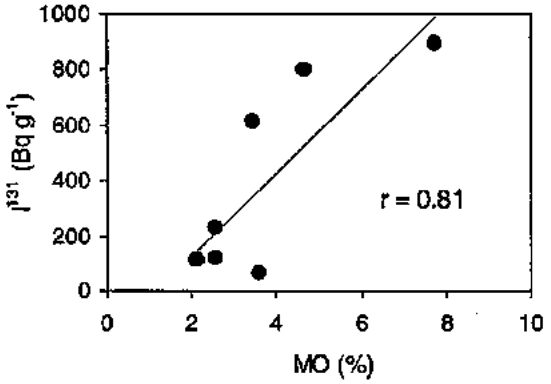


Figura 3. Relação entre a atividade do I^{131} e o conteúdo de MO nas camadas superficiais (0 a 1 cm de profundidade) dos sete testemunhos de sedimento empregados nos experimentos.

DISTRIBUIÇÃO DE *ACID-VOLATILE SULFIDES* (AVS) E METAIS PESADOS SIMULTANEAMENTE EXTRAÍDOS (MSE) EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL

Machado, W.[1]; Luiz-Silva, W.[2]; Santelli, R.E.[1]; Barreto, R.C.[1]; Silva, R.F.[1] & Lacerda, L.D.[1,3]

[1]Depto. de Geoquímica (UFF). Niterói-RJ. wmachado@geoq.uff.br; [2]Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas; [3]Instituto de Ciência do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE.

ABSTRACT

The concentrations of reactive sulfides, operationally defined as acid-volatile sulfides (AVS), Fe and heavy metals of environmental interest (Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn) were determined in short sediment cores from two contrasting mangrove environments in Cubatão (core C) and Sepetiba Bay (core S), southeast Brazil. A substantially lower concentration (5.6-49 mmol.g^{-1} vs. 22-98 mmol.g^{-1}) within the upper 6 cm depth and a deeper depth of maximum accumulation of AVS in core C than observed in core S appear to reflect different redox conditions with depth between cores. However, both profiles presented AVS levels exceeding those of the sum of metals of environmental concern (particularly for core C), suggesting the suitability of studied sediments to trap the observed amounts of metals as metal sulfides near the sediment-water interface. The depth coincidence between Zn and Cd concentration peaks in core S and between Cu, Ni, and Pb concentration peaks in core C suggest regional differences in anthropogenic metal inputs.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de condições anóxicas em sedimentos costeiros freqüentemente resulta numa substancial produção de sulfeto de hidrogênio, possibilitando a formação de sulfetos metálicos, dentre os quais a pirita (FeS_2) é o mais abundante (Morse *et al.*, 1987). Contudo, são também freqüentes a co-precipitação e a adsorção de diversos metais pesados com os sulfetos de Fe (Jean & Bancroft, 1986; Morse & Luther, 1999). Estudos recentes têm evidenciado uma alta acumulação de sulfetos metálicos não-cristalinos em sedimentos costeiros (Kostka & Luther, 1995; Madureira *et al.*, 1997), que podem ter uma forte influência sobre a distribuição e a biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos, devida à retenção destes elementos na forma de monosulfetos metálicos (Di Toro *et al.*, 1992; Lee *et al.*, 2000).

O presente estudo investigou a distribuição vertical de sulfetos reativos, operacionalmente definidos como *acid-volatile sulfides* (AVS), e de metais simultaneamente extraídos (MSE), incluindo o Fe e metais de interesse ambiental (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), em sedimentos das áreas entre-marés de duas contrastantes regiões estuarinas do sudeste brasileiro, localizadas em Cubatão (São Paulo) e Pedra de Guaratiba (baía de Sepetiba, Rio de Janeiro). Ambas as áreas são colonizadas por vegetação de manguezal e são altamente impactadas pela ação humana, conforme demonstrado por estudos prévios da contaminação de sedimentos por metais pesados (Barcellos & Lacerda, 1994; Lacerda *et al.*, 1993; Harris & Santos, 2000; Luiz-Silva *et al.*, 2002).

MATERIAL E MÉTODOS

Os sedimentos foram coletados em florestas de manguezal em Cubatão (testemunho C) e Pedra de Guaratiba, na Baía de Sepetiba (testemunho S), onde a cobertura vegetal era

constituída por *Rhizophora mangle* e *Avicennia schaueriana*, respectivamente. As coletas foram realizadas em períodos de maré baixa, utilizando-se tubos de PVC previamente descontaminados (Clark *et al.*, 1998). As amostras foram refrigeradas durante o transporte para o laboratório e, posteriormente, congeladas para minimizar sua oxidação. A extração de AVS e MSE seguiu a técnica de Allen *et al.* (1991), na qual os sedimentos são submetidos a uma extração em HCl 6 N. Os sulfetos volatilizados durante a extração foram recuperados numa solução de NaOH e suas concentrações foram determinadas de acordo com Cassella *et al.* (1999). As concentrações de MSE foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, após filtragem da suspensão ácida. A soma das concentrações dos metais de interesse ambiental é indicada como ΣMSE.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são apresentadas as concentrações dos metais de interesse ambiental. Elevadas concentrações foram observadas, particularmente para o Zn e o Cd, abaixo dos 6 cm de profundidade, no testemunho S. Esta observação é atribuída ao grande aporte industrial destes dois metais na Baía de Sepetiba (Barcellos & Lacerda, 1994). Por outro lado, uma maior acumulação de Cu, Ni e Pb foi observada entre os 2 e 6 cm de profundidade do testemunho C, embora uma outra elevação seja observada apenas para o Ni entre os 10 e 12 cm de profundidade, neste testemunho. Estes dados sugerem uma distinção entre os testemunhos quanto à associação entre as elevações nas concentrações de diferentes metais. Isto pode decorrer de diferentes aportes de poluentes, além da provável diferença entre as condições biogeoquímicas das áreas. Além de possíveis diferenças quanto à mineralogia e às condições redox (associadas a diferentes aportes sedimentares e regimes hidrológicos), os ambientes estudados são colonizados por diferentes tipos de vegetação. A vegetação de mangue pode influenciar as características físicas e químicas do seu substrato, por exemplo, pelo aporte diferenciado de matéria orgânica e pela liberação de O_2 nos sedimentos pelas raízes (Clark *et al.*, 1998).

As concentrações de AVS, Fe e ΣMSE, e razões molares AVS:Fe nos testemunhos estudados são mostradas na Tabela II. Elevados níveis de AVS foram freqüentemente encontrados, muito superiores aos reportados para sedimentos de manguezal na Tailândia (≤ 4.4 $\mu mol.g^{-1}$; Holmer *et al.*, 1994) e na Australia (≤ 22.6 $\mu mol.g^{-1}$; Mackey & Mackay, 1996). Os níveis de AVS observados foram superiores aos níveis do ΣMSE por fatores de 1,9 a 21 no testemunho C e por fatores de 1,6 a 10 no testemunho S. Estes resultados indicam que não havia limitação (por exemplo, devido a baixas taxas de produção de sulfetos) para uma acumulação de AVS suficiente para reter toda a carga de ΣMSE na forma de monosulfetos metálicos, indicando um grande potencial da formação de monosulfetos metálicos como um dos mecanismos de controle do comportamento dos metais estudados. Embora não se observe diferenças substanciais quanto às razões AVS:ΣMSE entre as camadas superficiais dos dois testemunhos, deve-se considerar que variações sazonais nas condições redox (Madureira *et al.*, 1997) e distúrbios naturais ou anthropogênicos podem causar a oxidação dos sulfetos acumulados em níveis diferentes entre os ambientes, afetando a contribuição da formação e acumulação de sulfetos para o comportamento dos metais. Cooper & Morse (1998) demonstraram que a dinâmica de formação e destruição de AVS pode resultar em mudanças sazonais significativas no fluxo de Cu através da interface sedimento-água e na concentração de Cu e Zn na fase sólida, indicando que esta condição foi associada a uma contribuição dos AVS inferior a 20% dos níveis de Fe reativo nos sedimentos. Embora atualmente não seja possível uma aplicação da proporção entre AVS e Fe reativo como um indicativo da estabilidade dos sistemas estudados quando a retenção de metais na forma de AVS, a freqüente baixa proporção entre AVS e Fe reativo observada, principalmente nos 2 cm superficiais dos dois perfis (Tabela 2), reforça a necessidade de cautela ao se avaliar o potencial de retenção de metais pelos sedimentos na forma de AVS. Contudo, como sugerido por diversos estudos prévios (por exemplo: Tam & Wong, 1996; Machado *et al.*, 2002), o presente estudo indica a formação de sulfetos metálicos como um mecanismo de controle do potencial de retenção de metais pesados por sedimentos de manguezal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, H.E.; FU, G.; BOOTHMAN, W.; DI TORO, D. & MAHONY, J.D. 1991. *Determination of acid volatile sulfides and selected simultaneously extractable metals in sediment*. Washington, DC., United States Environmental Protection Agency Report 821/12-91/100.

BARCELLOS, C. & LACERDA, L.D. 1994. Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and basin region. *Environm. Monit. Assess.*, 29:183-199.

CASSELLA, R.J.; DE OLIVEIRA L.G. & SANTELLI, R.E. 1999. On line dissolution of ZnS for sulfide determination in stabilized water samples with zinc acetate using spectrophotometry by methylene blue method. *Spectr. Lett.*, 32:469-484.

COOPER, D.C. & MORSE, J.W. 1998. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. *Environm. Sci. Technol.*, 32:327–330.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARLSON, A.R. & ANKLEY, G.T. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environm. Sci. Technol.*, 26:96-101.

HARRIS, R.R. & SANTOS, M.C.F. 2000. Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs Ucides cordatus and Callinectes danae (Crustacea: Decapoda). *Mar. Biol.*, 137:691-703.

HOLMER, M.; KRISTENSEN, E.; BANTA, G.; HANSEN, K.; JENSEN, M.H. & BUSSAWARIT, N. 1994. Biogeochemical cycling of sulfur and iron in sediments of a southeast Asian mangrove, Phuket Island, Thailand. *Biogeochemistry*, 26:145–161.

JEAN, G.E. & BANCROFT, M. 1986. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 :1455-1463.

LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; TANIZAKI, K.F.; OVALLE, A.R. & REZENDE, C.E. 1993. The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rhizospheres. *Biotropica*, 25:252-257.

LEE, J.-S.; LEE, B.-G.; LUOMA, S.N.; CHOI, H.J.; KOH, C.-H. & BROWN, C.L. 2000. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. *Environm. Sci. Technol.*, 34:4511-4516.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R. & KRISTOSCH, G.C. 2002. Geochemistry and index of geoaccumulation of mercury in surface sediments from Santos-Cubatao Estuary, State of Sao Paulo, Brazil. *Química Nova*, 25(5):753–756.

MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.G. & LACERDA, L.D. 2002. Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environm. Pollut.*, 120:455-461.

MACKEY, A.P. & MACKAY, S. 1996. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environm. Pollut.*, 93:205–209.

MADUREIRA, M.J.; VALE, C. & SIMÕES GONÇALVES, M.L. 1997. Effect of plants on sulfur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Mar. Chem.*, 58:27–37.

MORSE, J.W. & LUTHER, G.W. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:3373-3378.

MORSE, J.W.; MILLERO, F.J.; CORNWELL, J.C. & RICKARD, D. 1987. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sci. Rev.*, 24:1-42.

TAM, N.F.Y. & WONG, Y.S. 1996 Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environm. Pollut.*, 94:283–291.

Tabela 1. Concentrações de metais de interesse ambiental nos testemunhos estudados.

Testemunho	Prof. (cm)	Cd ($nmol.g^{-1}$)	Cu ($\mu mol.g^{-1}$)	Ni ($\mu mol.g^{-1}$)	Pb ($\mu mol.g^{-1}$)	Zn ($\mu mol.g^{-1}$)
S	0–2	7,5	0,55	0,15	0,24	9,5
	2–4	4,7	0,38	0,09	0,20	8,6
	4–6	7,6	0,52	0,22	0,23	10,2
	6–8	11,2	0,48	0,15	0,28	11,5
	8–10	15,1	0,45	0,16	0,24	14,1
	10–12	7,2	0,52	0,22	0,23	14,3
C	0–2	2,5	0,30	0,30	0,12	2,12
	2–4	2,2	0,66	1,74	0,30	2,02
	4–6	2,4	0,35	0,98	0,27	2,23
	6–8	2,3	0,28	0,16	0,11	2,41
	8–10	1,6	0,24	0,19	0,14	1,93
	10–12	2,3	0,45	0,93	0,16	2,05

Tabela 2. Concentrações de AVS, Fe e ΣMSE, e razões molares AVS:Fe nos testemunhos estudados.

Testemunho	Prof. (cm)	AVS ($\mu mol.g^{-1}$)	Fe ($\mu mol.g^{-1}$)	ΣMSE ($\mu mol.g^{-1}$)	AVS:Fe	ΣMSE:AVS
S	0–2	21,9	254	10,4	0,09	0,48
	2–4	97,8	222	9,3	0,44	0,10
	4–6	72,7	241	11,1	0,30	0,15
	6–8	28,5	194	12,4	0,15	0,44
	8–10	24,6	207	15,0	0,12	0,61
	10–12	59,5	156	15,3	0,38	0,26
C	0–2	5,6	318	2,87	0,02	0,51
	2–4	49,1	342	4,75	0,14	0,10
	4–6	46,8	324	3,85	0,14	0,08
	6–8	63,3	338	2,98	0,19	0,05
	8–10	42,4	274	2,52	0,15	0,06
	10–12	24,6	188	3,62	0,13	0,15

DISTRIBUIÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE UMA ÁREA DEGRADADA DE MANGUEZAL NA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO

Borges, A.C. [1]; Leal, H.F.[2]; Machado, W.[1] & Patchineelam, S.R.[1]

[1]Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. borgesadc@ig.com.br;
[2]Laboratório de Ciências Ambientais, Projeto MADAM. Belém-PA.

ABSTRACT

Two short sediment cores were collected within an intertidal area in Guanabara Bay (Rio de Janeiro State, southeast Brazil), in a degraded mangrove site (core MD) and in adjacent bay sediments (core B). Phosphorus partitioning between inorganic (Pi), organic (Po) and total (Pt) concentrations was determined. In the MD profile, Pi concentrations predominated only within the surface layers (above 3 cm depth), while these concentrations composed most of Pt concentrations along the entire core B. The organic matter content presented positive correlations with Po and negative correlations with Pi in both profiles, evidencing the role of organic matter input and preservation in controlling phosphorus distribution. Results also evidenced the control of organic matter nature on phosphorus partitioning, since it is suggested a greater degree of preservation of Po concentrations in sediments from core MD, as should be expected for sediments influenced by the input of organic matter derived from the decay of mangrove vegetation. These preliminary data suggest the importance of the degradation of mangrove vegetation for the evolution of phosphorus geochemistry in intertidal sediments from Guanabara Bay.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos de manguezal vêm sendo bastante caracterizados quanto ao seu papel como reservatório de fósforo no ambiente, conforme evidenciado por estudos de campo (Robertson & Phillips, 1995) e experimentos realizados em laboratório (Holmboe *et al.*, 2001). Estes estudos demonstram tanto a relevância dos sedimentos de manguezal para a ciclagem natural do fósforo nos ecossistemas costeiros tropicais, quanto o potencial destes sedimentos para influenciar na qualidade ambiental de áreas afetadas por poluição urbana.

A baía de Guanabara, localizada no estado do Rio de Janeiro, é um exemplo de um ambiente costeiro eutrofizado pelo alto aporte de efluentes urbanos (Kjerfve *et al.*, 1997), onde ainda existem consideráveis áreas entre-marés cobertas por vegetação de manguezal, que podem estar contribuindo para a retenção de poluentes emitidos para as águas da baía (Machado *et al.*, 2002). Neste estudo, foi investigada a distribuição e a partição geoquímica do fósforo em sedimentos de uma área do manguezal de Mauá, localizada no noroeste da baía de Guanabara. Esta área sofre um grande aporte de esgotos e resíduos sólidos domésticos, e apresenta deterioração da vegetação de manguezal por fatores como o desmatamento para uso de madeira, aterros para a ocupação urbana, derramamento de óleo e mortalidade em massa das plantas por infestação de insetos.

Como uma análise inicial, abaixo é apresentada uma comparação entre testemunhos curtos de sedimentos originados de uma área onde houve desmatamento da vegetação, não apresentando mais cobertura vegetal, e de uma área adjacente na baía, sem influência de ocupação prévia por vegetação.

MÉTODOS

Dois testemunhos foram coletados em março de 2003, durante a maré baixa, através de tubos de acrílico previamente descontaminados. Um testemunho foi coletado na área entre-marés, onde a vegetação de mangue foi desmatada (testemunho MD) e o outro na área adjacente (testemunho B), onde não havia vestígio de ocupação prévia por manguezais (fora do limite da área de desmatamento), havendo uma distância de 200 m entre os pontos de coleta. Os testemunhos foram secionados com uma resolução de 1 cm. Para a caracterização das amostras foi determinada a concentração de matéria orgânica (MO), conforme estimado pelo método de perda por ignição (450°C, por 2 h), o conteúdo de sedimentos finos (frações argila e silte) foi estimado após peneiramento numa malha de 63 mm e a densidade dos sedimentos foi determinada pela pesagem de sub-amostras de volume conhecido, após secagem. Extrações do fósforo inorgânico (Pi) e total (Pt) foram realizadas de acordo com Aspila *et al.* (1976). O fósforo orgânico (Po) foi calculado pela subtração do Pt pelo Pi. As concentrações de fósforo foram medidas pelo método colorimétrico de Grasshoff *et al.* (1983).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 está apresentada a variação vertical das concentrações de fósforo nos perfis estudados. Em ambos os testemunhos as concentrações de Pi e Po são inversamente proporcionais, sendo que os níveis de Pi diminuem, enquanto os níveis de Po se elevam, com a profundidade. Anschutz *et al.* (1998) observaram que o fósforo ligado ao Fe diminui com a profundidade e atribuíram isso ao fato de que os óxidos amorfos de Fe podem (1) reagir com HS^- formando FeS, (2) converter-se em óxidos mais cristalinos, (3) ser re-precipitados como espécies minerais não disponíveis e (4) ser consumidos pela oxidação bacteriana do carbono orgânico. Há um pequeno aumento de Po, coincidente nos dois testemunhos (entre 6–8 cm de profundidade), possivelmente associado a algum evento de maior aporte de fósforo ocorrido no passado. Porém, a fração Pi foi predominante no testemunho B (correspondendo

a 54–97% do Pt) e nas camadas superiores do perfil MD (correspondendo a 77–88% do Pt).

Não houve diferenças substanciais entre os conteúdos de MO, as densidades e os conteúdos de sedimentos finos dos testemunhos B (11,5–15,9%; 0,35–0,44 $g.cm^{-3}$; 73,1–85,0%) e MD (13,1–21,8%; 0,33–0,55 $g.cm^{-3}$; 74,3–83,8%). Enquanto os conteúdos de MO e de sedimentos finos apresentaram uma tendência de aumento na subsuperfície, a densidade não apresentou tendências claras com a profundidade, para os dois testemunhos. O conteúdo de MO apresentou correlações positivas com o Po e negativas com o Pi nos testemunhos B ($r = 0,62$ e $r = -0,94$, respectivamente) e MD ($r = 0,76$ e $r = -0,79$, respectivamente). Estes dados evidenciam o papel do aporte e da preservação da matéria orgânica no controle da distribuição do fósforo. Os resultados também evidenciam a influência da natureza da matéria orgânica sobre a partição do fósforo, pois indicam um maior nível de preservação das concentrações de Po no testemunho MD, como pode ser esperado para sedimentos influenciados pelo aporte de matéria orgânica derivada da decomposição da vegetação de manguezal. De fato, uma baixa liberação de nutrientes por sedimentos de manguezal, que apresentam um alto conteúdo de matéria orgânica refratária (por exemplo, celulose), pode ser esperada, em associação a um baixo metabolismo bacteriano (da sulfato-redução, por exemplo) nestes sedimentos (Holmboe *et al.*, 2001).

Os dados preliminares aqui apresentados sugerem a importância do processo de degradação da vegetação de manguezal para a geoquímica do fósforo nos sedimentos entremarés da baía de Guanabara, considerando-se que a remoção desta vegetação pode causar fortes mudanças no aporte e na natureza da matéria orgânica nestes ambientes, afetando a preservação do fósforo nos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSCHUTZ, P.; ZHONG, S.; SUNDBY, B.; MUCCI, A. & GOBEIL, C. 1998. Burial efficiency of phosphorus and iron geochemistry in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 43:53-64.

ASPILA, K.I.; AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y. 1976 A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 101:187-197.

GRASSHOFF, K.; EHRARDT, M. & KREMLING, K., 1983 *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie, 419 p.

HOLMBOE, N.; KRISTENSEN, E. & ANDERSEN, F.Ø. 2001 Anoxic decomposition in sediments from a tropical mangrove forest and the temperate Wadden Sea: Implications for N and P addition experiments. *Est. Coastal Shelf. Sci.*, 53:125-140.

KJERFVE, B.; RIBEIRO, C.H.A.; DIAS, G.T.M.; FILIPPO, A.M. & QUARESMA, V.S. 1997 Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Cont. Shelf Res.*, 17:1609-1643.

MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E.V.; OLIVEIRA, R.R. & LACERDA, L.D. 2002 Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, 44:1277-1280.

ROBERTSON, A.I. & PHILLIPS, M.J. 1995 Mangroves as filters of shrimp pond effluent: predictions and research needs. *Hydrobiologia*, 295:311-321.

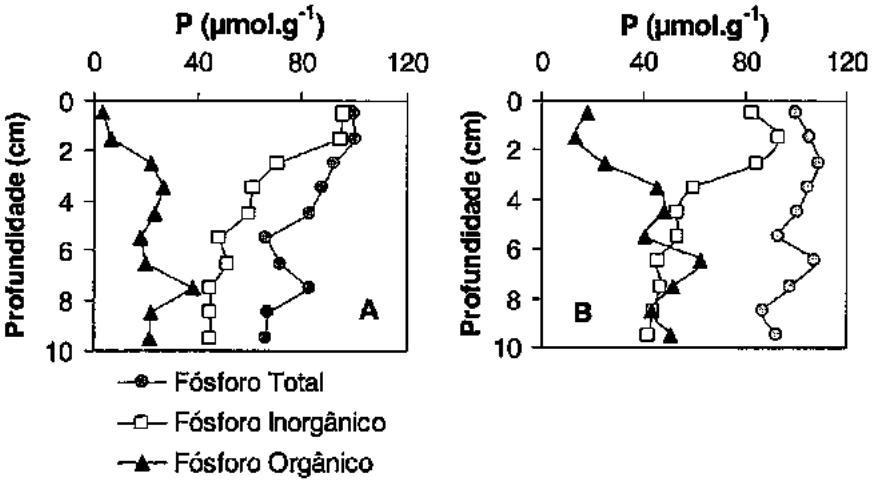


Figura 1. Perfis de concentração de fósforo total, inogânico e orgânico nos sedimentos não afetados diretamente pela vegetação de mangue A e previamente afetados pela ocupação por vegetação de mangue B.

METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS ATIVOS DE CORRENTE DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE (SP). IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

Sígolo, J.B.[1]; Guimarães, V.[2]; Franchi, J.G.[2] & Ceregatti, A.R.O.[3]

[1]Professor Associado, Deptº de Geologia Sedimentar e Ambiental (IGc-USP). jbsigolo@usp.br; [2]Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica (IGc-USP). São Paulo-SP; [3]Aluna de Graduação do Instituto de Geociências (USP), Iniciação Científica (PIBIC/CNPq).

ABSTRACT

This paper discusses the main pollution sources in fluvial sediments of the catchments area of Ribeira do Iguape River System, State of São Paulo and Paraná, Brazil - mining tailings and slag deposits - present at the upper portion of the river course, together with stream sediments sampled 150Km downstream. Residues' remainders were found in stream sediments, identified by their magnetic properties and similar chemical data. Measured values for heavy metals of the wastes and the fine portion of stream sediments were compared using both Brazilian Guidelines for Residues Classification limits and the Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life approaches. All of these materials were classified as perilous materials.

INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, localizada nos estados de São Paulo e Paraná, vem sendo objeto de várias pesquisas ambientais em decorrência do aporte de metais pesados (Pb, Ba, Zn, As, Cu, Ag e Cd) para suas drenagens, incluindo todo o trecho meso-inferior do rio Ribeira até o sistema estuarino lagunar de Iguape-Cananéia. Tal aporte está ligado à intensa atividade extrativa em mineralizações sulfetadas, ocorrida no período de 1918 a 1995, na região das cabeceiras deste rio. Durante aproximadamente 40 anos os resíduos provenientes do beneficiamento de várias minas (rejeitos da concentração) bem como de uma unidade metalúrgica (escórias) foram lançados diretamente nas drenagens, passando, assim, a integrar efetivamente os depósitos fluviais recentes desta bacia. No início dos anos 90, com o recrudescimento da fiscalização ambiental, estes resíduos passaram a ser acumulados marginalmente às drenagens, na forma de imensas pilhas, que subsistem até hoje.

Este trabalho apresenta algumas das características físicas e químicas destes resíduos - *rejeitos da concentração* e *escórias da fundição* -, coletados nestas pilhas, e responsáveis pela contaminação dos sedimentos ativos de corrente existentes a jusante da área minerada, onde se buscou identificar elementos remanescentes destas fontes de contaminação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas e analisadas amostras representativas das pilhas de *rejeitos da concentração* e das *escórias da fundição* existentes nos entornos das áreas mineradas, aqui denominados *Resíduos de Mineração*. Os resíduos coletados são provenientes da Mina do Rocha, município de Cerro Azul (rejeitos da concentração), e da Mina de Panelas, município de Adrianópolis (escórias da fundição), ambas no Estado do Paraná. Além destes, *sedimentos ativos de corrente* foram coletados em pilha de estoque de uma unidade de extração de areia para construção civil localizada a 150Km a jusante das fontes, no município paulista de Sete Barras.

A análise do efeito da concentração dos metais nos *resíduos da mineração* foi feita tendo como base o preconizado na série de normas ABNT para resíduos sólidos (NBR 10004-10005-10006). Já para os *sedimentos ativos de corrente*, promoveu-se um confronto com valores de referência estabelecidos para sedimentos pelo Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1999), os quais são divididos em duas categorias de classificação: TEL ("Threshold Effect Level") e PEL ("Probable Effect Level"). O parâmetro TEL consiste em uma concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos. PEL representa uma concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre os organismos aquáticos.

RESÍDUOS DE MINERAÇÃO

Escórias da fundição – Foram coletadas amostras numa pilha com volume aproximado de 200.000m³, situada às margens do Rio Ribeira. Realizaram-se determinações granulométricas (por peneiramento), químicas (por Fluorescência de Raios X - FRX), além de densidade real (por picnometria) e relativa (método da proveta).

Rejeitos da concentração - O rejeito foi coletado em pilha de aproximadamente 5.000m³, através de sondagem a trado manual, definindo um perfil de 3,40m de espessura, com amostras individualizadas a cada 30cm. Estas amostras foram submetidas a análises granulométrica (por peneiramento a úmido e por métodos sedimentométricos), microscópica (Difratometria de Raios X para a fração argila e por lupa binocular para a fração grosseira) e química (FRX). Os resultados químicos apresentados no presente trabalho referem-se a valores médios obtidos para toda a coluna sondada.

SEDIMENTOS ATIVOS DE CORRENTE

Na faixa granulométrica <80# (<0,177mm), correspondente a 7% em peso do material coletado, realizou-se separação manual, com auxílio de ímã, dos minerais magnéticos, que representam, igualmente, 7% em peso desta fração granulométrica. Ambas frações, magnética e não magnética, foram analisadas quimicamente por FRX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Escória da Fundição

Identificou-se que boa parte dos constituintes da escória apresenta caráter magnético, densidade aparente de 2,015g.cm^{-3} e densidade real de 3,877g.cm^{-3}. Este material apresentou distribuição granulométrica entre areia grossa e areia muito grossa, sendo composta principalmente por Si, Mg, Al, Fe e Ca. Apresenta quantidades elevadas de Pb, Zn, Cu, Cr, Ba e As, estando este último elemento ausente nos demais materiais objetos desta investigação (Tabela I). Pelos critérios das normas ABNT, este resíduo é considerado Classe I – perigoso. Por outro lado, mesmo não representando "sedimentos", para os quais a tabela de valores TEL/PEL foi elaborada, o lançamento das escórias diretamente no rio Ribeira certamente promoveu efeitos danosos sobre organismos aquáticos.

Rejeitos da concentração

Função das operações de cominuição do minério, apresenta granulometria maiormente na fração fina (69% de silte e 15% de argila). Em termos mineralógicos, o rejeito da Mina do Rocha apresenta amplo predomínio de carbonatos, oriundos dos metadolomitos regionais do subgrupo Lageado (Daitx, 1996), hospedeiros dos sulfetos; a fração >0,062mm exibe, subsidiariamente, pequenas quantidades (<1%) de hidróxidos de ferro, sulfetos, feldspatos, torrões de argila, sulfetos oxidados e micas. Franchi *et al.* (2002) diagnosticaram transformações e neoformações minerais no perfil investigado, principalmente na fração mais fina das amostras, como, por exemplo, a presença de leadhillita – $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$ – e argilominerais do grupo das esmectitas, ilitas e caulinitas. Estes autores concluíram que a natureza predominantemente carbonática deste resíduo, embora não impeça, retarda a acidulação do meio, o que certamente promoveria liberação mais intensa dos metais pesados para o ambiente. Pb, Zn, Cu, Ba e Cr foram diagnosticados em valores que, embora menores que aqueles detectados na escória, também qualificam este resíduo como ambientalmente perigoso pelos critérios da ABNT e, igualmente às considerações feitas para a escória para os limites PEL/TEL, nocivos à vida aquática.

Sedimentos Ativos de Corrente

À exceção do Ba, os metais pesados encontram-se em concentração substancialmente maior na fração magnética da amostra e superam, em ambas frações, os limites de referência TEL e PEL (Tabela 1). Embora não tenham sido realizados outros estudos comparativos para identificar outras possíveis similaridades entre as escórias e os sedimentos ativos de corrente, os elevados teores de metais pesados observados na fração fina e magnética destes últimos constituem forte indicador da sua proveniência a partir das primeiras.

Com os dados obtidos até o presente e aqui apresentados, propõe-se como forte sugestão haver contribuição das *escórias* geradas da metalurgia do chumbo no município de Adrianópolis (PR) na constituição dos sedimentos ativos de corrente presentes em Sete Barras (SP), cerca de 150Km rio abaixo. Pressupõe-se ainda que os metais pesados presentes na fração fina destes sedimentos, principalmente na porção não magnética, também tenham remanescentes da outra fonte de contaminantes aqui considerada - os *rejeitos da concentração* -, uma vez que os teores obtidos para tal fração, embora menores que os observados na fração magnética e na escória, encontram-se também acima dos limites TEL e PEL.

CONCLUSÕES

Através dos resultados das análises, conclui-se que os *resíduos de mineração* aqui estudados são materiais altamente contaminantes, enquadrando-se na categoria de "resíduos perigosos – Classe I" pelas normas ABNT. Seu lançamento sistemático às drenagens da região certamente constituiu prática nociva à vida aquática, e os depósitos ainda remanescentes devem ser monitorados para que não alcancem as drenagens por ação da intensa pluviosidade característica na região. Considerando-se apenas as escórias, estima-se, em função do período de acúmulo da pilha em Adrianópolis (4 anos) e do tempo em que a unidade metalúrgica funcionou regularmente, que 220 mil ton do elemento Pb foram lançadas no rio Ribeira e que outras 25 mil estejam acumuladas na pilha.

As escórias são mais resistentes ao transporte promovido pelo rio e seus constituintes puderam ser identificados nos sedimentos ativos de corrente; os rejeitos são pouco resistentes ao transporte por terem sofrido processos de redução de tamanho no beneficiamento mineral, sendo os metais pesados deles liberados provavelmente transportados em solução e assimilados nas frações mais finas dos sedimentos, associados a argilominerais ou matéria orgânica.

Os sedimentos ativos de corrente apresentam a fração abaixo de 80# (<0,177mm) contaminada considerando-se os valores PEL e TEL. Se recalculados à amostra total, mesmo considerando a fração >0,177mm como isenta de metais pesados, o teor para Cr posiciona-se entre os parâmetros PEL e TEL, fato que qualifica estes sedimentos como merecedores de monitoramento mais acurado.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro, processos 02/09726-0 e 00/07512-7.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANADIAN Council of Ministers of the Environment. 1999. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Disponível em: http://www.ccme.ca/publications/can_guidelines.html

DAITX, E.C. 1996. *Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)*. Rio Claro, UNESP/Inst. Geoc. e Ciênc. Exatas, 453p. Tese de doutorado.

FRANCHI, J.G.; SÍGOLO, J.B.; MACEDO, A.B.; GUIMARÃES, V.; VIEIRA, M.S. 2002. Redistribuição de Elementos Maiores e Metais Associados em Perfil de Rejeito de Mineração de Chumbo - Vale do Ribeira (SP/PR). *Congresso Brasileiro de Geologia: A Geologia e o Homem*, 41. Anais:237.

Tabela 1. Concentração dos elementos químicos e metais pesados analisados nos resíduos e sedimentos de corrente ativos (valores em mg/Kg).

Elementos	Sedimentos Ativo de Corrente - fração <0,177mm (Sete Barras)			Escória (Mina de Panelas)	Rejeito da Concentração (Mina do Rocha)	Valores de Referência limites para metais pesados		
						CCME (sedimentos)		
	Não magnéticos (93% da amostra total)	Magnéticos (7% da amostra total)	Total de Magnético + Não Magnético			PEL	TEL	ABNT - NBR 10004 (resíduos)
Mg	9,460	15,240	9,981	23,460	99,720			
Al	50,403	24,115	46,117	19,398	11,819			
Si	336,990	105,750	316,882	96,820	74,025			
P	880	748	859	1,100	308			
S	160	360	177	4,320	1,600			
K	26,726	5,976	24,922	4,150	6,972			
Ca	27,406	37,559	28,289	148,390	183,109			
Ti	9,480	81,600	15,751	2,100	600			
Cr	612	660	618	340	128	90	37,30	100
Mn	1,001	5,621	1,403	2,233	1,078			
Fe	43,400	342,300	69,391	188,300	13,090			
Cu	60	160	87	1,925	435	197	35,70	
Zn	320	3,380	584	126,400	435	315	123	
As	0	0	0	2,025	0	17	5,90	1,000
Zr	444	518	450	0	0			
Sn	0	0	0	0	0			
Ba	1,513	0	1,381	2,136	556			
Pb	279	1,860	416	30,876	9,751	91,30	35	1,000

SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO E CARBONO ORGÂNICO PARTICULADO NO CANAL DE MARÉ (IGARAPÉ DO IRINEMA GRANDE - PORTO DO ITAQUI) ILHA DE SÃO LUÍS (MA)

Melo, O.T.[1] & Gomes, L.O.[2]

[1]UFMA - Departamento de Oceanografia e Limnologia. São Luís-MA. melo@ufma.br;
[2]UFMA - Departamento de Química. ligiaogomes@ig.com.br

ABSTRACT

The objective of this work was to study the dynamics of the sediment in suspension (SS) and of the particulate organic carbon (POC) in the tidal creek (ig. Irinema Grande), bordered by growth of mangroves, in São Marcos bay. A discharge sediment concentration was verified in suspension and of carbon organic particulate, as well as a variation with the tide cycle.

INTRODUÇÃO

Os manguezais, principalmente das regiões de macro-marés, são exportadores de macro-particulados, micro-particulados e de nutrientes inorgânicos dissolvidos (Lara & Dittmar, 2001). O transporte de material dessa vegetação para a região costeira, se dá indiretamente através dos sistemas estuarinos, ou diretamente dos canais de marés existentes no litoral do maranhão. Diferentes fatores podem favorecer esse transporte do continente para as águas costeiras, entre os quais: a amplitude de maré, a descarga fluvial e a precipitação pluviométrica. Segundo Dittmar *et al.*, (2001), os manguezais da região norte do Brasil podem exportar matéria orgânica em quantidades equivalentes aos rios existentes nessa região. A exportação de material dos manguezais para as regiões costeiras tem sido objeto de estudos em diferentes regiões do mundo e por vários autores (Ayukai *et a.*, 1998; Wolanski, 1992;). O estado do Maranhão, apesar de possuir a maior área de manguezais do Brasil, tem poucos trabalhos realizados sobre a exportação desses materiais. As altas amplitudes de marés (em torno de 7m) e os elevados índices de precipitação pluviométrica (média anual de 2.500mm), favorecem esse transporte. O objetivo desse trabalho foi avaliar as variações

dos sedimentos em suspensão e os teores de carbono orgânico dissolvido durante vários ciclos de maré.

ÁREA DE ESTUDO

A área deste trabalho, localiza-se nas proximidades do Porto do Itaquí, e é constituída de um pequeno canal de maré chamado de Igarapé do Irinema Grande, com as coordenadas de 2°34'18" – 2°35'12"S e 44°20'48" – 44°22'00"W; possui 5km aproximadamente de extensão, 5,5m de profundidade máxima e 30m de largura (na foz), (Figura 1). Nas marés de quadratura e de sizígia a lâmina d'água é de 30cm e a transparência da água é inferior a 10cm. Na maré de sizígia e na preamar a altura da coluna d'água chega a 5,5m e o manguezal é completamente inundado; enquanto que na quadratura, esta altura chega apenas a 4,5m.

METODOLOGIA DE CAMPO E DE LABORATÓRIO

Foram realizadas 4(quatro) campanhas de campo, 2(duas) no período seco e 2(duas) no período chuvoso, e em cada período uma campanha realizada na maré de quadratura e outra na de sizígia. A coleta das amostras foi feita de hora em hora, a 30cm da superfície com auxílio de uma garrafa amostradora tipo "van Dorn" ou diretamente com o frasco de polietileno. Em seguida, as amostras foram colocadas num isopor com gelo, até chegarem ao laboratório. Também em campo foram medidos os principais parâmetros: Físico-químicos, Salinidade, pH, Temperatura e Oxigênio dissolvido.

Em laboratório, as amostras foram filtradas em filtros de membrana de acetato de celulose, de 0,45µm de porosidade e 47mm de diâmetro para a determinação por gravimetria do teor de sedimentos em suspensão. Para o carbono orgânico particulado (COP) utilizou-se filtro de fibra de vidro GF/F de 0,7µm de porosidade e 47mm de diâmetro, e em seguida analisou-se as amostras pelo método de Le Corre (1983).

RESULTADOS

Observou-se que a salinidade mostrou valor mais elevado no início da maré enchente e não no final como era esperado. Isto é explicado pelo fato de não existir fluxo de água doce de montante e, ainda, quando a maré atinge a baixa-mar o canal apresenta uma lâmina d'água de apenas 30cm constituída de água intersticial com elevado teor de sal. No início da enchente parte dessa água volta para o manguezal devido a ressuspensão do fundo. Variação semelhante foi observada para os sedimentos em suspensão, clorofila "a" e feofitina "a" (Figura 2). O teor de carbono orgânico particulado apresentou picos em função da velocidade da corrente, ou seja, maior velocidade aumenta o teor de sedimento em suspensão e também no final da baixa-mar quando o volume de água diminui consideravelmente.

Durante a maré vazante tanto na quadratura quanto na sizígia foi observado um pico de COP (~30mg/L) e na enchente o máximo foi de 20mg/L. Neste caso ocorreu um maior fluxo de saída do manguezal para as águas estuarinas da baia de São Marcos. A clorofila "a" e a feofitina "a" mostraram uma variação semelhante embora, a última tenha apresentado valores mais elevados do que a primeira no início da maré vazante. O pico máximo da primeira foi de 20µg/L às 19h e da segunda de 10µg/L às 18h.

Devido ao grande número de dados os valores apresentados na Figura 2 correspondem àqueles da maré de quadratura e do período seco (27/11/2002). Os demais valores da maré de sizígia e do período chuvoso apresentaram comportamento semelhante embora com números absolutos diferentes. A salinidade e a quantidade de sedimentos em suspensão, por exemplo, sofreram influência dos eventos de precipitação pluviométrica, o primeiro diminui e o segundo aumentou.

CONCLUSÕES

O manguezal do canal de maré – Igarapé do Irinema Grande apresentou elevados teores de carbono orgânico particulado e de sedimentos em suspensão cujo comportamento está associado a diferentes fatores tais como: a precipitação pluviométrica, a amplitude e velocidade da corrente de maré e a produção de material particulado pelo próprio manguezal. Os altos valores de clorofila mostram que a produção do fitoplâncton, no canal de maré, constitui uma fonte adicional de carbono orgânico particulado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYUKAI T.; MILLER, D.; WOLANSKI, E. & SPAGNO, L S. 1998. Fluxes of nutrients and dissolved and particulate organic matter in two mangrove creeks in Northeastern Australia. *Mangr. Salt Marsh.* 2, 223-230.

DITTIMAR, T.; LARA, R.J. & KATTNER, G. 2001. River or mangrove? Tracing major organic sources in tropical Brazilian coastal waters. *Mar. Chem.* 73, 253-271.

LE CORRE, P. 1983 Dosage du carbon organique particulaire. In: AMINOT, A & CHAUSSEPIED, M (eds.) 1983. *Manuel des Analyses Chimiques en Milien Marin.* CNEXO, Brest - France.

WOLANSKI, E. 1992. *Hydrodynamics of mangrove swamps and their coastal waters. The ecology of mangrove and related ecosystems.* Mombasa (Kenya), p. 141 -161.

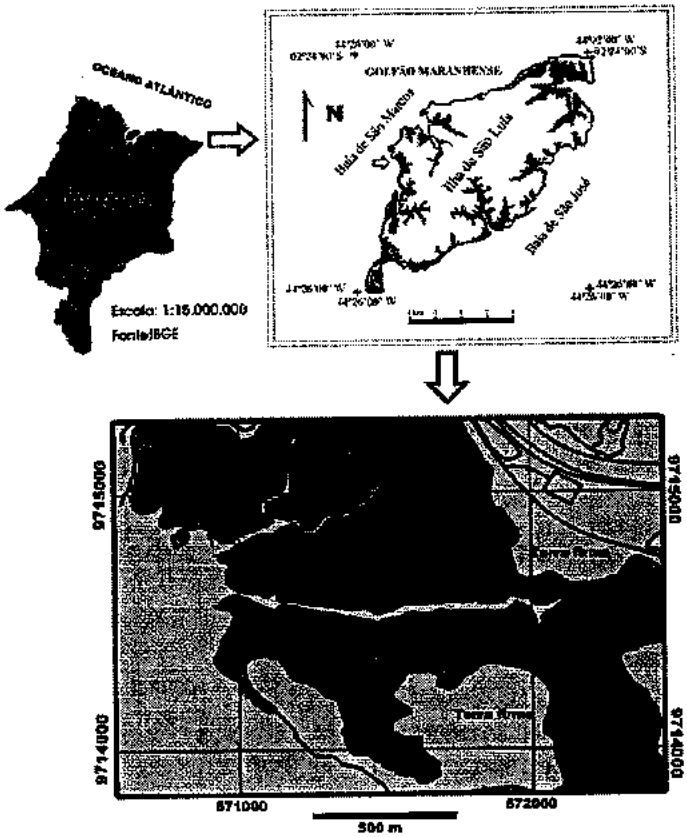


Figura 1. Mapa de localização da área de coleta (igarapé do Irinema Grande – ilha de São Luís/MA)

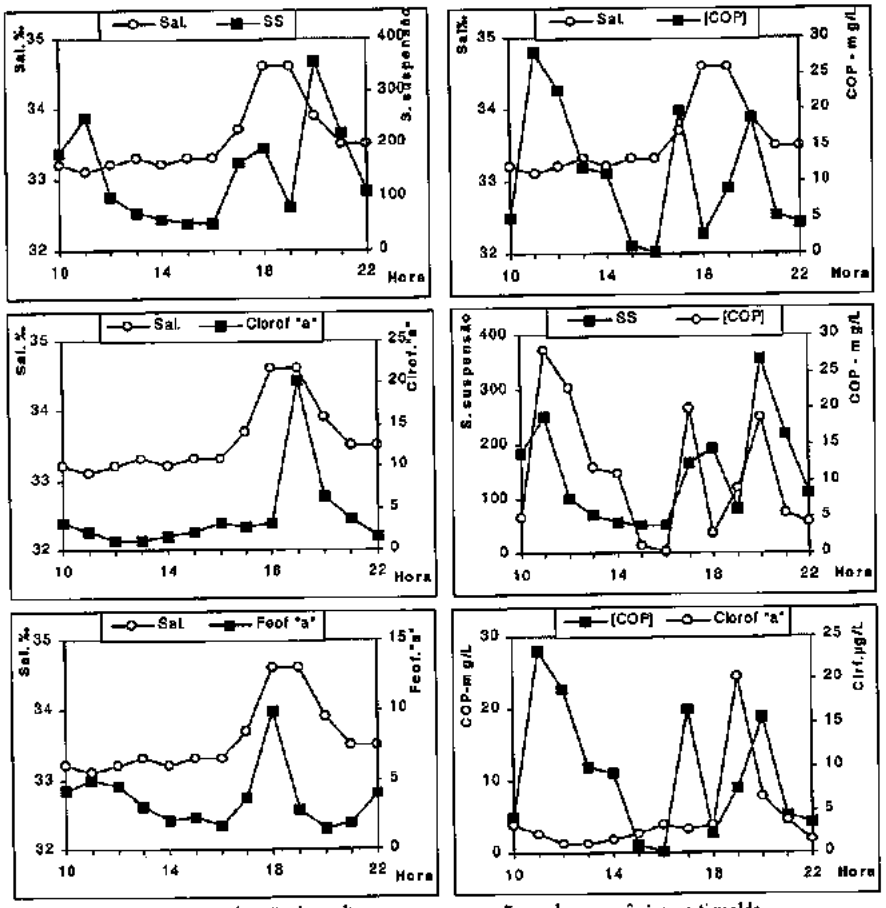


Figura 2. Distribuição dos sedimentos em suspensão, carbono orgânico particualdo e da clorofila "a" em função do ciclo de maré de quadratura.

POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA LAGOA RODRIGO DE FREITAS –RJ

Baptista Neto, J.A.[1,3]; Mcalister, J.[2]; Calegario, P.[1]; Rangel, C.M.A.[3]; Villela, C.G.[4]; Batista, D.S.[4] & Melo, G.V.[3]

[1]Departamento de Geografia (FFP/UERJ); [2]School of Geography, Queen's University, Belfast, Northern Ireland-UK; [3]Departamento de Geologia/LAGEMAR/UFF. Niterói-RJ. [4]Departamento de Geologia (IGEO/CCMN/UFRJ)

ABSTRACT

The Rodrigo de Freitas lagoon, is one of the most degraded and modified environment in the Rio de Janeiro Littoral, due to the strong pressure of the urbanization processes, which has provoked a significant reduction of its water quality. In order to understand the levels of pollution in its bottom sediments, the levels of the following elements Cu, Zn, Ni, Cr and Pb were analyzed, showing high degrees of contamination as compared with other environments in Rio de Janeiro State.

INTRODUÇÃO

Concentrações elevadas de metais pesados em ambientes costeiros tem sido objeto de grande número de pesquisas nas últimas décadas, devido aos efeitos negativos que alguns metais exercem nos organismos vivos e na cadeia alimentar do homem (Donazzolo *et al.*, 1981). Os metais são altamente fitotóxicos e podem provocar mudanças na produtividade primária dos ambientes costeiros (Vazquez *et al.*, 1999). A variação espacial da concentração de metais pesados em sedimentos superficiais de ambientes costeiros urbanizados é geralmente atribuída à fontes de poluição de diferentes origens (Förstner, 1989). A maior parte do lançamento antropogênico de metais pesados dentro de um ambiente lagunar começa como parte de material em suspensão em rios, que atuam como transportadores eficientes para esses metais. Conseqüentemente os sedimentos de fundo de um ambiente lagunar, refletem a extensão da poluição de uma dada área (Groot *et al.*, 1976). Por estar localizada "dentro" de uma área totalmente urbanizada, a Lagoa Rodrigo de Freitas sofre ainda com o escoamento superficial urbano, como importante fonte de poluição para a lagoa, além do fato de existir um grande volume de esgoto sendo despejado na lagoa, oficialmente e clandestinamente, o que agrava a situação da lagoa. Os efluentes domésticos são normalmente enriquecidos com matéria orgânica, material em suspensão, detergentes, material orgânico sintético e metais pesados.

Neste artigo são apresentadas as concentrações de sete elementos (Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e Mn) nos sedimentos de superfície da Lagoa Rodrigo de Freitas, comparando-as com as concentrações destes elementos em outros ambientes costeiros do estado do Rio de Janeiro.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de campo foi realizado em uma única campanha, no segundo semestre de 2001, onde foi utilizada uma embarcação de pequeno porte, para coleta de 44 amostras superficiais de fundo, distribuídas por toda a lagoa. As amostras superficiais foram coletadas com uma draga tipo Van Veen. As análises Geoquímicas foram realizadas na Escola de Geografia da Queen's University of Belfast. As frações granulométricas usadas nas análises foram as inferiores a 0,062 mm de diâmetro. Cerca de 0,1 g de amostra foi colocada em bomba de teflon, adicionando-se 1 cm³ de água régia e 6 cm³ de ácido fluorídrico. A bomba de teflon, depois de vedada, é aquecida durante 2 h à temperatura de 110 °C. Após o aquecimento, foram adicionados 3 ml de ácido bórico e 1 ml de ácido nítrico. A solução foi submetida à evaporação, e o resíduo foi lavado em um frasco graduado de polietileno de 50 cm³, com água deionizada, sendo transferido para outro recipiente de polietileno para análise de Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e Mn pelo método de espectrofotometria de absorção e emissão atômica, em aparelho Perkin Elmer, modelo AAS 3100.

RESULTADOS

A distribuição dos níveis de metais pesados nos sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas não apresenta um padrão semelhante entre os metais, somente o Cu, apresenta uma maior concentração nas saídas dos canais e dos dutos de esgoto, o que era de se esperar uma vez que este elemento apresenta uma forte correlação com a materia orgânica em sedimentos modernos (Calvert et al., 1985). Já os outros elementos apresentam larga distribuição por toda a lagoa, o que pode ser indicativo da importância do escoamento superficial urbano como fonte de metais.

Para se entender o atual grau de contaminação desses elementos nos sedimentos de fundo da lagoa Rodrigo de Freitas, foi confeccionada uma tabela (Tabela 1) comparativa da concentração de alguns elementos em outros ambientes do Estado do Rio de Janeiro, e em folhelhos e arenito padrão.

A concentração máxima dos elementos Pb, Zn, Cu, Cr e Ni dos sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas, comparada com a concentração média desses elementos em outros ambientes costeiros do estado do Rio de Janeiro (Tabela 1), mostra que somente as concentrações médias dos elementos Ni e Cr são inferiores nos outros ambientes. Já os elementos Zn, Cu e Pb, apresentam concentrações muito superiores às

encontradas em outros ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro. Os resultados também indicam um enriquecimento em todas os elementos, se comparadas com os dados de 1997 (Koblitz *et al.*, 1997) observa-se um enriquecimento em todos os elementos.

Este enriquecimento das concentrações de metais pesados nos sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas é ainda mais evidente, quando se compara com as concentrações médias destes elementos encontradas nos folhelhos padrão (Turekian e Wedepohl, 1961). As concentrações dos elementos Zn, Cu e Pb são 2.4, 1.1 e 6.2, vezes maior, respectivamente, nos sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas.

CONCLUSÃO

Os impactos ambientais decorrentes dos processos de urbanização são responsáveis pela degradação ambiental da Lagoa Rodrigo de Freitas, o que a transformou num ambiente de deposição e reservatório de contaminantes, possuindo índices elevados de poluição, prejudicando o ecossistema e também os seres humanos que entram em contato com este ambiente.

Os níveis de metais pesados nos sedimentos de fundo da lagoa apresentam-se em altas concentrações, o que pode ser constatado, através da comparação com outros ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro. Além disso comparando-se dados pretéritos da própria lagoa, constata-se que o processo de contaminação vem se agravando, atingindo-se níveis cada vez mais elevados de metais pesados associados aos sedimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAPTISTA NETO, J.A.; Crapez, M.; McAlister, J.J. & Vilela, C.G. *No prelo.* Concentration and bioavallability of heavy metals in sediments from Niterói harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil). *Journal of Coastal Research.*

BAPTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J. & MCALISTER, J.J. 2000. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, SE Brazil. *Environm. Poll. Elsevier*, 109(1):1-9.

CALVERT, S.E.; MUKHERJEE, S. & MORRIS, R.J. 1985. Trace metals in fulvic and humid acids from the modern organic-rich sediments. *Oceanol. Acta*, 8: 167-173

DONAZZOLO, R.; MERLIN, O.H.; VITTURI, L.M.; ORIO, A.A.; PAVONI, B.; PERIN, G. & RABITTI, S. 1981. Heavy metal contamination in surface sediments from the Gulf of Venice, Italy. *Mar. Poll. Bulletin*, 12(12): 417-425.

FÖRSTNER, U. 1989. Contaminated sediments. In: BHATTACHARJI, S.; FRIEDAMN, G.M.; NEUGEBAUER, H.J. & SEILACHER, A. (Ed.). *Lecture Notes in Earth Science.* Springer-Verlarg, 157p.

GROOT, A.J.; SALOMONS, W. & ALLERSMA, E. 1976. *Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: Estuarine Cemistry.* BURTON, J.D. & LISS, P.S. (eds.). London, New York, Academic Press, p.131-157.

LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C. & FISZMAN, M. 1982. Níveis de metais pesados em sedimentos marinhos da Baía da Ribeira, Angra dos Reis. *Ciência e Cultura*, 34 (7), 921-924

KNOPPERS, B.A.; BARROSO, L.V.; RAMALHO, N.M.; DUARTE, C.A.; CARNEIRO, M.E.R.; SILVA, L.E.F.; KJERFVE, B. & KIRSTEIN, K.O. 1989. *Diagnóstico Ambiental do Sistema Lagunar de Piratininga e Itaipú, Niterói, RJ.* Boletim da Fundação Brasileira para a Concervação da Natureza, v. 24.

KOBLITZ, J.L., ANDREATA, J.V., TINOCO, C.M., MELLO, V.N. DE, MAYER, C.S., DAVID, S. 1998. Análise dos metais pesados, granulometria e matéria orgânica dos sedimentos recentes da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro. *Congresso Latino-Americano Sobre Ciências do Mar*, 7:50-52.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Society Am. Bull.*, 72:175-192.

VAZQUEZ, G.F.; SHARMA, K.; MAGALLANES, V.R. & MARMOLEJO, A.J. 1999. Heavy metals in a Coastal Lagoon of the Gulf of México. *Mar. Poll. Bull.*, 38(6): 479-485.

Tabela 1. Concentrações de metais pesados em alguns ambientes costeiros Estado do Rio de Janeiro (mínimo - maximo) (média+desvio padrão) (média).

Localização	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Fe (ppm)
Lagoa Rodrigo de Freitas[1]	5-215 123	15-475 230	5-100 47	10-152 82	7,5-32,5 23	1767,5-47202,5 37898
Lagoa Rodrigo de Freitas[2]	94	190,6	43	26,4	7,5	22,1%
Porto de Niterói (Baía de Guanabara)[3]	45-120 84	115-850 299	35-1450 241	75-230 116	30-110 63	18500-5500 26900
Enseada de Jurujuba (B.de Guanabara)[4]	5-123 61	15-337 158	5-213 51	10-223 89	15-79 48	1000-21250 12573
Baía da Ribeira Bay[5]	10.5 ± 2.3	14.0 ± 14.5	59.8 ± 38	17.8 ± 6.4	11.2 ± 6.7	-
Lagoa de Piratininga[6]	47	28	11	-	-	-
Lagoa de Itaipú[6]	24	44	19	-	-	-
Folhelho Padrão[7]	20	95	45	90	68	47000
Arenito Padrão[7]	7	16	10	35	2	9800

[1]Este estudo; [2]Koblitz *et al.*, (1997) [3]Baptista Neto *et al.* (*in press*); [4]Baptista Neto *et al.* (2000); [5]Lacerda *et al.* (1982).[6]Knoppers *et al.* (1989); [7]Turekian & Wedepohl (1961).

BIOGEOQUÍMICA DOS NUTRIENTES INORGÂNICOS DISSOLVIDOS (N, P E Si) NO CANAL DE MARÉ (IGARAPÉ DO IRINEMA GRANDE - PORTO DO ITAQUI) ILHA DE SÃO LUÍS (MA)

Gomes, L.O.[1] & Silva, J.R.[2]; Melo, O.T.[3]

[1]UFMA - Departamento de Química. São Luís-MA. ligiaogomes@ig.com.br; [2]UFMA – Depto. de Química. joselson@zipmail.com.br;
[3]UFMA - Departamento de Oceanografia e Limnologia. melo@ufma.br

ABSTRACT

The objective of this work was to study the dynamics of dissolved inorganic nutrients in the tidal creek (ig. Irinema Grande), fringed by mangroves, in São Marcos bay. The dynamics of the tide due to the high discharges is fundamental in the resuspension and transport of the porewater in that area. The amonium, nitrite, phosphate, silicate chlorophyll and pheophitine presented similar behavior during the tide cycle. The nitrate the inverse of the amonium and of the salinity. The growth of mangroves to present outwelling to estuarine and coast waters.

INTRODUÇÃO

Os manguezais, principalmente das regiões de macro-marés, são exportadores de macro-particulados, micro-particulados e de nutrientes inorgânicos dissolvidos (Lara & Dittmar 2001). O transporte de material dessa vegetação para a região costeira, dá-se indiretamente através dos sistemas estuarinos, ou diretamente dos canais de marés existentes no litoral do Maranhão. Diferentes fatores podem favorecer esse transporte do continente para as águas costeiras, dentre os quais: A amplitude de maré, a descarga fluvial e a precipitação pluviométrica. Segundo Lara e Dittmar (2001), os manguezais da região norte do Brasil podem exportar matéria orgânica em quantidades equivalentes aos rios existentes nessa região. A exportação de material dos manguezais para as regiões costeiras tem sido objeto de estudo em diferentes regiões do mundo e por vários autores (Ayukai *et al.* 1998; Wolanski 1992;). O estado do Maranhão, apesar de possuir a maior área de manguezais do Brasil, tem poucos trabalhos realizados sobre a exportação desses materiais. As altas amplitudes de marés (em torno de 7m) e os elevados índices de precipitação pluviométrica (média anual de 2.500mm), favorecem esse transporte. O objetivo desse trabalho foi avaliar as variações dos principais nutrientes inorgânicos dissolvidos (N, P e Si) durante vários ciclos de maré.

ÁREA DE ESTUDO

A área deste trabalho, localiza-se nas proximidades do Porto do Itaqui, e é constituída de um pequeno canal de maré chamado de Igarapé do Irinema Grande, com as coordenadas de 2°34'18" – 2°35'12" S e 44°20'48" – 44°22'00"W; possui 5km aproximadamente de extensão; 5,5m de profundidade máxima e 30m de largura (na foz), (Figura 1). Nas marés de quadratura e de sizígia, na baixa-mar, a lâmina d'água é de 30cm e a transparência da água é inferior a 10cm. Na maré de sizígia e na preamar a altura da coluna d'água chega a 5,5m e o manguezal é completamente inundado, enquanto que, na quadratura, esta altura chega apenas a 4,5m.

METODOLOGIA DE CAMPO E DE LABORATÓRIO

Foram realizadas 4(quatro) campanhas de campo, 2(duas) no período seco e 2(duas) no período chuvoso, e em cada período uma na maré de quadratura e outra na de sizígia. A coleta das amostras foi feita de hora em hora, a 30cm da superfície com auxílio de uma garrafa coletora tipo "van Dorn" ou com o frasco de polietileno. Em seguida, as amostras foram colocadas num isopor com gelo, até chegarem ao laboratório. Também em campo foram medidos os principais parâmetros físico-químicos, Salinidade, pH, Temperatura e Oxigênio dissolvido.

Em laboratório, as amostras foram filtradas em filtros de membranas de acetato de celulose, de 0,45µm de porosidade e 47mm Ø para a determinação dos nutrientes inorgânicos. Em seguida foram analisados por espectrofotometria do UV-VIS de acordo com Aminot et Chaussepied (1983), usando cubetas de 1 ou 5cm de caminho ótico.

RESULTADOS

Os íons amônio, nitrito, fosfato e silicato mostraram uma variação semelhante ao da salinidade durante o ciclo de maré tanto na quadratura quanto sizígia. Os valores mais elevados desses nutrientes coincidiram com aqueles mais elevados da salinidade. O nitrato apresentou variação inversa ao da salinidade e do amônio, indicando que os processos de consumo e desnitrificação podem ocorrer simultaneamente. Esses valores elevados de nutrientes dissolvidos (exceto o nitrato), e da salinidade, ocorreram no início da maré enchente quando a velocidade da corrente é máxima (~1,5m/s). Isto pode ser explicado pelo acúmulo de água intersticial rica em nutrientes na foz do canal de maré durante a vazante, a qual retorna na enchente seguinte (Figura 2).

A clorofila "a" apresentou valores variando 1 a 20µg/L durante o ciclo de quadratura e a feofitina "a" de 1,8 a 10µg/L. Os valores máximos (20 e 10µg/L) desses dois pigmentos foram observados também no início da maré enchente. Na maré de sizígia o comportamento desses pigmentes foram semelhantes, mas com uma faixa de variação menor em valores absolutos.

Neste último caso, confirma-se que a produção do fitoplâncton é maior na quadratura.

CONCLUSÕES

O manguezal do canal de maré – Igarapé do Irinema Grande apresentou elevados teores de carbono orgânico particulado e de sedimentos em suspensão, cujo comportamento está associado a diferentes fatores tais como: a precipitação pluviométrica, a amplitude e velocidade da corrente de maré, e a produção de material particulado pelo próprio manguezal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYUKAI T.; MILLER D.; WOLANSKI E. & SPAGNOL S. 1998. Fluxes of nutrients and dissolved and particulate organic matter in two mangrove creeks in Northeastern Australia. *Mangr. Salt Marsh.* 2, 223-230.

DITTMAR, T.; LARA, R.J. & KATTNER, G. 2001, River or mangrove? Tracing major organic sources in tropical Brazilian coastal waters. *Mar. Chem.* 73, 253-271

LE CORRE, P. 1983. Dosage du carbon organique particulaire. In: AMINOT, A & ChAUSSEPIED, M. (eds.). *Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin.* CNEXO, Brest – France.

WOLANSKI, E. 1992. Hydrodynamics of mangrove swamps and their coastal waters. *The ecology of mangrove and related ecosystems,* Mombasa (Kenya), p. 141-161.

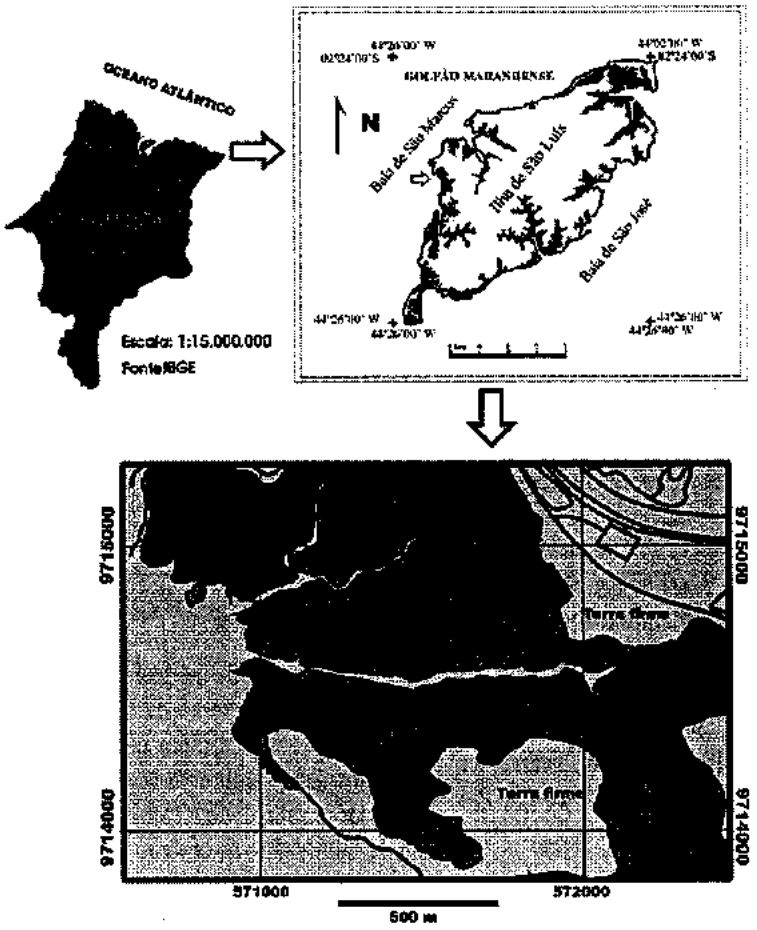


Figura 1. Mapa de localização do igarapé do Irinema Grande.

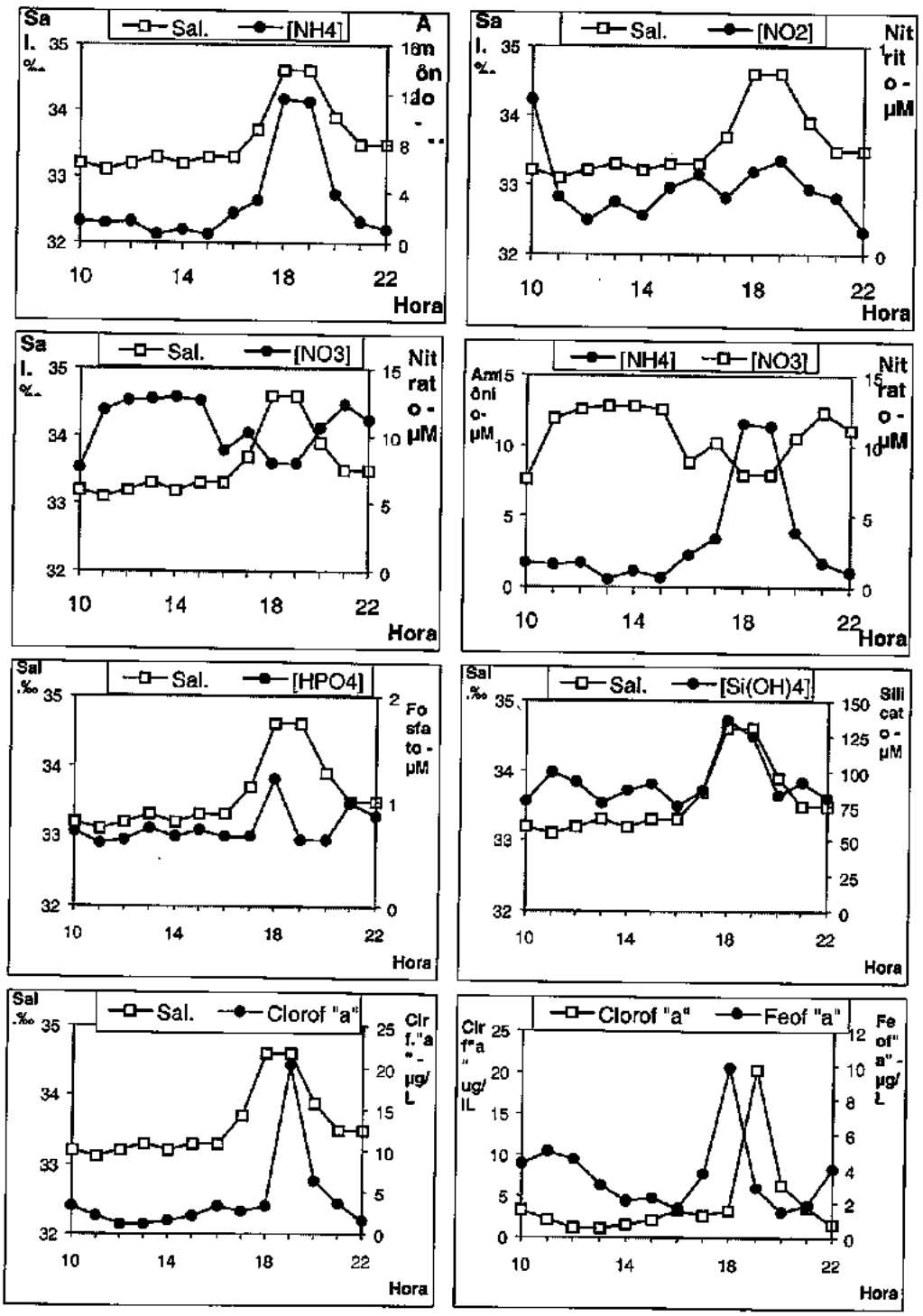


Figura 2. Variação dos nutrientes inorgânicos dissolvidos e da clorofila "a" com o ciclo de maré quadratura. A salinidade foi utilizada como um parâmetro consertivo. Igarapé do Irenema Grande (ilha de São Luís) em 27.11.2002.

MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DE MANGUES, CRUSTÁCEO (CARANGUEJO) E NO HOMEM (CABELO) EM TORNO DOS MANGUEZAIS DO NORDESTE DO PARÁ

Vilhena, M.P.S.P.[1]; Costa, M.L.[1,2]; Berrêdo, J.F.[1]; Brabo, E.S.[3]; Santos, E.O.[3]; Sá, G.C.[3]; Costa, A.M.[1]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GG/UFPA). helpprogene@bol.com.br;
[2]Pesquisador-Bolsista PQ/CNPq. mlc@ufpa.br; [3]Instituto Evandro Chagas-IEC

ABSTRACT

The investigation accomplished in the swamps of the area of Marapanim, shows that the average contents of mercury found in sediments of the swamp and of the Formação Barreiras, they are practically the same: 0,031 and 0,041µg.g-1 respectively. In the muscles of male crabs, this value was higher (0,037µg.g-1) that in the females (0,007µg.g-1). In relation to the human, the adults presented the highest values (3,17µg.g1). Those results are low if compared with other areas of the world and those recommended by OMS not having environmental impact.

INTRODUÇÃO

A região de Marapanim situa-se na costa nordeste do estado do Pará, cuja sede se encontra a 120 km de Belém. Sua faixa costeira apresenta grandes áreas de manguezais de onde são extraídos crustáceos (caranguejos) pela população local. Estes são utilizados para o próprio consumo e abastecimento de cidades vizinhas (Figura 1).

Este ecossistema, berçário de exuberante flora e fauna é muito sensível às mudanças naturais hidrodinâmicas dos ambientes marinhos e fluviais e ainda às ações antrópicas. Seus sedimentos têm capacidade de absorver metais pesados tanto na matéria orgânica como nos minerais de argila e sulfetados. Os metais pesados podem ser trazidos pela água de maré e dos rios, podendo ser absorvidos e adsorvidos nos sedimentos em suspensão (Harbison, 1986; Lacerda *et al.*, 1993; Vertacnik *et al.*, 1995). A absorção do mercúrio pelo homem pode ser feita através da alimentação ou pelo contato direto.

O presente trabalho é parte de uma pesquisa maior que visa a inter-relação entre sedimentos de mangue, crustáceos (caranguejo – *Ucides cordatus*) e no homem (cabelo) através do uso de metais pesados. Neste trabalho discutem-se apenas os primeiros dados de mercúrio. A região em estudo não apresenta qualquer evidência de ação antrópica capaz de introduzir metais pesados, e se apresenta como área piloto para estudo dos valores naturais dos sedimentos e seu grau de relação com o homem.

ASPECTOS GEOLÓGICOS

A região está representada principalmente por sedimentos lateritizados da Formação Barreiras e sedimentos recentes. A Formação Barreiras é constituída por siltitos, arenitos e conglomerados recobertos por latossolos. Depósitos aluvionares recentes, constituídos por cascalhos, areias e argilas inconsolidadas aparecem como faixa estreita, às vezes descontínuas, ao longo dos rios como o Marapanim, Mocajuba, Curuçá e o Caripi, e em todo o litoral, constituindo as praias e mangues. Solos Glei pouco húmico, areias quartzosas marinhas, areias quartzosas podzólicas e Solonchak sódico (Embrapa, 1997), também são comuns.

A região caracteriza-se morfologicamente por seus contornos recortados com ilhas, penínsulas e baías situadas nas desembocaduras de rios de pequeno percurso, mas de desembocaduras muito amplas, onde predominam as "rias". Observam-se também pequenas falésias, praias, mangues e restingas (Franzinelli, 1982).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas e analisadas 96 amostras, sendo 22 de sedimentos de mangue (2 poços com profundidade de 100cm cada, espaçados de 200m) (Figuras 2 e 3); 6 de sedimentos (solos) da Formação Barreiras; 20 músculos de caranguejos *Ucides cordatus* (machos e fêmeas) e 48 de cabelos de humanos (crianças de 1 a 12 anos; jovens de 13 a 17 anos e adultos acima de 20 anos).

As análises físico-químicas (salinidade, pH e Eh) dos sedimentos foram realizadas *in situ*, utilizando o método potenciométrico, e as identificações mineralógicas por DRX (amostra total, orientada, glicolada e aquecida) no Centro de Geociências da UFPA.

Os caranguejos coletados em 2 estações (Figura 1) foram submetidos às medições de comprimento total, largura da carapaça e o peso total úmido. Os diferentes tecidos do animal foram amostrados segundo o método de Al-Mohama *et al.* (2001).

As análises de mercúrio foram feitas por espectrofotômetro de absorção atômica por geração de vapor a frio (EAA-VF/G) no Instituto Evandro Chagas, segundo o método de Akagi & Nishimura (1990). Como material de referências foram utilizados IAEA-SL-1, IAEA-SL-085, DORM-2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sedimentos dos manguezais de Marapanim apresentam em geral textura síltico-argilosa com matéria orgânica e mineralogicamente são constituídos por caulinita, esmectita, quartzo, ilita, pirita, halita e feldspato (Figuras 2 e 3).

As análises físico-químicas (salinidade, pH, Eh) e concentração de matéria orgânica nos sedimentos dos manguezais aumentam com a profundidade (Figuras 2 e 3). Os teores médios da salinidade

(22,1‰), pH (6,37) e matéria orgânica (4,4%) são baixos se comparados com os dos manguezais de Bragança (salinidade de 71,69‰; pH 6,67 e matéria orgânica 11%) (Leal, 2001).

As concentrações de mercúrio na Formação Barreiras (área fonte) e em sedimentos de mangue apresentaram médias respectivamente de 0,041 e 0,031µg.g^{-1} praticamente iguais (Figura 4), indicando de fato que a Formação Barreiras pode ter sido a fonte de mercúrio para o mangue. Esses dados estão abaixo daqueles dos manguezais do sudeste do Brasil com média de 890µg.g^{-1} de mercúrio (Machado, 2001).

A média de mercúrio em músculo de caranguejo é de 0,037µg.g^{-1} em machos e 0,007µg.g^{-1} em fêmeas, ou seja, embora a concentração de mercúrio seja pequena, ela está 5 vezes mais concentrada nos machos (Figura 4). Estes estão abaixo daqueles encontrados em outras regiões do mundo (Tabela 1) e, felizmente bem abaixo daqueles recomendados como tolerância pela OMS que é de 0,5µg.g^{-1}.

Em termos de faixa etária, o conteúdo de mercúrio em adultos, jovens e crianças (3,17; 1,21 e 1,0 µg.g^{-1} respectivamente) (Figura 4), mesmo assim, esses valores estão bem abaixo do limite de tolerância biológica estabelecida pela OMS de 6,0µg.g^{-1} para pessoas expostas e 2,0µg.g^{-1} para não expostas a ambiente impactado com mercúrio.

CONCLUSÃO

Os dados obtidos mostram que as concentrações de mercúrio nos sedimentos dos manguezais, nos caranguejos bem como em cabelos de humano da região de Marapanim estão abaixo dos limites recomendados pela OMS, indicando que a região não está impactada por este metal, e que os valores determinados devem ser de origem natural. Portando os valores medidos retratam aqueles dos sedimentos e da dieta alimentar.

Fato interessante também é que os teores totais de mercúrio estão concentrados apenas nos caranguejos machos, que são aqueles utilizados na dieta alimentar humana. Os dados preliminares disponíveis, e admitindo que os caranguejos sejam uma das principais fontes de mercúrio em humanos e que o metal é acumulativo já que seus teores aumentam com a faixa etária.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq através do projeto SelenMerAs (Processo: 476874/2001-7), pelo apoio financeiro. Ao Instituto Evandro Chagas (IEC) e o Museu Emilio Goeldi (MPEG) pela cessão dos laboratórios de análises químicas, e ao Fabrício Fabrini Siqueira Barbosa pelo apoio nas preparações das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-MOHANA, S.Y.n & SUBRAHMANYAM, M.N.V. 2001. Flux of heavy metal accumulation in various organs of the intertidal marine blue crab, *Portunus pelagicus* (L.) from the Kuwait coast after the Gulf War. *Environm. Internat.*, 27. 321-326.

EMBRAPA. 1997. *Levantamento de Reconhecimento de Alta Intensidade dos Solos da Folha de Marapanim, Estado do Pará.* (ISSN 0100-8102) outubro.

FRANZINELLI, E. 1982. Contribuição à geologia da Costa do Estado do Pará, entre as Baías de Curuçá e Maiau. *Simpósio do Quartenário do Brasil.* 4. Atas. Rio de Janeiro, 305-325.

HARBISON, P. 1986. Mangrove muds a sink and a source for trace metals. *Mar. Poll. Bull.*, 17, 246-250.

LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; TANIZAKI, K.F.; OVALLEL, A.R.C.; REZENDE, C.E. 1993. The biogeochestry and trace metals distribution of mangrove rhizosfer. *Biotropica*, 25:252-257.

LEAL, H.F. 2001. *Estudo Geoquímico e Biogeoquímico do sedimento, água intersticial e plantas (Avicennia germminans) no manguezal de Bragança-Ajuruleua, NE do Pará.* Belém, UFPA/Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Dissertação de mestrado.

MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.G. & LACERDA, L.D. 2001. Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environm. Poll.*.

TUROCZY, N.J.; MITCHELL, B.D.; LEVINGS, A.H. & RAJENDRAM, V.S. 2001. Cadmium, copper, mercury, and zinc concentration in tissues of the King Crab (*Pseudocarcinus gigas*) from southeast Australian waters. *Environm. Int.*, 27 327-334.

VERTANIK, A.; PROHIC, E.; KOZAR, S. & JURACIC, M. 1995. Behaviou of some trace elements in alluvial sediments, Zagreb water-wel fiel area, Croatia. *Water Rese.*, 29, 237-246.

WORLD Health Organization. 1990. *Methylmercury - Environmental Health Criteria* 101. Geneva.

Tabela 1. Concentração média de mercúrio (µg.g^{-1}) em diferentes espécies de caranguejos em outras regiões do mundo.

Espécie	Localização	Tecido	Hg	Referência
Can. Irroratus	Nova York	Carne	0,19	
Can magister	Costa Oregon	Músculo	0,108	Caldwell e Buhhler
		Hepatopâncreas	0,098	(1983)
Can. Pagurus	Islândia-São Miguel	Brânquias	0,22	Anderson e Depledge (1997)
Port. Pelagicus	NE Mediterrâneo	Músculo	0,132	Balkas *et al.* (1992)
P. gigas	Austrália	Músculo	0,30	Turoczy *et al* (2000)
T. tridentalus	Japão	Hepatopâncreas	0,14	Kannan *et al* (1995)
		Hepatopâncreas	0,16	

Fonte: Turoczy, N.J. *et al.* (2001)

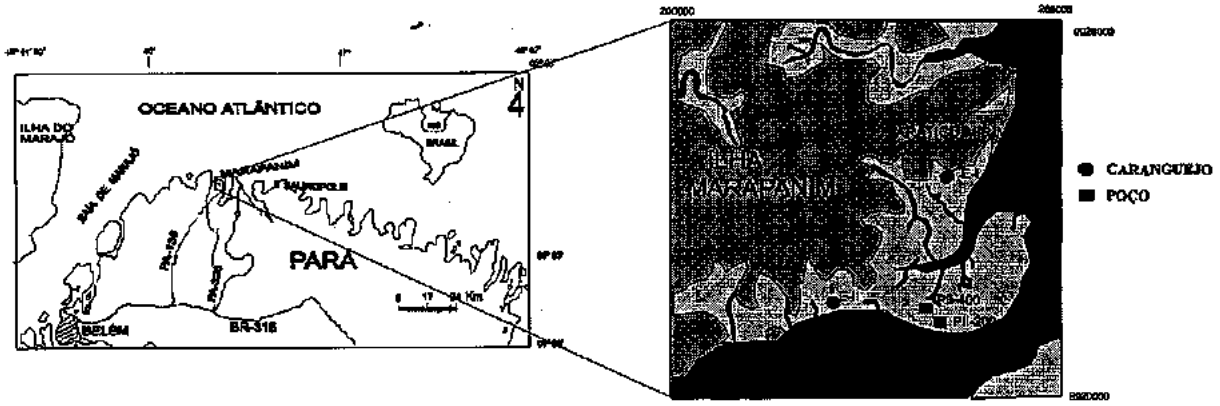


Figura 1. Mapa de localização e amostragem.

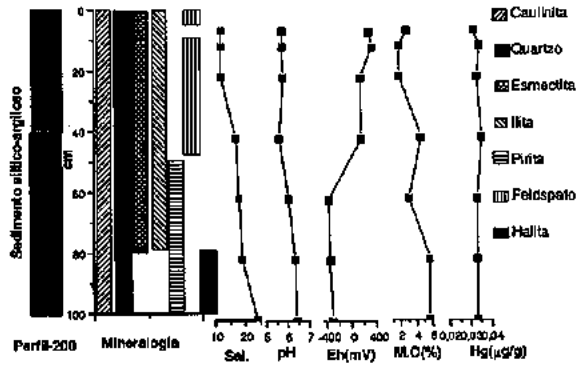


Figura 2. Composição mineral, parâmetros físico-químicos e análises químicas do PII-200.

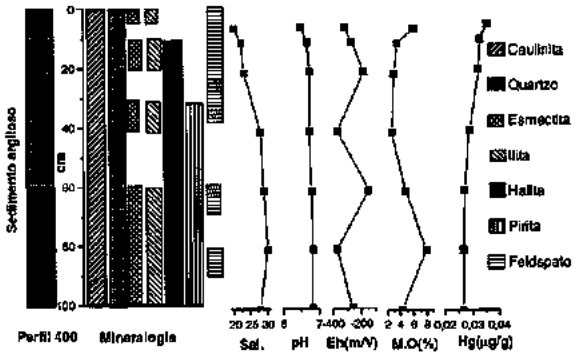


Figura 3. Composição mineral, parâmetros físico-químicos e análises químicas do PII-400.

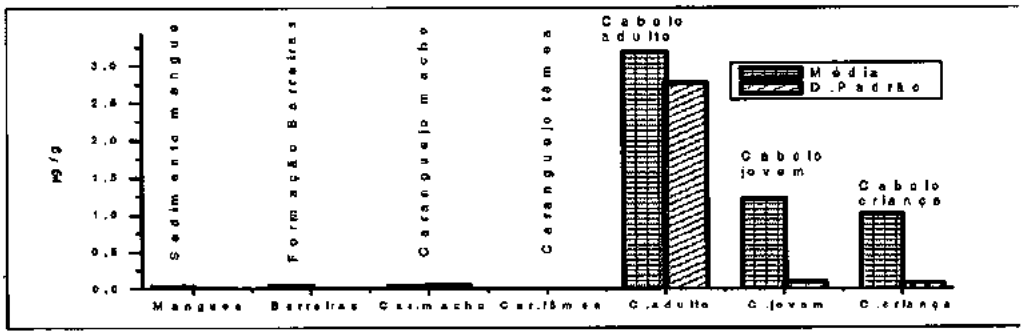


Figura 4. Concentração média de Hg em sedimento, caranguejo e cabelo humano da área estudada.

PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA DOS SOLOS DE MANGUEZAIS EM SÃO CAETANO DE ODIVELAS-PARÁ[1]

Souza, A.F.[2]; Amaral, I.G.[3]; Alves, R.F.T.[2]; Baía, P.P.S.[4]; Senna, C.[3] & Fernandes, M.E.B.[5]

[1] Projeto Biogeografia, uso e conservação dos recursos florísticos dos manguezais da costa norte brasileira/ Núcleo de Estudos Costeiros - NEC/UFPA/MPEG.
[2]Bolsista de Iniciação Científica (MPEG/CCTE). albafs@bol.com.br; raica.alves@bol.com.br; [3]Pesquisadora (MPEG/CCTE). ideme@museu-goeldi.br, csenna@museu-goeldi.br; [4]Estagiária (CCTE/MPEG). patibaia@zipmail.com.br ;
[5]Universidade Federal do Pará, Campus Bragança (UFPA).mebf@ufpa.br

ABSTRACT

In the coast of Pará State the occurrence of mangroves is prevailing and they extend for significant distances along the rivers that flow into the coast and a better understanding of the pedologic conditions of those environments is very important for the generation of more complete scientific data about mangroves of that area. In this research the following variables were analyzed: pH, Eh and salinity, and the amount of N, P and K in mangroves soils of the Municipal District of São Caetano of Odivelas-Pará-Brazil. The pH in the soil profiles analyzed under field conditions and in the dry state it varied in the zone of strongly acid to practically neutral and extremely acid to moderately acid, respectively. The potential redox (Eh) indicated reduction conditions. The increment of the salinity, of phosphorus and of potassium, in depth, it seems to have as main cause the flood state those soils are submitted daily. The level of nitrogen stayed low in all the profiles.

INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas costeiros, de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característicos de regiões tropicais e subtropicais, ocorrem em áreas que sofrem influência da água salgada por efeito das marés, onde as correntes favorecem a deposição de sedimentos de material fino em mistura com detritos orgânicos (Silva *et al.*, 1993). A compreensão dos processos responsáveis pelo comportamento químico e demais características físico-químicas é importante como etapa inicial para o entendimento da distribuição e dinâmica destes ecossistemas (Berrêdo *et al.*, 1997).

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no litoral nordeste do estado do Pará, município de São Caetano de Odivelas, situado entre as coordenadas geográficas: 00°32'30"S e 00°52'30"S e 47°28'45" e 47°45'00"WGr, em uma área de mangue, ao longo da desembocadura do rio Mojuim (baía do Mojuim).

Foram avaliadas as variáveis: pH (água e KCl), Eh, salinidade e os elementos N, P e K, em 3 perfis (P2, P4 e P5) de GLEISSOLOS (Embrapa, 1999), coletados sob vegetação de mangue, ao longo da desembocadura do rio Mojuim (baía do Mojuim). As amostras foram obtidas a uma profundidade aproximada de 3m, com o auxílio de um "trado de lama" de 1m de extensão, acoplado com mais duas extensões de 1m, cada uma. Após a coleta, o material foi revestido com papel alumínio, acondicionado em calhas microonduladas de fibra de vidro e levado ao laboratório, onde foram feitas as análises de pH, Eh e da salinidade (amostra úmida, sob condições de campo), às profundidades de 0-2cm, 2-5cm e as demais de 10 em 10 cm. Em amostras secas, destorroadas e peneiradas (em malhas de 2mm), procedeu-se a determinação dos elementos N, P e K, e do pH (água e KCl), conforme metodologia descrita em Embrapa (1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos deste estudo são constituídos de sedimentos não consolidados recentes, gleizados, formados por material mineral muito fino (silte, argila, areia muito fina) e detritos orgânicos, pertencentes ao Holoceno. Não apresentam estrutura desenvolvida, devido às constantes inundações que sofrem e as condições impróprias de salinização.

O pH na amostra úmida (condições de campo), variou entre 4,9 a 7,2, enquadrando-se na faixa de fortemente ácidos a praticamente neutro, diminuindo a acidez em com a profundidade em todos os perfis, com uma pequena oscilação nos perfis P4 e P5 este fato pode estar relacionado a maior quantidade de matéria orgânica em decomposição nas camadas superficiais.

O pH em H_2O e KCl (na amostra seca ao ar -TFSA) dos solos analisados variou de 2,9 a 5,8 e de 2,9 a 5,6 respectivamente, estando na faixa de solos extremamente ácidos a moderadamente ácidos, dentro do intervalo obtido por Mascarenhas & Gama (1999). O perfil P5 apresentou maior variação do pH em profundidade, em relação aos perfis P2 e P4 mantendo sempre valores muito baixo de pH, a acidez dos solos de mangue pode estar relacionado à decomposição microbial da liteira e a hidrólise do tanino das plantas de mangue que liberam ácidos orgânicos (Leal, 2001).

Os solos dos perfis analisados apresentaram valores de Eh na faixa de +200 a -363.6 mV, refletindo condições de redução (Patrick Junior & Mahapatra, 1968).

A salinidade da água intersticial nos perfis estudados, variou de 8 a 46%, com incremento em profundidade. Esse fato, pode estar

associado ao regime pluviométrico e fluvial elevados por ocasião da coleta (fevereiro), fazendo com que o sedimento superficial fique sujeito à lixiviação, diminuindo sua salinidade.

Os solos dos perfis analisados apresentaram baixas concentrações de N, a perda pode estar ocorrendo por volatilização; segundo Teixeira e Cardoso (1991), isso pode estar relacionado a inundação do solo, pois os períodos de seca e inundação do solo promovem a nitrificação e a desnitrificação, onde a NH_4^+ é oxidada a nitrato e este reduzido a formas gasosas.

Apesar da grande variação dos teores de P, observa-se um aumento em profundidade nos perfis P2 e P4 e um decréscimo no P5, apresentando valores relativamente altos desse elemento. Segundo Busetti (2000), vários autores constataram que a inundação causa concentração de fósforo, pois em solos inundados, há um aumento na disponibilidade das frações fosfato de ferro, devido à redução microbiológica do Fe^{+3} para Fe^{+2}.

Nos teores de K^+ nos perfis P2 e P4 aumentam em profundidade, seguido de grande oscilação nas camadas mais profundas. O perfil P5 apresentou menor variação dos teores de K^+ em profundidade, com um decréscimo apartir de 60 cm. Em Amaral (1998), também foram encontrados menores valores nas camadas superficiais dos solos de mangue, devido o K^+ ser um elemento relativamente móvel. Segundo Busetti (2000), a inundação pode deslocar consideráveis quantidades de K^+ dos sítios de troca para a solução do solo, tornando-os mais suscetíveis à lixiviação.

CONCLUSÕES

- Os solos dos perfis analisados não apresentaram estrutura desenvolvida, visto a permanência não só das águas de inundação, como também das condições impróprias de salinização nas condições locais para sua estruturação;
- índice pH nos perfis de solo analisados sob condições de campo (solo inundado) variou na faixa de fortemente ácido a praticamente neutro, enquanto no estado seco variou de extremamente ácido a moderadamente ácido;
- potencial redox (Eh) nos solos variou na faixa +200 a +400mV indicando condições de redução;
- incremento da salinidade e de fósforo, em profundidade, nos solos estudados parecem ter como causa principal o estado de inundação que são submetidos diariamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, I.G. 1998. *Caracterização dos solos de uma topossequência na Ilha de Mataendeua-PA.* Belém, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, 87p. Dissertação de mestrado.

BERRÊDO, J.F.; SALES, M.E.; PROST,M.T.R.C.; MENDES, A.C. & SENA, C.S. 1997. Hidroquímica do estuário do rio Marapanim, nordeste do Estado do Pará-Brasil. *Workshop do Programa Institucional de Estudos Costeiros.* Programas & Resumos. Salinópolis:25-27.

BUSETTI, E.P.C. 2000. Composição química de espécies vegetais em sistema várzea-estuário-mangue, Igarapé Anani, (Icoaraci,Belém-Pará). Belém, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará. Tese de mestrado.

EMBRAPA. 1997. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. *Manual de métodos de análise de solo.* Rio de Janeiro, n.p.

LEAL, H.F. 2001. Estudo geoquímico e biogeoquímico do sedimento, água intersticial e Avicennia germinans no manguezal de Bragança-Ajuruteua, NE do Pará. Belém, Universidade Federal do Pará. Dissertação de mestrado.

LEMOS, R.C & SANTOS, R.D. 1996. *Manual de descrição e coleta de solo no campo.* 3.ed. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 83p.

LOPES, A.S. 1937. Manual de Fertilidade do solo. São Paulo: ANDA/POTAFOS, 1989. p99-108. OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. & LEAL, J.R. 1993. Processos redox em glei húmico do Estado do Rio de Janeiro: I. Variações eletroquímicas. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 17(1):17-22.

MASCARENHAS, R.E.B. & GAMA, J.R.N.F. 1999. Extensão e características das áreas de mangue do litoral paraense. Belém: EMBRAPA Amazônia Oriental. 20 p. (EMBRAPA Amazônia Oriental).

PATRICK JUNIOR, W.H. & MAHAPATRA, I.C. 1968. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils. *Adv., New York*, 20:323-359.

SILVA, J.M.L.; OLIVEIRA JUNIOR, R.C. & RODRIGUES, T.E. 1993. Levantamento de reconhecimento de alta intensidade dos solos da Folha Salinópolis. *Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, 24. Resumos. Goiânia, SBCS: 3v.

TEIXEIRA, M.F.N. & CARDOSO, A. 1991. *Modificações das características químicas de solos inundados.* Belém, FCAP, 38p.

Perfil 2	Prof. (cm)	Horizonte	N%	P	K+	PH (H20)	PH (KCl)
	0 - 12	Ag	0,06	26,85	19,98	5,6	4,7
	12 30	Cg1	0,04	29,83	19,98	5,8	5,2
	30 - 50	Cg2	0,05	66,62	23,98	5,4	5,1
	50 - 70	Cg3	0,04	61,65	31,98	4,2	4,0
	70 - 82	Cg4	0,04	41,76	15,99	3,3	3,1
	82 - 99	Cg5	0,04	57,67	7,99	3,1	2,9
	99 - 118	Cg6	0,05	50,71	11,99	3,0	2,9
2	118 - 135	Cg7	0,05	57,67	23,98	3,3	3,1
	135 - 152	Cg8	0,05	47,73	19,98	3,2	3,1
	152 - 166	Cg9	0,05	53,69	35,97	3,6	3,5
	166 - 198	Cg10	0,05	62,64	35,97	3,9	3,8
	198 - 218	Cg11	0,05	72,59	39,97	5,4	5,4
	218 - 262	Cg12	0,05	61,65	31,98	5,5	5,5
	262 - 300	Cg13	0,05	58,67	19,98	3,1	5,1
Perfil 4							
	0 - 15	Ag	0,05	22,33	16,51	5,3	5,2
	15 - 36	Cg1	0,04	24,27	40,78	5,6	5,5
	36 - 50	Cg2	0,05	19,42	36,71	5,6	5,6
	50 - 70	Cg3	0,05	36,89	20,39	5,6	5,5
	70 -94	Cg4	0,05	37,87	24,47	5,2	5,1
	94 - 112	Cg5	0,03	31,07	24,47	5,2	5,1
4	112 - 132	Cg6	0,05	22,33	20,39	3,8	3,9
	132 - 152	Cg7	0,05	31,07	20,39	3,3	3,5
	152 - 172	Cg8	0,04	34,95	20,39	3,2	3,4
	172 - 192	Cg9	0,05	46,60	24,47	3,4	3,6
	192 - 212	Cg10	0,05	40,78	28,55	3,4	3,6
	212 - 230	Cg11	0,05	41,75	20,39	3,4	3,6
Perfil 5							
	0 - 14	Ag	0,05	36,89	12,24	3,2	3,6
	14 - 30	Cg1	0,05	31,07	12,24	3,0	3,4
	30 - 46	Cg2	0,05	41,75	32,63	3,0	3,3
	46 - 62	Cg3	0,04	40,78	12,24	3,2	3,4
5	62 - 92	Cg4	0,41	33,01	8,16	3,1	3,3
	92 - 118	Cg5	0,05	29,13	4,08	2,8	3,1
	118 - 142	Cg6	0,05	20,39	4,08	3,2	3,4
	142 - 170	Cg7	0,05	30,10	4,08	3,2	3,5

PIRITIZAÇÃO DOS METAIS-TRAÇO NO SEDIMENTO DO MANGUEZAL DA ENSEADA DAS GARÇAS, BAÍA DE SEPETIBA (RJ)

Andrade, R.C.B.[1]; Boaventura, G.[2]; Harriz, V.[1]; Rodovalho, L.[1] & Patchineelam, S.R.[1]

[1]Departamento de Geoquimica (UFF). Niterói-RJ; [2]Departamento de Geoquímica (UnB). Brasília-DF

ABSTRACT

The pyritization of trace metals in different anoxic environments of mangrove sediments was investigated. Results indicate that the degree of trace metal pyritization (DTMP) of all measured trace metals except Zn, increased with increasing degree of pyritization (DOP) irrespective of the type of sedimentary environment involved. Higher levels of pyritization of Fe and metals were observed in mud flats and lower levels in supra-tidal sedimentary environment (apicum).

INTRODUÇÃO

A enseada das Garças localiza-se na parte leste da baía de Sepetiba um compartimento ambiental tipo laguna mista mixoeuhalina (salinidade 18-40%), de alto grau de confinamento e restrição ambiental. Com base em critérios geomorfológicos e geobotânicos, este ambiente foi dividido em Planície de Maré Superior (Apicum) e Inferior (manguezal e Sub-fácies Spartina ou planície de lama), onde a planície de maré Inferior corresponde à área compreendida entre os níveis de maré alta e baixa (Dias-Brito, 1981).

O Apicum se apresenta quase completamente sem cobertura vegetal, ocorrendo campos isolados de *Salicornia gaudichiana*. Contudo, um grande número de caranguejos (*Uca sp.*) é responsável por intenso bioturbação dos sedimentos. O manguezal sucede a Sub-fácies Spartina, ocorrendo as espécies *Rhizophora mangle L. Avicennia schaueruana Staff. et Leechman*. As árvores cobrem densamente essa área, e sua altura diminui gradativamente em direção à planície de maré superior (Dias-Brito, 1981). A planície de lama forma um

cordão na barra de maré, e indica um processo de sedimentação ativo, resultado de uma retomada na sedimentação, em área anteriormente submetida a processos erosivos e cobertos por *Spartina alterniflora Loisel* (Dias-Brito, 1981) .

Por estas distintas características, torna-se bastante interessante o estudo comparativo da piritização e associação de metais-traço neste ecossistema costeiro.

O mineral diagenético pirita é um importante depósito para metais, e o sulfeto de ferro mais estável termodinamicamente, ao longo do processo de dissolução e precipitação de minerais autigênicos. Durante a diagenese recente os metais se associam a pirita pela coprecipitação, substituição isomórfica do Fe, adsorção ou formação de solução sólida (Morse, 1995).

Este estudo investiga os níveis de piritização de Mn, Zn, Ni e Co na coluna sedimentar das fácies sedimentares da enseada das Garças.

MATERIAS E MÉTODOS

Coletou-se um testemunho com comprimento médio de 20 centímetros em cada facies sedimentar da Enseada das Garças. Estes testemunhos foram fatiados. As subamostras foram liofilizadas e peneiradas em malha de 63 µm, submetidas a extração seqüencial e seletiva e analisadas segundo Huerta-Diaz & Morse (1990).

A DOP foi obtida pelo cálculo proposto por (Huerta-Diaz & Morse, 1990) :

DOP (%) = Fe-Pirita/ (Fe-Reativo + Fe-Pirita) e

DTMP (%) = Metal-Pirita/ (Metal-Reativo + Metal-Pirita)

Como uma segunda ferramenta, utilizou-se o programa statistica para criar o Box-Plot dos níveis de DOP e DTMP e visualizar possíveis diferenças estatísticas entre os três ambientes estudados.

RESULTADOS

Através do Box-Plot observou-se diferentes níveis de piritização de metais existentes nas três fácies sedimentares da Enseada das Garças. O Apicum (P21), manguezal (P22) e a planície de lama (P23) foram agrupados em três ambientes (Figura 1).

Os ambientes possuíram a ordem crescente dos níveis de DOP e DTMP igual a Apicum < manguezal < planície de lama. Exibiram uma variação diferenciada ao longo da coluna sedimentar, onde o Apicum apresentou uma DOP e DTMP baixa e pouco variável, o manguezal exibiu elevados valores de DOP e DTMP, crescentes com a profundidade enquanto a planície de lama exibiu valores elevados desde o topo sedimentar. A DTMP do Zn foi baixa nos três tipos de ambientes (Figuras 2, 3 e 4). No apicum a DOP, DTMP-Mn, DTMP-Zn, DTMP-Ni e DTMP-Co variaram de 0,6 – 36,0% ; 0,2 – 18,0%; 0,03 – 2,7%; 2,3 – 27,3% e 4,3 – 16,6%, respectivamente. No manguezal a DOP, DTMP-Mn, DTMP-Zn, DTMP-Ni e DTMP-Co variaram de 4,1 – 61,6%; 0,7 – 16,6% ; 0,0 – 2,7 %; 46,3 – 57,5 % e 21,1 – 34,6 %, respectivamente. Na planície de maré a DOP, DTMP-Mn, DTMP-Zn, DTMP-Ni e DTMP-Co variaram de 37,0 – 64,8%; 3,2 – 61,7%; 0,4 – 1,6%; 59,7 – 78,9% e 35,5 – 59,4%, respectivamente. Os maiores níveis de piritização de Fe e metais foram encontrados na planície de lama e os menores no Apicum.

DISCUSSÃO

Nas três fácies sedimentares pode-se observar a formação de pirita e paralela associação com metais. A Enseada das Garças possui distintas tendências de DOP e DTMP no sedimento local, onde haveria uma ativa transferência de Fe e metais reativos para a fração pirita. O gradiente de aumento da DOP no sentido da Planície de Lama é um dos indicadores da existência dos distintos ambientes sedimentares neste ecossistema costeiro.

O Apicum é uma região sem vegetação com sedimento arenoso, e caracterizado por ser um ambiente sedimentar bastante oxidado, limitando assim a formação e acumulação de FeS_2. O processo de formação de pirita é bastante restrito neste tipo de ambiente onde há baixo nível de ΣH_2S, conseqüência da maior advecção do oxigênio (Morse, 1995). O grande tempo de exposição aérea do sedimento influencia a DOP, e cria um sedimento pouco propício aos minerais sulfídricos. Neste setor há o predomino de frações geoquímicas oxidadas, nas quais os metais estariam em sua maioria associados.

O manguezal possui uma DOP crescente com o aumento da profundidade sedimentar, indicativo de um ambiente propício para formação e acumulação de Pirita. Esta tendência de crescimento da DOP corrobora com a literatura científica, onde o sedimento marinho apresenta o processo de piritização, com aumento da concentração de FeS_2 ao longo da coluna sedimentar. A extensão com que o Fe é piritizado é bastante variável em função do tipo de ambiente (Huerta-Diaz & Morse, 1992). Andrade (1998) estudou o processo de piritização na costa do Amapá-Brasil, em manguezais cobertos por *Rhizophora* e *Avicennia*, e na plataforma continental. Houve um ativo processo de piritização do Fe, com aumento da concentração deste na pirita com a profundidade, contudo também variável em função do ambiente considerado.

A DOP na planície de lama, pouco variável e bastante elevada desde o topo sedimentar, parece ser diretamente influenciada pelo constante aporte de matéria orgânica. Próximos ao setor de amostragem existem dois esgotos domésticos, provenientes da comunidade local. Na ausência de matéria orgânica metabolizável não existe formação de pirita (Berner, 1970). Este fator limitante é definido como toda Matéria Orgânica que pode ser metabolizada pelas bactérias sulfato-redutoras.

O gradiente crescente da DTMP-Mn no sentido da planície de lama demonstraria o nível de sulfidação do sedimento (Huerta-Diaz e Morse, 1990). O fato do Mn não ser piritizado nos mesmos níveis que o Fe sugere um diferenciado comportamento geoquímico para estes dois metais, dentro do processo de ciclagem redox e neoformação de minerais nas três fácies sedimentares.

A DTMP do Ni e Co exibiu também um gradiente de crescimento, onde se observou valores mínimos no Apicum e máximos na planície de lama, o que indicaria também as diferenças nas condições geoquímicas existentes entre as fácies sedimentares. A DTMP do Zn exibiu os menores níveis de associação com pirita, uma vez que este metal é classificado como íon metálico Classe B (Cd, Pb e Zn) e formador de fortes complexos solúveis com bisulfeto, polisulfetos e ligantes que possuam o "S" reduzido (Huerta-Diaz & Morse, 1992).

A partir das importantes tendências exibidas faz-se necessário um criterioso estudo cinético de formação e interação com metais para melhor compreensão dos comportamentos geoquímicos sugeridos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R.C.B. 1998. Distribuição de Metais-Traço Associados à Pirita em Sedimentos da Costa do Amapá. Niterói, UFF/ Instituto de Química, 94p. Dissertação de mestrado.

DIAZ-BRITO, M. 1981 Aspectos Ecológicos, Geomorfológicos e geobentônicos da Planície de Maré de Guaratiba-RJ. *Simpósio do Quaternário no Brasil*, 4. Rio de Janeiro, São Paulo, SBG:153-174.

HUERTA-DIAZ, M.D. & MORSE, J.W. 1992. Pyritization of Trace Metals in Anoxic Marine Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:2681-2702,

HUERTA-DIAZ, M.D. & MORSE, J.W. 1990. A Quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite. Mar. Chem., 29:119-144,

MORSE, J.W. 1995. Dynamics of Trace Metal Interactions with Authigenic Sulphide Minerals in Anoxic Sediments.In: *Dynamics of Trace Metal in Anoxic Sediments*. Texas Ann Arbor Press, Inc, p.188-199.

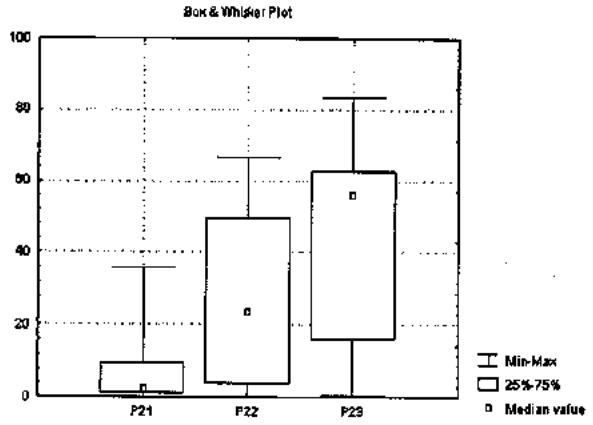


Figura 1. Box Plot da DOP e DTMP nas tres fácies.

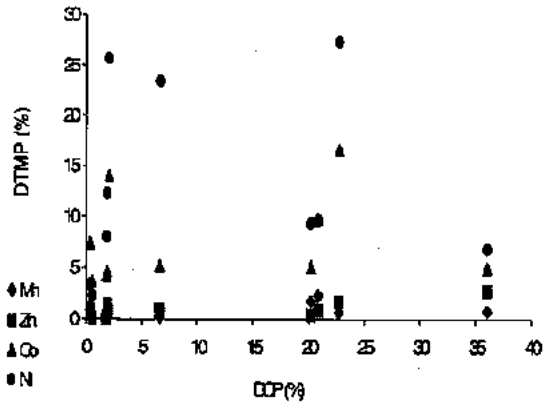


Figura 2. DTMPvsDOP no Apicum.

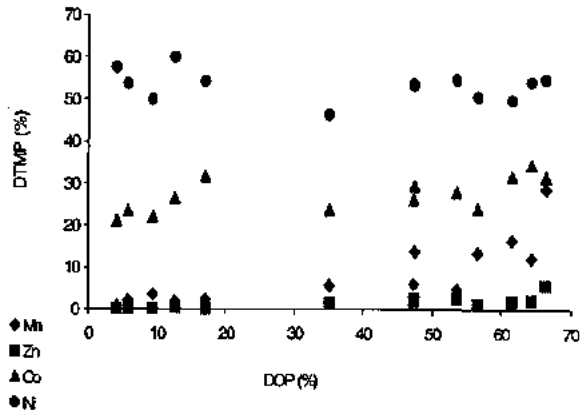


Figura 3. DTMPvsDOP no Manguezal.

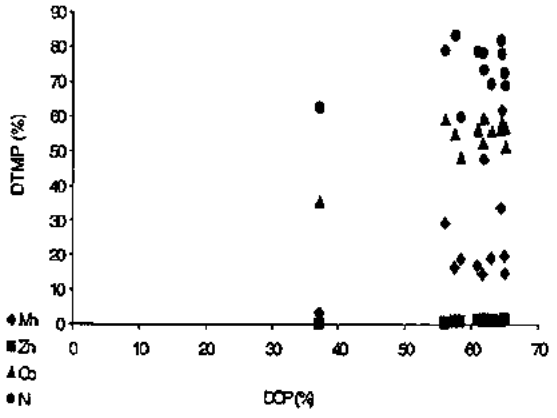


Figura 4. DTMPvsDOP na Planicie de Lama.

VARIAÇÕES ESPAÇO-TEMPORAIS DA GEOQUÍMICA NA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO NO MANGUEZAL DE ITACURUÇÁ-BAÍA DE SEPETIBA (RJ)

Metzger, E.[1]; Jézéquel, D.[1]; Sarazin, G.[1]; Abrão, J.J.[2] & Patchineelam, S.R.[2]

[1]Laboratoire de Géochimie dês Eaux, Université Paris; [2]Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ

ABSTRACT

Using DET and DGT techniques, high resolution measurements of trace metal concentrations in the pore waters of mangrove sediments of upper 12 cm of Itacuruça (RJ) were conducted. The results of trace metal distributions at each site of the sampling during high and low tides indicated significant variations which are very superior to the analytical errors. This spatial variation of the chemical species in the interstitial waters of the mangrove sediments are probably resulted due to the hydrostatic level changes induced by the tides and the diagenetic reactions.

INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas dinâmicos localizados na interface continente-oceano. A alta atividade microbiana característica deste ambiente torna o sedimento anaeróbico. A química das águas intersticiais nestes sedimentos está influenciada por elementos redox sensíveis. Como o ambiente está localizado na zona costeira, o regime das marés tem papel importante na determinação da composição química destas águas. Este estudo tem como objetivo investigar a composição química durante os regimes de maré no manguezal próximo à cidade Itacuruçá, sul do estado do Rio de Janeiro.

MATERIAL E MÉTODOS

Dois testemunhos de sedimento foram retirados durante maré vazante e maré enchente em dois pontos selecionados no manguezal próximo da cidade Itacuruçá. Em cada um dos pontos, coletas de água foram realizadas mediante seringas com filtração imediata em filtros de 0,45µm assim como medições do pH in situ.

I. **Coletas das águas insterticiais:**

(a) Técnicas aspiração-filtração mediante "velas" porosas: a água intersticial do sedimento foi retirada mediante sistemas do tipo "velas" porosas Rhizon. Os dispositivos são introduzidos perpendicularmente ao testemunho através de orifícios formados verticalmente no tubo a cada 2 cm. A aspiração se realiza quase simultaneamente pelo conjunto das seringas. As amostras são analisadas imediatamente após a coleta.

(b) Coleta por peeper gel DET – DGT: a coleta de alta resolução (1 a 2 mm) da água intersticial é realizada mediante peepers do tipo gel. Duas técnicas foram utilizadas: (1) Técnica DET (Diffusive Equilibration in Thin-film): é uma metodologia de amostragem bem adaptada as águas intersticiais dos sedimentos superficiais (Davison et al., 1991). O principio, similar àquele utilizado nos deslizadores ou peepers clássicos, consiste em deixar equilibrar uma delgada camada de gel (agarose) com a água intersticial por difusão dos solutos através de uma membrana porosa. O gel é logo cortado, e cada fatia de gel é reequilibrada num pequeno volume da solução para ser analisada pelos métodos clássicos.

O modelo de peeper DET utilizado comporta 75 diminutas cavidades de 25 µl cada uma ao longo de 15 cm. Após alcançar o equilíbrio, cada fragmento de gel correspondendo a uma micro-cavidade e é colocado num tubo que contem 4 ml de água acidificada a pH=2. As concentrações dos compostos dissolvidos se reequilibram no volume total. As análises foram realizadas por ICP-AES.

(2) Técnica DGT: a técnica DGT (Diffusion Gradients in Thin-film) consiste no controle da difusão dos compostos dissolvidos na solução exterior através de uma camada de gel (Davison e Zhang, 1994). Utilizamos como camada fixadora uma resina trocadora de íons do tipo Chelex-100 inicialmente na forma sódio. Ela representa um reservatório para os metais de transição que tem uma grande afinidade por essa resina.

Essa técnica permite alcançar níveis de detecção compatíveis com a dosagem dos elementos traços no ambiente. Relativo aos DET, o limite de detecção é de 10-12 mol L^{-1} para certos elementos como o cádmio.

Apos um tempo de implantação de cerca de 24 horas, o gel é cortado em pequenos fragmentos de 2 a 5 mm de espessura e dispersado em 0,5 ml de acido nítrico 1M com a finalidade de liberar os compostos fixados sobre a resina. Depois, essa solução é dosada (Fe, Mn, Cd) por espectrometria de absorção atômica.

Na prática, as amostras de gel de DGT são fixadas através da montagem DET; isso tem como vantagem minimizar a influência da heterogeneidade espacial e também do sedimento e de levar os parâmetros de funcionamento dos DGT (coeficiente de difusão e camada de difusão) aos limites dos dados obtidos a partir dos DET. No total, 6 montagens mistas foram utilizadas ou seja quase 650 amostras foram coletadas com esses dispositivos.

II. Amostras de água intersticial dos testemunhos.

As águas intersticiais foram preparadas depois de coletadas, para análises de colorimetria segundo protocolos adaptados aos parâmetros seguintes: alcalinidade, sulfeto H_2S (retenção com $ZnCl_2$ e gelatina), sulfato (turbidimetria de um gel de sulfato de bário), amônia e ortofosfatos (após eliminação do gás H_2S em meio ácido), ferro dissolvido. Foram analisados cloretos e sulfato, cátions maiores e traços.

As medições do pH e do oxigênio dissolvido nos testemunhos foram realizadas com os minieletrodos (tipo Clark).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geralmente, tanto no P3 quanto no P5, a intensidade dos fenômenos observados é maior durante maré vazante que durante maré cheia, para o conjunto dos parâmetros medidos, com a exceção do cádmio.

As concentrações de manganês (DET) são mais elevadas na água sobrenadante: 7 a 9 µM em maré vazante contra algo como 1 µM em maré cheia. Isso poderia ser resultado da diluição proveniente da entrada da maré.

Na água intersticial (DET e velas) as concentrações são igualmente superiores durante maré vazante para a maioria dos compostos: Fe^{2+}, Mn^{2+}, H_2S, PO_4, NH^{4+}, alcalinidade (Figura 1). Os perfis demonstram que os gradientes de concentrações aumentam na direção da superfície do sedimento.

Observa-se, em particular no ponto P3, o desaparecimento quase total dos sulfetos solúveis na maré cheia. A montante, no P5, a comparação dos perfis de sulfetos indica uma nítida diminuição desses durante preamar. Trata-se ou de uma diluição pela água da baía que não contem sulfeto dissolvido ou de uma reoxidação parcial do sulfeto em enxofre simples ou em sulfato, processo que se deve à intrusão da água do mar que contem oxigênio dissolvido.

Os dados fornecidos pelos DGT corroboram essas informações quando indicam o grau de reatividade do sedimento. Dessa maneira, constata-se que os fluxos de enriquecimento do DGT são mais importantes na jusante e na maré alta para Fe e Mn. Isso traduz uma taxa de reação mais elevada para esses dois elementos. Para o cádmio, a tendência inversa se observa em P3 especialmente na parte que corresponde ao sobrenadante; isso corresponderia a aportes do Cd vindo da baía (não há diferença significativa em P5 entre as marés).

As variações do pH passando ao IES são complexas, descendo no perfil, nota-se primeiro uma forte diminuição do pH até um mínimo (4,8 no P5) ao redor de 7 a 8 mm de profundidade seguido por um aumento e uma estabilização dos valores (mais ou menos a 20 mm de profundidade), quer dizer a um nível inferior à água sobrenadante.

As diminuições do pH no ISS são mais fortes na preamar que na maré alta: no P3, Delta pH= 1 contra 0,8 e no P5, Delta pH = 2,3 contra 1,7-1,8. Isso prova igualmente uma intensificação dos processos diagenéticos a jusante no sedimento superficial.

A concentração do oxigênio dissolvido decresce rapidamente na interface água-sedimento, indicando profundidades de penetração de O_2 compreendidas entre 0,5 e 2mm, o que indica consumo significativo de oxigênio. No entanto, não há uma tendência clara em relação à maré em P3, enquanto que em P5 a profundidade de penetração de O_2 é menor durante a maré alta do que na maré baixa.

CONCLUSÕES

Os sedimentos do manguezal estudado são altamente redutores. Uma clara distinção foi observada entre sedimentos de manguezais interiores e aqueles próximos ao mar. A influência das marés sobre a composição química das águas intersticiais foi detectada, observando-se que o Mn dissolve mais rapidamente durante a maré vazante quando comparada à maré enchente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DAVISON, W.; GRIME, G.M.; MORGAN, J.A.W. & CLARKE, K. 1991 Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimeter resolution. *Nature*, 352: 323-325.

DAVISON, W. & ZHANG, H. 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367:546-548.

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SANTOS: INFLUÊNCIA HIDRODINÂMICA, ANTRÓPICA E SAZONAL

Rolim, D.R.[1]; Siqueira, G.W.[2] & Braga, E.S.[2]

[1]Instituto de Geociências (USP). São Paulo-SP. dandanilo@ig.com.br; [2]Instituto Oceanográfico (USP). edsbraga@usp.br

ABSTRACT

This study took a place at Santos Bay and showed, based on the sediment distribution and values of the content of organic matter and carbonate in oceanographic stations with a difference in the hydrodynamic and anthropogenic influences in this coastal system. Temporal variation is evidenced by comparison of three points observed in 2000 and 2002, in winter and autumn period respectively and point out the seasonal and anthropogenic action in the sediment of the system.

INTRODUÇÃO

Este estudo foi realizado na baía de Santos, a qual recebe aporte continental proveniente dos canais de São Vicente e Santos, sendo que, neste último localiza-se o maior porto da América do Sul. Esta área, reconhecidamente afetada por efluentes industriais e domésticos (Braga *et al.*, 2000; CETESB, 1978; CETESB,1983; Tommasi, 1979), tem sido considerada crítica em termos de poluição (água, ar e solo), apresentando séria destruição de manguezais e agravos à saúde humana, devido ao importante pólo industrial localizado na região.

Segundo Fúlfaro & Ponçano (1976), o modelo geral de sedimentação no sistema indica que seus sedimentos provêm de aportes fluviais, de erosão local e da plataforma externa. Estes últimos podem incluir tanto sedimentos derivados da erosão da plataforma continental adjacente, como aqueles carregados pelas correntes paralelas à costa, inclusive os transportados ao longo da costa, a partir dos rios adjacentes.

O aporte continental de material particulado está presente em todo o sistema e encontra-se refletido no material em suspensão no corpo hídrico. A deposição natural deste material ao longo do sistema, adicionada do aporte por dragagem, esgotos, lixão e emissário submarino atingem a Baía de Santos. A hidrodinâmica local e a variação temporal promovem modificações nas características e composição dos sedimentos superficiais da Baía, de forma mais acentuada em alguns pontos e em alguns períodos do ano.

Aguiar (2002), mostra que a hidrodinâmica na região em estudo influencia a distribuição de material em suspensão no sistema e apresenta variação sazonal (inverno-verão) e de maré astronômica (sizígia e quadratura). O estudo dos parâmetros sedimentológicos constitui importante ferramenta na caracterização e descrição de ambientes deposicionais e também, na avaliação de impacto, sobretudo quando associado a outros parâmetros ambientais. A granulometria fornece dados complementares para a interpretação dos resultados da geoquímica e mineralogia (Neto *et al.*, 1999).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de sedimentos foram coletadas em 3 pontos, em Julho de 2000 e 7 pontos, em Abril de 2002 (Figura 1). Utilizou-se um pegador tipo Van Veen e as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados sendo em seguida congeladas (-20°C) até o momento da análise em São Paulo. Foram utilizados dois tipos de embarcação para coleta: O N/Oc Prof. W. Besnard e o Bq Velliger ambos do Instituto Oceanográfico da USP.

As determinações granulométricas foram feitas por peneiramento e pipetagem seguindo as recomendações de Suguio (1973); a determinação da matéria orgânica (M.O.), foi realizada por ataque com peróxido de hidrogênio a quente (10 gramas de sedimento seco foram tratados com 40 mL de peróxido de hidrogênio (30%), a 80°C) seguindo as recomendações de Jackson, 1962. A dosagem de carbonato foi por ataque ácido (HCl-10%), todas as análises foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da USP.

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As informações granulométricas (Tabela 1) observadas nos 6 pontos da Baía de Santos em 2002, mostram uma maior fração de areia muito fina (>50%), exceto na estação 1 onde as frações de silte e argila foram mais representativas (>30% cada uma). De um modo geral, as frações areia grossa e muito grossa não atingiram 1,5% na maioria das estações. As estações 3 e 4, localizadas na porção mais oeste da Baía apresentaram uma proporção maior de areia fina (<7%). Em relação ao teor de carbonato e M.O. encontrados, observou-se que os maiores teores de carbonato estão associados aos maiores valores de M.O. e também da participação das frações silte e argila. Nas estações 1, 5 e 7, localizadas no extremo leste, no centro e sobre o emissário submarino de esgotos, respectivamente, foram observadas as maiores porcentagens de carbonato (>10%) e M.O. (320%). Valores altos de M.O. nas estações 5 e 7 são explicados pela contribuição do aporte de material orgânico via Emissário Submarino de Esgoto. Entretanto, os teores de silte e argila associado à M.O. e carbonato na estação 1 deve receber contribuição natural somada, possivelmente, de deposições antrópicas pouco conhecidas.

Através dos valores obtidos por Siqueira (em preparação), referentes ao ano 2000, e correspondendo às estações 4, 5 e 6 de 2002 (Figura

2), podemos notar uma variação temporal na distribuição granulométrica, que dentre outros fatores, pode estar associada à hidrodinâmica da Baía, a qual afeta a deposição sedimentar. As observações feitas no ano 2000 ocorreram no período de inverno, considerado seco nesta região, de forma que os aportes terrestres são menores. A distribuição granulométrica observada nos mesmos pontos, no ano 2002, no início do outono revelam uma maior deposição de areia muito fina nas estações 4 e 6 e um aumento acentuado nas frações silte e argila na estação 5, o que pode revelar o aumento da deposição dos sedimentos mais finos neste período mais chuvoso e do incremento no aporte de material particulado via emissário submarino. No período de inverno, a hidrodinâmica mais acentuada e a menor contribuição de aportes terrestres podem estar sendo refletidos na menor proporção de areia muito fina, silte e argila que se destacam no período final de verão-início de outono, observado em 2002.

A influência da hidrodinâmica e da sazonalidade na distribuição granulométrica de sedimentos superficiais pode ser observada em sistemas costeiros e baías contribuindo às avaliações de impacto ambiental quando associada a outros parâmetros físico-químicos e biológicos e mesmo, geológicos. Naturalmente, outros processos podem estar influindo nesta variação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, V.M.C. 2002. *Estudo da Dinâmica do Fósforo no Sistema Estuarino de Santos/São Vicente em seu Trajeto em Direção à Baía de Santos.* São Paulo, USP/Instituto Oceanográfico, 166p. Dissertação de mestrado.

BRAGA, E.S.; BONETTI, C.V.D.H.; BURONE, L. & BONETTI FILHO, J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System – Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, 40(2):165-173.

CETESB. 1978. *Poluição das Águas no Estuário e Baía de Santos, I.* 71p.

CETESB. 1983. *Estudo dos Manguezais da Baixada Santista.* São Paulo, CETESB, 52p.

FÚLFARO, V.J. & PONÇANO, W.L. 1976. Sedimentação Atual do Estuário e Baía de Santos: Um Modelo Geológico Aplicado a Projetos de Expansão da Zona Portuária. *Congresso da Associação Brasileira de Geologia de Engenharia.* Anais. Rio de Janeiro, 67-90.

JACKSON, M.L. 1962. *Soil chemical analysis.* Englewood Cliffs, Prentice Hall, 198p.

NETO, J.U.A.B.; SMITH, B.J. & MCALLISTER, J.J. 1999. Concentrações de Metais Pesados em Sedimentos de Escoamento superficial Urbano: Implicações Quanto à Qualidade Ambiental em Niterói / RJ-BR. Na. Acad. Bras. Ciênc., 71 (4-11): 981-995.

SUGUIO, K. 1973. *Introdução à sedimentologia.* SP, Blucher/Editora da USP, 312p.

TOMMASI, L.R. 1979. *Considerações Ecológicas Sobre o Sistema Estuarino de Santos, Estado de São Paulo.* São Paulo, USP, IO, 489p. Tese de Livre-Docência.

Tabela 1. Análise granulométrica dos sedimentos coletados na Baía de Santos nos anos de 2000 e 2002.

2002	ESTAÇÕES						
WENTHWORT	1	2	3	4	5	6	7
Areia mt grossa	0,00	0,01	0,02	0,01	0,39	0,52	----
Areia grossa	0,03	0,73	0,04	0,13	1,48	0,30	----
Areia média	0,80	0,10	1,90	0,28	0,94	0,14	----
Areia fina	0,34	0,58	6,10	6,84	2,49	1,36	----
Areia mt fina	21,84	93,14	89,16	88,34	55,61	92,33	----
Silte	39,71	5,10	2,08	3,88	36,92	5,00	----
Argila	37,29	0,34	0,71	0,51	2,17	0,36	----
Total	100,01	100,00	100,01	99,99	100,00	100,01	----
Teor Carbonato	16,25%	2,53%	2,22%	3,89%	12,09%	4,00%	----
Teor M.O.	22,60%	4,60%	2,40%	2,00%	20,00%	1,20%	23,80%
2000							
				4	5	6	7
Areia mt grossa				0,00	0,00	0,00	0,62
Areia grossa				0,00	0,00	0,00	1,56
Areia média				0,25	0,12	0,29	2,29
Areia fina				36,34	37,82	36,88	27,13
Areia mt fina				56,84	55,89	56,29	40,89
Silte + argila				6,56	6,16	6,53	27,51
Total				99,99	99,99	99,99	100,00

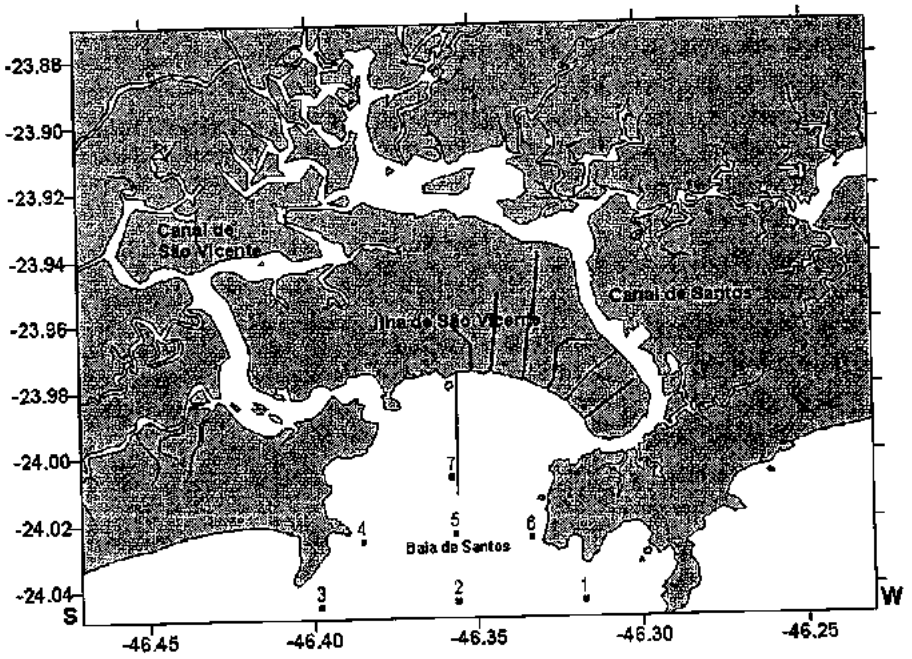


Figura 1. Localização das Estações de Coleta, Baía de Santos-SP.

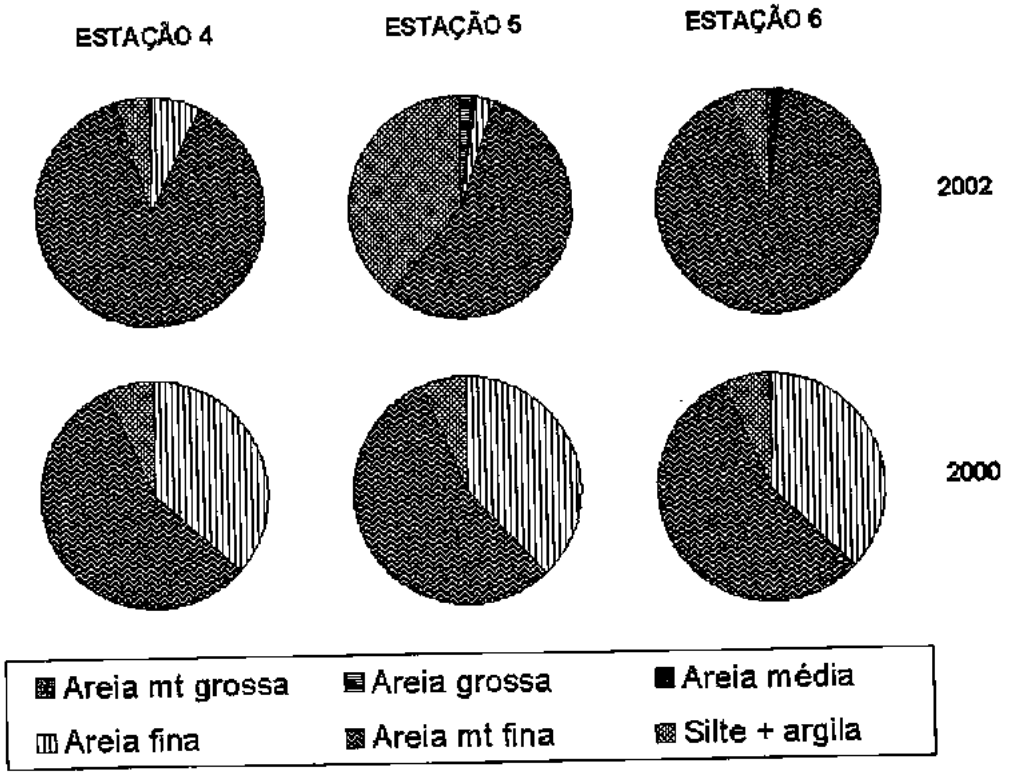


Figura 2. Comparação da granulometria dos sedimentos da Baía de Santos observada nos anos 2000 e 2002.

O "ARROMBAMENTO", PELO CHORUME, DOS SUBSTRATOS SEDIMENTARES NA BASE DO LIXÃO DE CANABRAVA, SALVADOR – BA

Barbosa, R.M.[1]; Ribeiro, L.P.[1]; MELFI, A.J.[2]; Montes, C.R.[2]; Otero, O.M.[1] & Santos, C.C.[3]

[1]Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente (UFBA). posgema@ufba.br; [2]Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL/ESALQ); [3]Estudante de Graduação em Geologia (PIBIC-UFBA)

ABSTRACT

The deposition of the waste in the Lixão de Canabrava, Salvador - Bahia, for more than 30 years and without the adjusted techniques, provoked different types of reactions in the materials located at the base, by the action of the chorume. This base, composed of sediments of the Barreiras Formation, has undergone physicist-chemistry transformations by the mobilization of chemical elements, mainly the Iron and Silicon, in different depths, causing transformations that resemble the processes of laterization and podzolization, in the same profile of alteration, with the development of one silcrete in the lower level.

INTRODUÇÃO

O depósito de resíduos urbanos de Canabrava mostra características próprias, influenciadas por gestões irregulares, com aplicação descontinuada de técnica de tratamento dos resíduos e de seus subprodutos. Os dados obtidos em trabalhos de Barbosa *et al.* (2001), mostram que os teores em elementos químicos inorgânicos, encontrados no chorume, aumentam com o tempo. Esta mudança tem uma contribuição provavelmente influenciada pela decomposição progressiva do material de empréstimo utilizado no embasamento, manejo e cobertura dos resíduos. Essas observações foram também constatadas em trincheiras, abertas recentemente na Planta B, parte mais antiga do Lixão, onde se pode constatar o "arrombamento" provocado pelo chorume na base dos resíduos, atravessando os sedimentos da Formação Barreiras, modificando-os na composição química e promovendo mudanças na estrutura física no perfil de alteração.

METODOLOGIA

Tomando-se como referência os resultados obtidos por Barbosa *et al.* (2001), foram abertas duas trincheiras na Planta B, a mais velha, de Canabrava, recebendo resíduos por mais de 30 anos, de forma que se pudesse observar o contato entre os resíduos e sua base de sustentação, os sedimentos da Formação Barreiras. Descrições e medidas de campo foram feitas e 54 amostras foram coletadas para análises físicas e químicas.

RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÕES

As observações de campo mostram, com destaque visual, os sedimentos da Formação Barreiras sendo atravessado pelo chorume, originado nos resíduos sobrejacentes, modificando sua cor e sua textura. As cores avermelhadas dão lugar às amareladas que passam para o cinza, cada vez mais escuro, quanto mais próxima estiver a zona de contato com os resíduos. As amareladas, no sentido descendente, são transformadas em esbranquiçadas e mais friáveis, seguindo-se a uma zona de cor variegada, com visíveis "escorrimento" de material ferruginoso orientados na vertical.

Os dados de laboratórios, Raios-X e MEV, mostram que o material avermelhado, contendo preferencialmente quartzo, caulinita e hematita, passa para um material amarelado com goethita, caulinita e pouco quartzo, evoluindo para um material cinza com caulinita, pouca goethita e raro quartzo. O material amarelado, em direção ao fundo do perfil, passa para um material friável, esbranquiçado, com muito quartzo e caulinita. Os resultados químicos mostram um enriquecimento relativo de Alumínio e empobrecimento em Silício, na zona de contato dos sedimentos da Formação Barreiras com os resíduos – característica provavelmente de um processo laterítico. Enquanto que em direção ao fundo, ocorre uma diminuição dos teores de Alumínio e Ferro e um aumento nos teores de Sílica, aproximando-se de um processo de podzolização. O teor de Sílica aumenta até formar um nível de silcrete.

Os resultados obtidos se aproximam daqueles encontrados por Barbosa *et al.* (2001), quando os resultados de Raios-X mostravam o desaparecimento progressivo do pico de quartzo na medida em que o material de empréstimo, utilizado na cobertura dos resíduos, era modificado pelo chorume. O processo assemelhado ao da laterização, na zona de contato da base dos resíduos com os sedimentos, pode ser explicado pela idade dos resíduos (Barbosa *et al.*, 1999), originando chorume com pH mais elevado, entre 8,0 e 8,5, permitindo a mobilização da sílica e a concentração relativa em Alumínio. Entretanto, a atuação de valores mais elevados de pH só tem influência até pouco mais que um metro da base dos resíduos. Mas, por outro lado, o ambiente anaeróbico e rico em matéria orgânica, principalmente em ácidos fúlvicos, permite a transformação dos compostos de ferro e sua migração para zonas mais distantes (Barbosa & Otero, 1999), além da desestruturação das argilas, assemelhando-se a uma podzolização.

CONCLUSÕES

O chorume do depósito de Lixo de Canabrava modificou a composição química e a estrutura física dos sedimentos subjacentes aos resíduos, mobilizando elementos químicos, como o ferro, e enriquecendo relativamente em outros, como o alumínio, mostrando um grande potencial em atravessar os sedimentos posicionados na base dos resíduos.

Os resultados obtidos servem de alerta para os Aterros Sanitários que têm como base material argiloso compactado, devido às possibilidades de seu "arrombamento" e contaminações de aqüíferos subjacentes ou adjacentes ao depósito. Assim, a utilização de manta de proteção na base, tipo Geomembrana de PVC flexível ou de PEHD, é recomendável na construção de Aterros Sanitários.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), com a participação do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL/ESALQ). Piracicaba-SP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, R.M.; BACAICOA, L.C.; OTERO, O.M.E; ALMEIDA NETO, T.C.; SANTOS, C.C. & CRUZ, C.S. 2001. A Mobilização Geoquímica do Ferro e Metais Pesados, pelo Chorume, no Lixão de Canabrava, Salvador - Ba. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 8. Curitiba, SBG: CD-Rom.

BARBOSA, R.M. & OTERO, O.M.E 1999. Caracterização da Pluma de Poluição Originada Pelo Depósito de Lixo Urbano. *Geochim. Brasiliensis.*, 13(1):52-65.

BARBOSA, R.M.; OTERO, O.M.E; ARGOLO, J.L.; QUEIROZ, A.F.S.; SANTOS, V.C.S. & OLIVEIRA, O.M.C. 1999. O Chorume dos Depósitos de Lixo: composição, evolução, diluição, extensão, processos, poluição e atenuação. *Tecbahia/Ceped/Seplantec*, 14 (1):110-125.

IX Congresso Brasileiro de Geoquímica

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção VII
Litogeoquímica e Química Mineral

GEOQUÍMICA DE BERILO DOS PEGMATITOS IPÊ, FERREIRINHA, JONAS LIMA E ESCONDIDO, GOVERNADOR VALADARES (MG)

Carvalho, D.T.[1]; Gandini, A.L.[1]; Fernandes, M.L.S.[2]; Bello, R.M.S.[3]; Marciano, V.R.P.R.O.[2]; Costa, M.[4] & Souza, L.A.C.[5]

[1]Depto. de Geologia (UFOP-MG).daniela@degeo.ufop.Br; gandini@degeo.ufop.br; [2]Instituto de Geociências (UFMG). lourdes@dedalus.igc.ufmg.br; museumin@pbh.gov.br;[3,3]Instituto de Geociências (USP). rosabell@usp.br; [4]Depto. de Química (UFOP-MG). magela@iceb.ufop.br; [5]Escola de Belas Artes (UFMG). luiz-souza@ufmg.br

ABSTRACT

The Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima and Escondido Pegmatites are situated in the Governador Valadares Pegmatitic District, Minas Gerais State, Brazil, and belongs to the Marilac Pegmatitic Field, hosted in the Rio Doce Group. This work shows the physicochemical and optical characteristics of 14 beryl samples from these pegmatites. The beryl type evolution from tetrahedrycal (T) to transition (NT), and normal (N) was obtained from c_o/a_o ratio determined from X-ray diffraction. FTIR data permited the characterization of the fluid components, as CO_2, CH_4 and H_2O types I and II. The mass loss variation (H_2O and CO_2 ± alkaline elements) from 0,5 to 3,0%, showed by the TGA/DTA analysis, was indicated by three or two distinct ranges. The density (2,66 as 2,72) and the refractive index data (n_o from 1,574 to 1,585 and n_e from 1,580 to 1,591) was given by physical tests. The beryl crystals contain a great number of two, three or multiphase fluid inclusions, primary, pseudosecondary and/or secondary in origin, with aqueous or aqueous carbonic solutions. The last ones show different CO_2 contents depending on the sample localization. The data represent a geochemical evolution from the less (Ipê/Ferreirinha) to the more differentiated (Jonas Lima/Escondido) alkaline elements and CO_2 enriched pegmatite bodies.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho são apresentadas as propriedades físicas e as características químicas de cristais de berilo de quatro corpos pegmatíticos situados a nordeste da cidade de Governador Valadares (MG), porção leste da Folha de Marilac (SE-23-Z-B-VI) (Pinto *et al.*, 2002), dando continuidade aos estudos em desenvolvimento na região (Marciano, 1985; Achtschin, 1996; Gandini, 1999; Correia Neves, 1986; Bello *et al.*, 2001 & Gandini *et al.*, 2001, entre outros). Novas amostras foram coletadas, tendo sido selecionados para análises 10 cristais de água-marinha, 2 de morganita e 2 de goshenita dos pegmatitos Ipê (7925040N - 805100E), Ferreirinha (7926757N - 807456E), Jonas Lima (7926371N - 806370E) e Escondido (7929905N - 809365E). Esses pegmatitos pertencem ao Campo Pegmatítico de Marilac da Província Pegmatítica Oriental do Brasil (Paiva, 1946). Localizam-se na porção oriental da Faixa Araçuaí e encontram-se encaixados nos micaxistos da Formação São Tomé, Grupo Rio Doce, atribuído ao Proterozóico Médio a Superior (Pinto *et al.* 2002). Constituem corpos tabulares concordantes com as encaixantes complexamente deformadas e metamorfisadas em fácies anfibolito (Pinto *et. al.*, 2002). Idades Rb/Sr ± 497 ± 13 Ma, relativas ao Ciclo Brasiliano, foram obtidas em muscovitas do Pegmatito Ferreirinha (Marciano, 1985).

A estruturação desses corpos varia do tipo zonado simples (Ipê/Ferreirinha) ao complexo (Jonas Lima/Escondido). São constituídos essencialmente por feldspato, por vezes, pertítico, quartzo, (hialino, fumé, róseo e leitoso), muscovita, albita, às vezes, cleavelandita. Os acessórios mais comuns são: biotita, granada, ferrocolumbita-tantalita, turmalina (preta, verde e, mais raramente, azulada) e berilo (industrial, água-marinha, morganita e goshenita) (Marciano, 1985; Correia Neves *et al.*, 1986; Achtschin *et al.*, 1996; Gandini, 1999).

MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises dos cristais selecionados foram realizadas por meio de cinco métodos distintos. Os parâmetros de cela unitária foram calculados a partir de dados gerados pelos difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó em uma mistura de berilo com 10% de NaCl, em um difratômetro *Shimadzu*, modelo XRD6000, equipado com tubo de Co e filtro de Fe, disponível no DEQUI/ICEB/UFOP. A densidade relativa foi obtida por meio de uma balança analítica eletrônica, da marca *Sartorius Ag. Göttingen*, modelo LP6205, com precisão de 0,0001g, pertencente ao CPMTC/IGC/UFMG. Para a determinação dos índices de refração, foi utilizado um refratômetro para sólidos *Rayner*, pertencente ao laboratório de Gemologia do DEGEO/EM/UFOP. As análises de FTIR foram realizadas no CECOR/EBA/UFMG, em um espectrômetro da marca *Bomem/Hartmann & Braun*, modelo MB 100C23, com detector MCT, utilizando-se de uma célula de diamante, modelo SPG 466. Para as análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD), utilizou-se, o equipamento SDT 2960, *Simultaneous* DTA – TGA, marca TA *Instruments*, com taxa de aquecimento de 10°C/min, num intervalo de 20°C a 1.400°C, com fluxo de ar especial (80%N_2 e 20%O_2), pertencente ao DEQUI/ICEB/UFOP. Os estudos petrográficos e o mapeamento das inclusões fluidas foram realizados em microscópio petrográfico binocular Leitz Wetzlar, com ocular de 10x e objetivas de 3,5x, 10x e 32x/UT-50, no DEGEO/EM/UFOP e no IGc/USP.

PROPRIEDADES FÍSICAS E CRISTALOQUÍMICA

Os cristais amostrados possuem, no entanto, comprimentos variando de 2,5cm a 15cm e espessuras de 1,5cm a 12cm, sendo 8 de hábito prismático hexagonal com terminação em pinacóide.

Dos cristais de água-marinha provenientes das quatro lavras, 9 possuem colorações que variam do verde-azulado ao azul e 1, da lavra do Ferreirinha, exibe coloração amarelada, levemente esverdeada. Os 2 cristais de morganita, provenientes das lavras do Jonas Lima e Escondido, apresentam coloração rósea e as 2 goshenitas, da lavra do Escondido, são incolores e, por vezes, parcialmente leitosas. Vale ressaltar a existência de uma amostra de berilo zonada, do Pegmatito Escondido, sendo incolor no núcleo e rósea nas bordas.

De acordo com Cerný & Hawthorne (1976), as propriedades físicas do berilo variam em função de seu quimismo, havendo uma correlação positiva entre o teor de álcalis na estrutura do mineral e os valores de densidade, índice de refração (n_ω e n_ε) e birrefrigência.

A análise das densidades relativa de todas as amostras de berilo forneceu valores compreendidos entre 2,66 (cristais de coloração azulada dos quatro pegmatitos) e 2,72 (cristais de coloração rósea do Jonas Lima e do Escondido).

No caso dos índices de refração, para todos os cristais estudados, o n_ω variou entre 1,574 e 1,591, enquanto que o n_ε entre 1,572 e 1,580. Os maiores valores de n_ω (1,589 e 1,591) são referentes aos cristais de morganita do Jonas Lima e do Escondido, enquanto que o maior valor de n_ε (1,580) refere-se à amostra de coloração azul mais forte, proveniente do Pegmatito Ipê. As birrefrigências são menores (≅0,006) para os cristais de água-marinha e maiores (≅0,009) para os cristais de morganita do Escondido.

Os dados obtidos até o presente, juntamente com os teores de álcalis de cristais de berilo dos mesmos pegmatitos, determinados por Gandini (1999), mostram, de modo geral, muitas relações concordantes com as discutidas por Cerný & Hawthorne (1976), uma vez que foi observado um aumento nos teores de álcalis dos cristais da lavra do Ipê para aqueles de Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, acompanhado por um acréscimo nas densidades, nos índices de refração nw e nas birrefrigências.

A partir dos dados de FTIR e de DRX, de acordo com Aurisichio *et al.* (1994), foi feita uma correlação das bandas situadas próximo a 1.200cm^{-1}, referentes a ligação Si-O-Si, e a 810cm^{-1}, referentes à Be-O, com as razões c_o/a_o, o que permitiu caraterizar os politipos das amostras de berilo. Observou-se que 3 cristais do Ipê, 1 do Ferreirinha, 1 do Jonas Lima e 2 do Escondido, de coloração esverdeada a azulada, representam berilos tipo N (normal); 2 cristais do Ferreirinha e 1 do Jonas Lima, de coloração azulada, representam berilos tipo N-T (de transição); 1 cristal róseo do Jonas Lima e 3 de coloração rósea e incolor, do Escondido representam berilos tipo T (tetraédricos), com substituições no sítio tetraédrico do Be por Li e/ou, mais raramente, por Si.

Foram identificados por análises de ATG e ATD 3 intervalos de perda de massa para amostras dos pegmatitos Jonas Lima e Escondido, representados por curvas endotérmicas. A primeira ocorre até, aproximadamente, 220°C, variando de 0,5 a 1,5%, referindo-se ao início da desidratação dos berilos pela perda parcial de H_2O. A segunda (0,5 a 0,8%) ocorre em temperaturas entre 230 e 650°C, estando relacionada à maior perda de CO_2 e/ou álcalis e menor perda de H_2O. A terceira, por sua vez, varia de 0,5 a 3,0%, tem seu início em temperaturas acima dos 700°C culminando a, aproximadamente, 1.100°C e corresponde à total perda de H_2O. No entanto, para as amostras pertencentes aos pegmatitos Ipê e Ferreirinha foram registrados apenas 2 intervalos de perda de massa (até 230°C e de 700 a 1.100°C), devida, provavelmente, à diminuição da quantidade de CO_2 e de álcalis no mineral.

INCLUSÕES FLUIDAS

As inclusões fluidas presentes nas amostras de berilo possuem morfologias regulares (cristais negativos), predominantes sobre as irregulares. Distribuem-se segundo orientações paralelas, perpendiculares ou inclinadas em relação ao eixo c do mineral hospedeiro, com feições indicativas de origem primária, embora também tenham sido observadas em planos de cicatrização de fraturas internas, constituindo inclusões pseudo-secundárias. Em alguns casos, encontram-se em fraturas muito bem delineadas, sugerindo uma origem posterior em relação às pseudo-secundárias. Embora essas fraturas aparentem ser transgranulares, essas inclusões não podem ser indubitavelmente classificadas como secundárias, uma vez que as lâminas representam apenas pequena parte do cristal analisado. À temperatura ambiente ocorrem principalmente inclusões bifásicas (l - v) e, subordinadamente, monofásicas, trifásicas ($H_2O_{(l)}$ - $CO_{2(l)}$ - gás) e multifásicas ($H_2O_{(l)}$ - $CO_{2(l)}$ - gás - sólidos). No caso particular do berilo do Pegmatito Ipê, não ocorre a individualização de dois líquidos imiscíveis ($H_2O_{(l)}$ e $CO_{2(l)}$) nas inclusões trifásicas e multifásicas, sendo sua classificação baseada apenas no número de sólidos aprisionados. Essas feições assemelham-se às observadas por Bello *et al.* (2000), que detectaram o CO_2 apenas por FTIR e espectroscopia micro Raman e verificaram a existência de um acréscimo relativo nas proporções desse componente nos fluidos mais evoluídos. Desse modo, é bastante coerente a presença de maiores quantidades de CO_2, identificada nos pegmatitos mais diferenciados. Feições de escape e estrangulamento são freqüentes bem como a presença de efeito "chuva", nos cristais de água-marinha.

Nos cristais de morganita é maior a abundância de inclusões fluidas trifásicas ($H_2O_{(l)}$ - $CO_{2(l)}$ - gás), predominando aquelas distribuídas em fraturas cicatrizadas (pseudo-secundárias e/ou secundárias) sobre as primárias que, geralmente, apresentam morfologias irregulares.

A análise dos espectros de FTIR mostra a predominância da

H_2O tipo I (bandas 3.690, 3.590 e 1.630cm^{-1}) sobre a de tipo II (bandas 3.660 e 1.540cm^{-1}), ocorrendo, ainda, dentre os componentes fluídos, o CO_2, (2.354 e 2.329cm^{-1}) e, mais raramente, o CH_4 (2.796cm^{-1}).

CONCLUSÕES

Os resultados dos estudos realizados, aliados aos dados químicos e mineralógicos, permitem inferir que os corpos considerados são pouco diferenciados, analogamente às considerações de Gandini *et al.* (2001) sobre os pegmatitos do Campo de Marilac.

As razões c_o/a_o sugerem uma evolução politípica que vai do berilo tipo N (normal), para os corpos com menor grau de diferenciação, passando pelo berilo de transição, N-T, até o berilo tetraédrico, tipo T, para os corpos mais diferenciados. Constatou-se que em um mesmo pegmatito ocorrem variações do politipo de berilo segundo a zona a qual pertence a amostra. Os dados obtidos sugerem a ocorrência de uma evolução geoquímica a partir do pegmatito menos diferenciado, mais pobre em álcalis, em direção aos de maior grau de diferenciação, com maiores teores em álcalis, ou seja: do Ipê para Ferreirinha, Jonas Lima e, finalmente, Escondido. Existe, portanto, um *trend* que sugere uma evolução por fracionamento magmático no curso da cristalização dos pegmatitos. Corroboram com essa evolução os dados físicos e a variação das curvas endotérmicas para os berilos, mostrando um aumento de CO_2 e álcalis na mesma seqüência descrita anteriormente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTSCHIN, A.B.; COSTA, K.V. & REIS, L.B. 1996. *Controle litoestrutural do Pegmatito Ipê*. Belo Horizonte, IGC, UFMG, 90p. Trabalho de Graduação.

AURISICCHIO, C.; GRUBESSI, O. & ZECCHINI, P. 1994. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. *Can. Mineral.*, 1(32): 55-68.

BELLO, R.M.S.; GANDINI, A.L.; MARCIANO, V.R.P.R.O.; FUZIKAWA, K. & SVISERO, D.P. 2001. Inclusões fluidas em berilo do Pegmatito Ipê, município de Governador Valadares, Minas Gerais, Brasil. *Seminário de Geoquímica*, 12; *Congresso Geoquímica Países de Língua Portuguesa*, 6. Actas:62-65p.

BELLO, R.M.S.; GANDINI, A.L.; MARCIANO, V.R.P.R.O. & FUZIKAWA, K.; CARVALHO, F.M.S.; SVISERO, D.P.; SOUZA, L.A.C. & DANTAS, M.S.S. 2000. Caracterização mineralógica e composição (...). *Geonomos*, 8(2): 45-54.

CERNÝ, P. & HAWTHORNE, F.C. 1976. Refractive indexes versus alkali contents in beryl: general limitations and applications to some pegmatitic types. *Can. Mineral.*, 4(14): 491-497.

CORREIA NEVES, J.M.; PEDROSA SOARES, A.C. & MARCIANO, V.R.P.R.O. 1986. A Província Pegmatítica Oriental à luz dos conhecimentos atuais. *Rev. Bras. Geociências*, 16(1): 106-118.

GANDINI, A.L.; MARCIANO, V.R.P.R.O.; CARVALHO, F.M.S.; BELLO, R.M.S.; OLIVEIRA, R.C.; SOUZA, L.A.S.; SVISERO, D.P.; CIPRIANO, R.A.S. & FIGUEIREDO Jr., J.C.D.A. 2001. *Seminário de Geoquímica*, 12; *Congresso Geoquímica Países de Língua Portuguesa*, 6. Actas:66-69.

GANDINI, A.L. 1999. Aspectos da Mineralogia, Geoquímica, Gênese e Potencialidade Econômica do Campo Pegmatítico de Marilac, Minas Gerais. São Paulo, IGc, USP, 261p. Tese de doutorado.

MARCIANO, V.R.P.R.O. 1985. Contribuição ao estudo da mineralogia e geoquímica de pegmatitos da região de Governador Valadares, Minas Gerais. São Paulo, IGc, USP, 261p. Tese de doutorado, 213p.

PAIVA, G. 1946. Províncias Pegmatíticas do Brasil. *Bol. DNPM/DFPM*, 78: 13 –21.

PINTO, C.P.; DRUMOND, J.B.V. & FÉBOLI, W.L. (coords.). 2002. *Projeto Leste - MG. Geologia, Etapa 1*. Texto explicativo. Belo Horizonte, CPRM/SEME/COMIG. (CD-ROM).

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS FELDSPATOS DOS PEGMATITOS DA REGIÃO DO ALTO POTENGI (RN)

Campos, T.F.C.[1]; Petta, R.A.[1]; Bonzanini, L.F.[1] & Amorim, C.[1]

[1]Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRN. Natal-RN. tcampos@geologia.ufrn.br

ABSTRACT

The Pegmatitic Borborema Province (PBP) of the Brazilian northeast area is constituted of more than three thousand pegmatite bodies of Pan-African age, that outcrop with the most several forms and peculiarities. Most of the mineralogical petrologic and geochemistry studies were accomplished in the pegmatite of the area of the municipal districts of Parelhas and Equador (Rio Grande do Norte) and Picuí (Paraíba) that means, on the pegmatite bodies that constitute the named pegmatite province. However, in spite of its great number, little attention has been given to the pegmatites that outcrop northernmost, namely in the area of Alto Potengi (Rio Grande do Norte), region that could be consider as a continuation of PBP. In this paper we discussed the petrography and chemistrie characteristics of the feldspars of the pegmatite bodies of the area of Alto Potengi (RN), and proposing the enlargement of the PBP's limit until this region.

INTRODUÇÃO

A área estudada situa-se na Faixa Seridó (Figura 1) que é uma das unidades crustais pré-câmbricas integrante da Província Borborema. De uma forma simplificada, podemos definir a estratigrafia da Faixa Seridó a partir do empilhamento de três grandes grupos litológicos. Da base para o topo: teríamos o embasamento, as seqüências supracrustais meta-sedimentares e os granitóides tardios. A Província Pegmatítica da Província Borborema (PPB) é constituída pelos corpos pegmatíticos que se encontram espacialmente associados às rochas granitóides Brasilianas. A estrutura interna zonada, contatos abruptos, a ausência de anomalias de Ta, Rb e Cs na rocha encaixante e o comportamento geoquímico do K, Rb e Cs nas diferentes zonas dos pegmatitos, sugerem a hipótese destes pegmatitos terem se originado por diferenciação ígnea de um magma granítico, porém nenhum dos corpos pegmatíticos apresentou relações genéticas com os granitos aflorantes na região (Da Silva, 1993, Pereira, 1999 Bonzanini, 2001). Petrogeneticamente, estes pegmatitos podem ser classificados como do tipo Berilo, sub-tipo berilo-columbita-fosfato de Cerný (1991).

A região do Alto Potengi, alvo deste estudo, é cortada por grandes zonas de cisalhamento regional de direção geral N-NE (Figura 2). Os pegmatitos desta região, na sua grande maioria, assim como os demais da PPB, encontram-se encaixados discordantemente na Formação Seridó, e mais raramente nas rochas gnáissica-migmatíticas do embasamento. Contudo, não foram encontrados corpos pegmatitos intruindo rochas graníticas. Em virtude dos pegmatitos da área estudada apresentarem características bastante distintas, não foi possível fazer uma classificação conjunta quanto às suas características internas, assim como a realizada nos pegmatitos da parte sul da PPB, optando-se então por agrupá-los, neste segmento norte, segundo suas características internas, isto é, em homogêneos e heterogêneos.

PEGMATITOS

Pegmatitos Heterogêneos: É o grupo mais numeroso entre os pegmatitos estudados, constituindo cerca de 64% do total. Dentre os mais expressivos, destacam-se: Pegmatito Várzea do Félix, Pegmatito Zequinha; Pegmatito Ramalhete; Pegmatito Cruzeiro; Pegmatito Ingá da Santa Luzia; Pegmatito Banga II; Pegmatito Mulungu; Pegmatito Riacho Verde; Pegmatito da Barragem do Ingá; e Pegmatito Umbuzeiro da Bala.

Pegmatitos Homogêneos: Apenas 28% dos pegmatitos estudados são homogêneos. São os mais numerosos e abundam de uma maneira tal na planície entorno do município de São Tomé onde se pode estimar mais de algumas centenas de corpos. Contudo, a sua grande maioria não apresenta interesse econômico. Estes corpos afloram com dimensões bastante variadas, desde alguns metros até alguns quilômetros de extensão, por vezes sendo confundidos com granitos em importantes trabalhos de mapeamento geológico.

Pegmatitos Indefinidos: Sobre alguns pegmatitos da área estudada nada se pode afirmar quanto a sua estruturação interna. Visto que eles não afloram suficientemente de modo a expor as suas prováveis zonas. Estes corpos apresentam as mais variadas formas e tamanhos, foram escolhidos aqueles que apresentaram boas condições de amostragem, são eles: - RB-X2 - Fazenda Catolé I; - ST-44 – Cupim; - ST-K5 - Cabaceira V e outros.

GEOQUÍMICA DOS FELDSPATOS DOS PEGMATITOS

Os feldspatos dos pegmatitos foram analisados por fluorescência de raios-X e por microssonda eletrônica, onde as diferentes fases exsolvidas de um mesmo cristal foram analisadas pontualmente. No geral, há um empobrecimento de Al_2O_3, K_2O, Na_2O, P_2O_5 e (K_2O+Na_2O) e enriquecimento de Ga e Pb com o aumento de SiO_2 no feldspato potássico dos pegmatitos (Figura 3), o que sugere que estes pegmatitos evoluíram por cristalização fracionada. Os diagramas K, Ga, Pb, Sr, Na/K versus Rb (Figura 4); K_2O x Na_2O; Rb/Sr x Ga e Rb/Sr x Rb/Ba (Figura 4) também sugerem que estes pegmatitos evoluíram por cristalização fracionada. A variação do Sr, Ga e Pb versus Rb; Rb/Sr versus Ga e Rb/Sr versus Rb/Ba sugerem ainda a existência de duas séries evolutivas: uma, onde predominam tanto os pegmatitos homogêneos como os heterogêneos e

indefinidos com baixos teores de Sr, Ga, e Pb, e outra onde há o predomínio dos pegmatitos heterogêneos enriquecidos nestes elementos.

Os feldspatos da região do alto Potengi apresentam ainda uma correlação negativa entre o K_2O e o Na_2O, que se estende desde os termos mais ricos em potássio até aos mais enriquecidos em sódio (Figura 4). Estes últimos representantes dos corpos de substituição. Esta correlação evidencia uma permuta progressiva do K pelo Na, decorrente dos processos de substituição metassomática, que normalmente ocorrem nos estádios finais da cristalização do magma. Estes processos levam ainda a um enriquecimento em sílica nos feldspatos, devido a um empobrecimento no teor total de álcalis (e.g.: as albitas dos corpos de substituição -Figura 4).

Os teores de Or na composição total dos feldspatos obtidos por fluorescência de raios-X variam entre 66 e 84%, enquanto os teores de Or na composição das fases venulares e microclínicas obtidos por microssonda eletrônica variam, respectivamente, entre 0,5 e 2,5% e 92,5 e 97,5%. Conseqüentemente, pode-se admitir que tamanha variação na composição total dos cristais é ocasionada por conta de diferentes quantidades das exsoluções sódicas. Esta variação na quantidade de exsolução será aqui denominada de contribuição venular para a composição final do cristal. Por oposição, cria-se aqui o conceito contribuição microclínica. Os feldspatos potássicos pertíticos dos pegmatitos da região do Alto Potengi apresentam uma grande variação na contribuição venular. Conclui-se então que é esta contribuição que efetivamente define os teores totais de Ab e Or nos cristais, já que a composição das fases individuais (vênulas albíticas e microclínica) varia muito pouco de um cristal para outro, enquanto que as variações no teor total dos cristais oscilam bastante.

CONCLUSÕES GERAIS

I) A maioria dos pegmatitos da região do Alto Potengi aflora encaixados nos micaxistos da Formação Seridó e mais raramente nas rochas gnaíssico-migmatíticas do embasamento. No geral, são discordantes com a orientação regional; II) Não foram encontrados corpos pegmatitos intruindo as rochas graníticas espacialmente associadas a estes corpos. Contudo, em algumas rochas graníticas de granulação fina a média aparece fácies pegmatíticas; III) Os pegmatitos da região do Alto Potengi apresentam características similares às do tipo-Berilo (subtipo berilo-columbita-fosfato) de Cerny. IV) Os feldspatos potássicos dos pegmatitos da região do Alto Potengi teriam cristalizado no estado monoclínico, com posterior inversão para o estado triclínico, concomitantemente com a exsolução de sódio sob a forma de vênulas albíticas. Contudo, esta inversão não foi total para alguns feldspatos, iniciando-se e abrangendo diferentes domínios em um mesmo cristal, o que caracteriza a existência de feldspato do tipo "randomly disordered structure" de Christie (1962). Enquanto as albitas dos corpos de substituição correspondem ao extremo sódico da série microclina máxima-albita baixa de Wright (1968); V) Os feldspatos potássicos dos pegmatitos estudados apresentam, no geral um empobrecimento em Al_2O_3, K_2O, Na_2O, P_2O_5 e (K_2O+Na_2O) e enriquecimento em Ga e Pb com o aumento em SiO_2 do mineral. O que permite afirmar que estes pegmatitos evoluíram por cristalização fracionada. O mesmo pode ser dito através da distribuição do K, Ga, Pb, Sr, Na/K versus Rb, Rb/Sr versus Ga e Rb/Sr versus Rb/Ba. Enquanto a variação do Sr, Ga, Pb versus Rb, Rb/Sr versus Ga e Rb/Sr x Rb/Ba sugere a existência de duas gerações de pegmatitos na região do Alto Potengi: uma, onde predominam os pegmatitos (heterogêneos, homogêneos e indefinidos) empobrecidos em Sr, Ga e Pb, e outra constituída por pegmatitos heterogêneos enriquecidos nestes mesmos elementos. Contudo os pegmatitos homogêneos se distinguem dos restantes pela sua baixa razão Rb/Ba; VI) A correlação negativa entre o K e o Na dos feldspatos potássicos dos pegmatitos da região do Alto Potengi evidencia uma permuta progressiva do potássio pelo sódio através de processos de substituição metassomática, que normalmente ocorrem nos estádios finais da cristalização magmática. Estes processos, geralmente, levam a um enriquecimento em sílica nos feldspatos albíticos, devido ao empobrecimento no teor de álcalis total; VII) Os feldspatos potássicos dos pegmatitos da região do Alto Potengi apresentam uma grande variação no teor total de Ab, o que é devido à variação no número de vênulas albíticas apresentada por cada cristal; VIII) Em face das análises e do exposto acima, conclui-se que os pegmatitos da Região do Alto Potengi apresentam características geológicas e geoquímicas similares aos pegmatitos existentes na parte sul da designada Província Pegmatítica da Província Borborema (PPB), permitindo desta forma que se proponha a expansão do atual limite da PPB até a região do Alto Potengi.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOZANINI, L.F. 2001. *Caracterização petrográfica, química e tecnológica de feldspatos de pegmatitos da região do Alto Potengi (RN)*. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Dissertação de mestrado. Inédito.

CERNY, P. 1991. Rare-elements granitic pegmatite, part I: Anatomy and internal evolution pf pegmatite deposits. *Geosc. Canada, Reprint Series*, 6: 29-48.

CHRISTIE, O.H.J. 1962. Observation on natural feldspars: randomly disordered structures and preliminary suggestion to a plagioclase thermometer. *Norsk. Geol. Tids.*, 42: 383-388.

DA SILVA, M.R.R. 1993. *Petrographical and geochemical investigations of pegmatites in Borborema Pegmatite Province of Northeastern Brazil*. Universität München. München Deutschland. Unpublished PhD thesis.

PEREIRA, L.S. 1999. *Geoquímica de micas e feldspatos dos pegmatitos e granitos pegmatóides da região de Parelhas (RN)*. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Dissertação de mestrado. Inédito.

WRIGHT, T.L. X-ray and optical study of alkali feldspar II: an X-ray method for determination of the composition and structural state from measurement of 2q values for three reflections. *Jour. Mineralogical Soc. America*, 53:88-104.

Figura 1. a) Localização da Província Borborema e da região do Seridó no Nordeste do Brasil; b) Mapa geológico simplificado da área estudada.

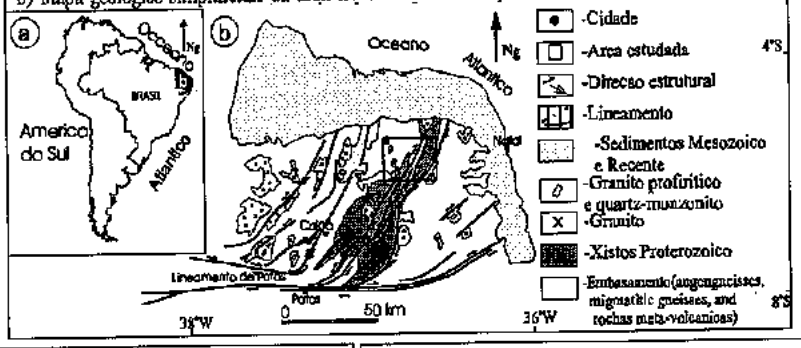


Figura 2. Mapa geológico da região do Alto Potengi (Apud CPRM, 1996)

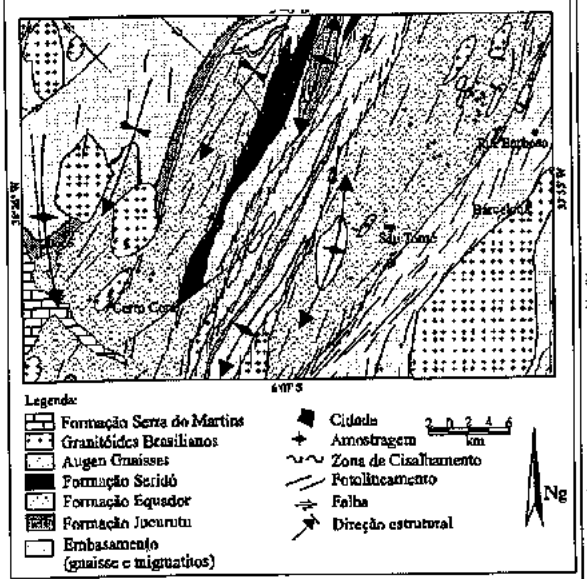
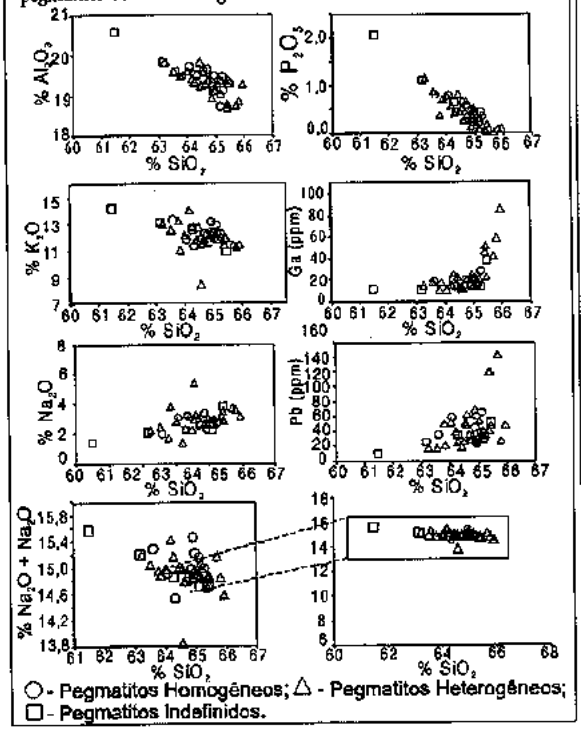
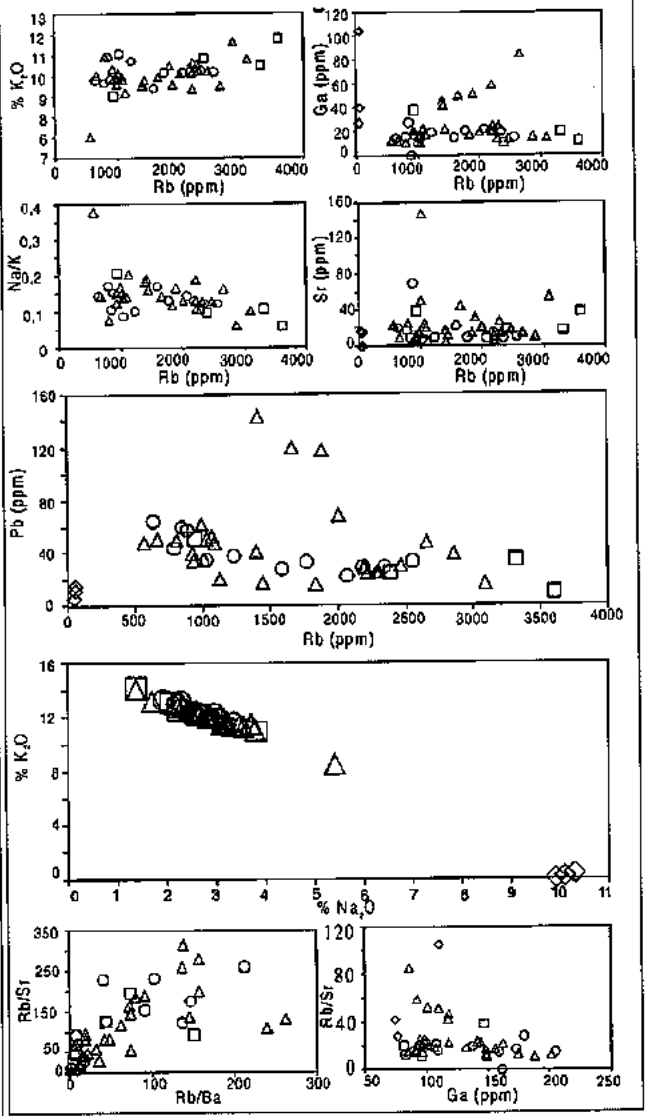


Figura 3. Diagrama de variação dos feldspatos potássicos dos pegmatitos do Alto Potengi.



○ - Pegmatitos Homogêneos; △ - Pegmatitos Heterogêneos; □ - Pegmatitos Indefinidos.

Figura 4. Diagrama de variação dos feldspatos potássicos dos pegmatitos do Alto Potengi. Símbolos como os da figura 3.



MODIFICAÇÕES METASSOMÁTICAS DAS ROCHAS MILONITIZADAS DO COMPLEXO ULTRAMÁFICO DO ARQUIPÉLAGO DE SÃO PEDRO E SÃO PAULO, ATLÂNTICO EQUATORIAL

Campos, T.F.C.[1]; Amorim, C.[1]; Hartmann, L.A.[2] & Petta, R.A.[1]

[1]Programa de Pós-Graduação em Geociências (UFRN). Natal-RN. tcampos@geologia.ufrn.br; [2]Instituto de Geociências (UFRGS)

ABSTRACT

The Archipelago of St. Peter & St. Paul is an upper mantle/lower crust ultrabasic protointrusion, emplaced in the solid state, and consist of several major groups of mylonitzed rocks which originally were lherzolite peridotites and kaersutite-rich alkaline plutonic rocks. Whole rocks X-ray fluorescence analyses of multiple samples (30 samples) of "least-altered" and "altered" rock are used to calculate the average major element composition. Mass-balance calculations using a upper-mantle composition model as "unaltered" rock indicate that early metasomatic process that occurred during mylonitization do not modified the original peridotite compositions, but more latter metasomatism provoked SiO_2, Al_2O_3, FeO_{total} and MgO loss accompanied by gains in CaO, Na_2O and K_2O. The observed volumes and compositions of kaersutite mylonite and peridotite mylonite require that there are no some geochemical relationship between them.

INTRODUÇÃO

O arquipélago de São Pedro e São Paulo (ASPSP) é um complexo ultramáfico situado no Atlântico Equatorial (Figura 1) (0°55'10"N, 29°20'33"W). A área do arquipélago de São Pedro e São Paulo é tectonicamente ativa, e a sua formação foi controlada pelas movimentações de falha e de seu conjunto de fraturas, o que sugere que este complexo foi encaixado tectonicamente no estado sólido (proto-intrusão) por uma rápida expansão diapírica do manto oceânico serpentinizado (peridotitos), concomitantemente a sua milonitização (Melson *et al.*, 1972; Bonatti, 1978). Neste trabalho, apresentamos as relações composição-volume do processo metassomático associado à milonitização dos peridotitos que constituem o ASPSP.

GEOLOGIA GERAL

No afloramento da parte emersa (Figura 1), a porção noroeste da ilha Belmonte é constituída por uma rocha maciça, monomatricial, afanítica, dureza elevada, com coloração branca acinzentada a cinza-esverdeado. Enquanto a porção sudeste da ilha Belmonte e as restantes ilhas são essencialmente constituídas por uma rocha bimatricial, afanítica, dureza baixa, com coloração cinza amarronzado a marrom. A rocha monomatricial corresponde a um milonito, enquanto a rocha bimatricial corresponde a uma trama entre uma fase milonítica e uma fase pseudo-taquilítica, onde a fase pseudotaquilítica desenvolve-se a partir do microdiaclasamento e à custa da fase milonítica, até consumo total da fase milonítica. Salienta-se que, numa pequena área da porção este da ilha Sudeste, parte desta trama aparece paralelamente uma a outra, com inclinação subvertical, o que sugere um bandeamento tectônico. Na ilha Sudeste e mais raramente na porção sul da ilha Belmonte ocorre, ainda como enclaves decimétricos, uma rocha maciça, monomatricial, afanítica com raro porfiroclastos milimétricos, dureza elevada, de cor cinza antracita.

O processo tectônico obliterou quase toda paragênese mineralógica original das rochas do ASPSP, tornando-as essencialmente monominerálicas, constituída por anfibólio (>90%) de composição pargasítica tanto no milonito monomatricial, como no bimatricial. Por sua vez, os anfibólios do milonito monomatricial de cor cinza antracita, apresenta-se com composição kaersutítica. Estas rochas possuem os seguintes minerais acessórios primários: espinélios, opacos, piroxênios, plagioclásios, e mais raramente flogopita, alanita e zircão. Enquanto os minerais secundários são as zeólitas e mais raramente carbonatos, sulfetos, malaquita, microlitos e matéria vítrea. A natureza plutônica original destas rochas é evidenciada pela existência de porfiroclastos de olivina, piroxênio, espinélio, anfibólio, e muito raramente de plagioclásio, que se apresentam fortemente fragmentados e fraturados até se confundir com a matriz de mesma composição, o que sugere que os fenocristais originais seriam maiores, e que por ação tectônica foram cominuídos e recristalizados. Com base na composição química e mineralógica, Melson *et al.* (1972) dividiu as rochas miloníticas do ASPSP em três grupos, a saber: 1- Quando há o predomínio de porfiroclastos de olivina sobre os de piroxênios e anfibólios, o protolito seria de composição peridotítica (Lherzolito espinélico); 2- Quando há o predomínio de plagioclásio e piroxênio, o protolito seria de composição gabro-olivínica; 3- Quando a rocha é constituída essencialmente por anfibólio kaersutitíco, o protolito seria de composição alcalina ultrabásica. Salienta-se que a existência do grupo 2 foi baseada em uma só amostra encontrada na ilha Sudeste, em cima de seu ponto culminante, que possui uma área *circa* 0,8 m², como o próprio Melson citou em seus trabalhos (p. 245). Dada a raridade deste grupo, coletamos na mesma área quatro amostras, de onde foram confeccionadas 12 lâminas delgadas, cujo estudo petrográfico não foi possível identificar ainda os plagioclásios porfiroclásticos e matriciais referidos pelo citado autor.

GEOQUÍMICA GERAL

Devido à situação peculiar do ASPSP a coleta de rochas foi efetuada a cerca de 10 a 15 cm abaixo da crosta dos afloramentos, no intuito de se eliminar os efeitos da água marinha e da decomposição dos guanos. As análises químicas representativas das rochas ultramáficas do ASPSP, obtidas por análise de fluorescência de raios-X em 30 amostras, são dadas na tabela 1. Nesta tabela também são dadas as composições do *Off-Craton Lherzolite* (McDonough, 1994) e dos lherzolitos espinélicos continental e oceânico (Maaløe & Aoki, 1977).

Durante o processo metassomatico é de se esperar que algum componente químico apresente-se relativamente imóvel. Segundo Gresens (1967) esta imobilidade elementar pode ser vista a partir da variação composição-volume definida pela equação $X_n = [f_v(g_A/g_I)C_n^A - C_n^I]$, onde X_n = perda ou ganho em determinado elemento n; f_v = fator da variação de volume; g_I = densidade da rocha inicial ou não alterada, e g_A = densidade da rocha alterada, C_n^A = teor do elemento n na rocha alterada e C_n^I = teor do elemento n na rocha inicial. Atribuindo-se valores a f_v é possível construir-se o diagrama de variação f_v versus X_n para todos os elementos químicos considerados. Neste tipo de diagrama a intersecção da reta de correlação com X_n = zero fornece o f_v que ocorreu durante o processo metassomático. Caso f_v seja igual 1, indica processo metassomático isovolumétrico, se $f_v < 1$: indica perda de volume, e se $f_v > 1$ indica ganho de volume. No 1º caso os elementos químicos ficaram imóveis, nos dois últimos casos houve mobilidade de elementos. Para saber se o peridotito monomatricial do ASPSP não sofreu modificações durante o seu posicionamento, comparou-se a sua composição com a do *Off-Craton lherzolite* de McDonough (1994) segundo a técnica de Gresens (Figura 2a). É notório o fato de as retas do Si, Ti, Al, Cr, Fe, Ni, Mn, Mg, Na, cruzarem a linha f_v entre 0,92 e 1,13, o que sugere que as perdas ou ganhos nestes elementos foram praticamente nulas, o que significa que estes elementos permaneceram imóveis. Enquanto houve remoção de Ca e P adição de K, pois as suas retas cruzam a linha f_v, respectivamente em 1,36; 1,55 e 0,67 . Se forem desprezados os valores de K e P, visto que os seus teores estão próximos do limite de detecção, e se admitimos que os valores de Ca são similares aos apresentados por Maaløe & Aoki (1977) para a média do lherzolito espinélico oceânico (Tabela 1), podemos considerar que o peridotito monomatricial (lherzolito espinélico) do ASPSP não sofreu alteração significativa e que sua composição química pode ser considerada primária. Partindo deste pressuposto, comparou-se então a sua composição com às dos peridotitos milonitizados bimatriciais existentes no ASPSP, levando-se em conta o predomínio das duas matrizes existente na amostras, a saber: i) bimatricial mínima: predomínio da fase milonítica sobre a fase pseudotaquilítica; ii) bimatricial média: fase milonítica similar à fase pseudotaquilítica; iii) bi-matricial alta: predomínio da fase pseudotaquilítica sobre a milonítica. Foram construídos diagramas de composição-volume, a partir dos quais se deduziu os fatores volumes que relacionam estas rochas através de sua variação de composição química e volumétrica (Figura 2). Tomando como base a média dos fatores de volume mais próximo da unidade, indicativo de pouca mobilidade do elemento em causa, foi calculada a variação da composição química (perda-ganho) durante o processo de transformação metassomática do peridotito monomatricial no milonito peridotítico bimatricial (Tabela 2). Neste caso há uma tendência geral de perda de SiO_2, Al_2O_3, FeO_{Total} e MgO, e ganho de CaO, Na_2O e K_2O. Enquanto o milonito mono-matricial cinza antracita sofreu um forte enriquecimento em Al_2O_3, CaO, FeO_{Total}, Na_2O e K_2O e um forte empobrecimento em MgO e SiO_2.

CONCLUSÕES

A milonitização sofrida pelo peridotito monomatricial do ASPSP não alterou a sua composição química original. Contudo, apesar da variação composição volume ser muito pequena, o avanço da milonitização nesta rocha gerou os milonitos bimatriciais, concomitante a perda em SiO_2, Al_2O_3, FeO_{Total} e MgO, e ganho em CaO, Na_2O e K_2O em relação ao milonito mono-matricial. A variação que o milonito mono-matricial cinza antracita apresentou em relação ao peridotito milonitizado monomatricial sugere que estas rochas não se encontram relacionadas geoquimicamente

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BONATTI, E. 1978. Vertical tectonism in oceanic fracture zone. *Earth Planet.Sci. Letters*, 37: 369-379.

GRESENS, R.L. 1967. Composition volume relationships of metasomatism. *Chem.Geol.*, 2: 47-65.

MAALØE, S. & AOKI, K-I. 1977. The major element composition of Upper mantle estimated from the composition of lherzolites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63: 161-173.

McDONOUGH, W.F. 1994. Chemical and isotopic systematic of continental lithosferic mantle. In: MEYER, H.O.A. & LEONARDOS, O.H. (eds.). *International Kimberlite Conference*, 5. Brasília, CPRM: 478-485.

MELSON, W.G.; HART, S.R. & THOMPSON, G. 1972. St. Paul's rocks, Equatorial Atlantic: Petrogenesis, radiometric ages and implications on sea-floor spreading. *Geological Soc. America*, Memoir, 132:241-272.

Fig.1: Mapa geológico simplificado da região do Arquipélago de São Pedro e São Paulo, Atlântico Equatorial.

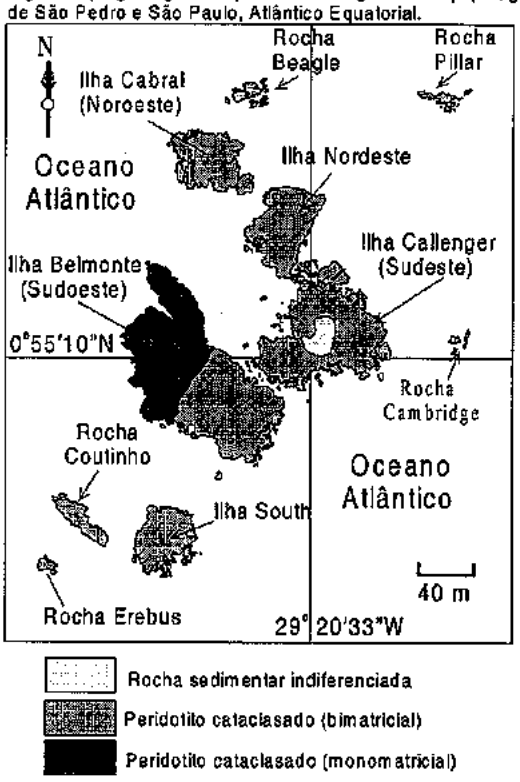
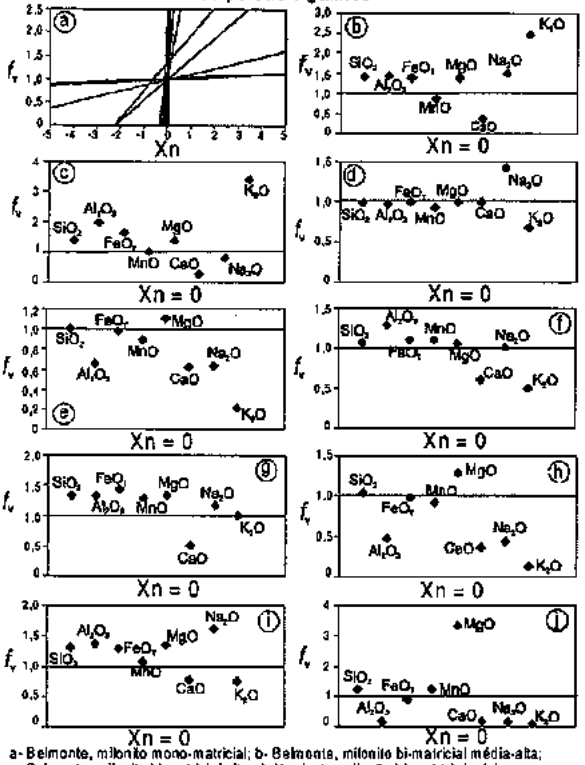


Fig.2: Intersecção das retas de variação composição-volume com à linha zero de perdas e ganhos



a- Belmonte, milonito mono-matricial; b- Belmonte, milonito bi-matricial média-alta; c- Belmonte, milonito bi-matricial alta; d- Nordeste, milonito bi-matricial mínima; e- Sudeste, milonito bi-matricial mínima; f- Sudeste, milonito bi-matricial média; g- Sudeste, milonito bi-matricial média alta; h- Sudeste, milonito bi-matricial paralela; i- Sudeste, milonito bi-matricial alta; j- Sudeste, milonito mono-matricial cinza antracito.

Tabela 1. Análise química e MgO/(MgO+FeO_T) de amostras selecionadas dos peridotitos lherzolítico com espinélio do ASPSP, e de *off-Craton lherzolite*, lherzolito espinélico continental e oceânico.

	Belmonte			Nordeste		Sudeste					McD.	Maaløe & Aoki	
Litotipo	A	B md	B alt	B mnm	B mnm	B// md	B md	B md-alt	B alt	C	D	E	F
SiO_2	44,35	41,24	41,47	44,67	44,73	44,43	43,38	42,99	43,59	38,76	44,16	44,15	44,40
TiO_2	0,08	0,04	0,04	0,07	0,37	0,86	0,18	0,09	0,09	5,19	0,09	0,07	0,13
Al_2O_3	2,29	2,05	1,52	2,34	3,50	5,04	1,85	2,22	2,17	15,05	2,25	1,96	2,38
Cr_2O_3	0,38	0,32	0,26	0,34	0,23	0,27	0,26	0,26	0,27	0,02	0,39	0,44	0,44
FeO_T	8,39	7,88	6,73	8,34	8,67	8,86	7,90	7,60	8,46	10,01	8,14	8,28	8,31
NiO	0,15	0,29	0,40	0,15	0,13	0,11	0,15	0,15	0,15	0,08	0,27	0,27	0,31
MnO	0,14	0,15	0,13	0,15	0,16	0,16	0,13	0,14	0,17	0,12	0,14	0,12	0,17
MgO	42,02	40,00	39,48	41,89	38,53	34,14	41,37	40,82	40,28	13,87	41,05	42,25	42,06
CaO	1,70	6,15	7,71	1,68	2,74	4,83	2,85	4,21	2,80	11,89	2,27	2,08	1,34
Na_2O	0,19	0,17	0,32	0,14	0,31	0,45	0,20	0,22	0,15	2,56	0,21	0,18	0,27
K_2O	0,03	0,02	0,01	0,04	0,14	0,24	0,06	0,04	0,05	1,19	0,02	0,05	0,09
P_2O_5	0,02	0,72	0,51	0,03	0,09	0,09	1,00	0,02	0,14	0,87	0,03	0,02	0,06
Mg#	0,83	0,84	0,85	0,83	0,82	0,79	0,84	0,84	0,83	0,58	0,83	0,84	0,84

Tabela 2. Fator Volume (*fv*), ganhos e perdas em g/100 g de peridotito monomatricial (A).

	Belmonte			Nordeste		Sudeste				
Litotipo	A	B md	B alt	B mnm	B mnm	B// md	B md	B md-alt	B alt	C
fv	-	1,26	1,27	0,99	1,00	0,99	1,05	1,17	1,24	1,25
SiO_2	44,35	-4,65	-4,15	-0,28	-0,38	-2,47	-0,91	-5,75	-2,95	-0,23
Al_2O_3	2,29	-0,32	-0,82	0,02	1,15	2,46	-0,43	-0,30	-0,23	14,84
FeO_T	8,39	-0,80	-1,87	-0,17	0,12	-0,04	-0,48	-1,57	-0,36	3,01
MnO	0,14	0,01	-0,01	0,01	0,02	0,01	-0,01	-0,01	0,02	0,00
MgO	42,02	-3,51	-3,74	-0,70	-4,15	-9,84	-0,59	-5,36	-3,77	-26,23
CaO	1,70	4,22	5,78	-0,04	1,00	2,86	1,16	2,08	0,96	11,84
Na_2O	0,19	-0,03	0,11	-0,06	0,11	0,23	0,01	0,00	-0,05	2,72
K_2O	0,03	-0,01	-0,02	0,01	0,10	0,20	0,03	0,00	0,02	1,32
d	3,31	2,52	2,52	3,30	3,25	3,15	3,15	2,54	2,54	3,02

McD.: McDonough, 1994; Maaløe & Aoki, 1977; A: Peridotito monomatricial; B: Peridotito bimatricial; B//: Peridotito bimatricial em paralelo; md:média; alt:alta; mnm: mínima; md-alt:média-alta; C:Milonito cinza antracita; D:*Off-Craton Lherzolite*; E:Lherzolito continental;F:Lherzolito oceânico; d: densidade.

MAGMATISMO NEOPROTEROZÓICO NO TERRENO JAGUARIBEANO: CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA, GEOQUÍMICA E CONTEXTO TECTÔNICO DO COMPLEXO PEREIRO

Galindo, A.C.[1]; Sá, J.M.[1] & Cavalcante, J.C.[2]

[1]DG-PPGG-CCET-UFRN. Natal-RN. galindo@geologia.ufrn.br; [2]CPRM, Fortaleza-CE

ABSTRACT

The Pereiro Complex is the most important Upper Neoproterozoic (*ca* 570 Ma) batolith of plutonic rocks on the Jaguaribean Terrain, which is located in the Borborema Province, Northeast Brazil. It is mainly intruded in gneisses and a metavolcanosedimentary sequence of Paleoproterozoic (1.7-2.1 Ga) age. This Complex is dominantly composed by porphyritic (k-feldspar) metaluminous granites and quartz-monzonite rocks, subordinatly associated with dioritic rocks, usually as enclaves. Geochemical data for these granites show an alkali-calcic characteristic for this magma and the discriminant diagrams suggest an affinity with the subalkaline monzonitic to high-k calcalkaline magmatic series. A signature of orogenic granitic is also displayed and a crustal component in the protolith rock is attested by the strongly epsilon Nd negative values calculated at 570 Ma. All these field and chemical characteristics allow us to associate thes Pereiro Complex to the Itaporanga-Type granites defined by Almeida *et al.* (1967), which represent the most important granitic series of the Borborema Province.

INTRODUÇÃO

O Complexo Pereiro, constitui um batólito granitóide com área aflorante de aproximadamente 1000km², intrusivo num conjunto de rochas gnáissicas-migmatíticas de idade paleoproterozóica. Localiza-se na porção SE do Estado do Ceará-Oeste do Rio Grande do Norte e está inserido no contexto geotectônico do Terreno Jaguaribeano (Figura 1), Província Borborema. Dados U-Pb confirmam uma idade neoproterozóica superior (570 Ma) para a sua cristalização.

GEOLOGIA E PETROGRAFIA

A área de afloramento deste batólito é representada por uma associação de corpos e/ou fácies de granulação e composições distintas, dominando os litotipos graníticos de textura grossa onde se destacam fenocristais de K-feldspatos (granitos tipo-Itaporanga no *sensu* de Almeida *et al.* (1967) São rochas geralmente pouco deformadas e com uma foliação magmática de alto ângulo, paralela e subparalela a foliação milonítica das zonas de cisalhamento marginais. Rochas dioríticas ocorrem associadas nos diferentes fácies do batólito, usualmente como enclaves de formas e dimensões variadas, por vezes constituindo pequenos corpos isolados (Figura 1). Composicionalmente a fácies principal envolve monzogranitos e quartzo-monzonitos (Figura 2). Plagioclásio, K-feldspato e quartzo constituem a mineralogia essencial (≥80% modal), e anfibólio (hornblenda comum e hastingsítica), biotita, titanita, epídoto, allanita, opacos, apatita e zircão os acessórios, estes dois últimos as fases minerais mais precoces. O plagioclásio é oligoclásico em dois tipos texturais e composicionalmente distintos; i) cristais maiores usualmente zonados e freqüentemente com processos de alteração *subsolidus* associados (saussuritização, carbonatação etc), denotando ser de caráter mais cálcico; ii) cristais menores essencialmente de superfície límpida (sem processos de alterações), menos cálcicos do que os primeiros ($An_{18-14\%}$ medidas por métodos óticos). O K-feldspato, usualmente em cristais maiores, é essencialmente uma microclina pouco pertítica e comumente com textura poiquilítica onde se destacam inclusões de plagioclásio, anfibólio e titanita. O quartzo é essencialmente xenomórfico, tardio, e com extinção ondulante.

GEOQUÍMICA

Os dados geoquímicos são essencialmente relativo ao fácies dominante de textura porfirítica. São rochas com relativa variação de SiO_2 (62 a 72%), refletindo as suas variações modais (granitos e quartzo monzonitos). A exceção de uma amostra que apresenta uma forte descalcificação dos seus plagioclásios (a única amostra com biotita modal), lhe conferindo um caráter peraluminoso, todas as demais se comportam como rochas de afinidade metaluminosa (Figura 3), o que é corroborado pela ausência de minerais tipicamente aluminosos nas mesmas (hornblenda + epídoto + titanita, é a paragênese máfica dominante). Os teores de álcalis são relativamente altos em relação aos de cálcio ($Na_2O + K_2O$ = 8,5-9,5%; CaO = 1,5-3,3%), o que implica num caráter álcali-cálcico e não cálcio-alcalino para estas rochas, de tal forma que as mesmas mostram em diagramas geoquímicos discriminantes de séries magmáticas uma afinidade com as rochas da série subalcalina monzonítica – cálcio-alcalina de alto K (Figura 4). Em diagramas geoquímicos discriminantes de ambientes tectônicos, estas rochas mostram uma maior afinidade com granitóides orogênicos (IAG - CAG, principalmente; Figuras 2, 3), conclusão que corrobora com proposição anterior de que estes são granitos sin a tardi-colisionais.

DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dominância de rochas de textura grossa a porfirítica, onde se destacam fenocristais de K-feldspato, em íntima associação com rochas dioríticas no Complexo Pereiro permite correlacioná-lo aos granitos tipo-Itaporanga de Almeida *et al.* (op cit.), o qual representa o magmatismo granítico de maior abrangência no âmbito da Província Borborema. A presença

de cristais zonados de feldspatos em escalas macro e microscópicas, sugere que cristalização fracionada deve ter sido o processo dominante na evolução do magma das rochas deste Complexo. Por outro lado, a íntima associação com rochas dioríticas apresentando texturas dos tipos *mingling* e *mixing* sugere, em parte, contribuição do processo de mistura de magmas na evolução dessas rochas. Da mesma forma, o caráter subalcalino – cálcio-alcalino de alto K, comum a todos os granitóides tipo-Itaporanga da Província Borborema, deve refletir em parte esta mistura com o magmatismo básico/diorítico, onde dominam rochas ricas em biotita e de afinidade shoshonítica. Por outro lado, a dominância do magmatismo granítico neste complexo em relação ao magmatismo básico (suíte diorítica), sugere fortemente uma fonte dominantemente crustal para seu magma progenitor, o que é corroborado pelos valores negativos elevados de epsilon Nd calculado a 570 Ma. Uma possível correlação crono-litoestratigráfica deste complexo com os *augen-gnaisses* paleoproterozóicos (1,7 Ga) Lima Campos da Faixa Orós-Jaguaribe é aqui amplamente descartada, haja vista não terem afinidade geoquímica com o mesmo e a idade comprovadamente neoproterozóica deste Complexo Pereiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAVALCANTE, J.C. 1999. *Limites e evolução geodinâmica do sistema Jaguaribeano, Província Borborema, nordeste do Brasil*. Natal, UFRN/Centro de Ciências Exatas e da Terra, 183p. Dissertação de mestrado.

MAGINI, C. 2001. *Evolução Pré-Cambriana da Província Borborema: o extremo oeste potiguar*. Rio Claro, UNESP/Pós-Graduação em Geociências, 218p. Tese de doutorado.

ALMEIDA, F.F; LEONARDOS Jr., O.H. & VALENÇA, J. 1967. *Review on granitic rocks of northeast South America*. Recife, IUGS/UNESCO Symposium, 41p.

MANIAR, P.D.; PICCOLI, P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 101:635-643.

MAGINI, C.; BRITO NEVES, B.B.; HACKSPACHER, P.C.; VAN SCHMUS, W.; DANTAS, E. & FETTER, A. 2000. Isotopic evolution of Brasiliano Plutonic Complex in the northern portion of Borborema Province, São Miguel region, RN, Brazil. *International Geological Congress*, 31. Rio de Janeiro. CD Resumos.

PARENTE, C.V. & ARTHAUD, M. 1995. O sistema Orós-Jaguaribe no Ceará, Nordeste do Brasil. *Rev. Bras. Geociências.*, 25(4):297-306.

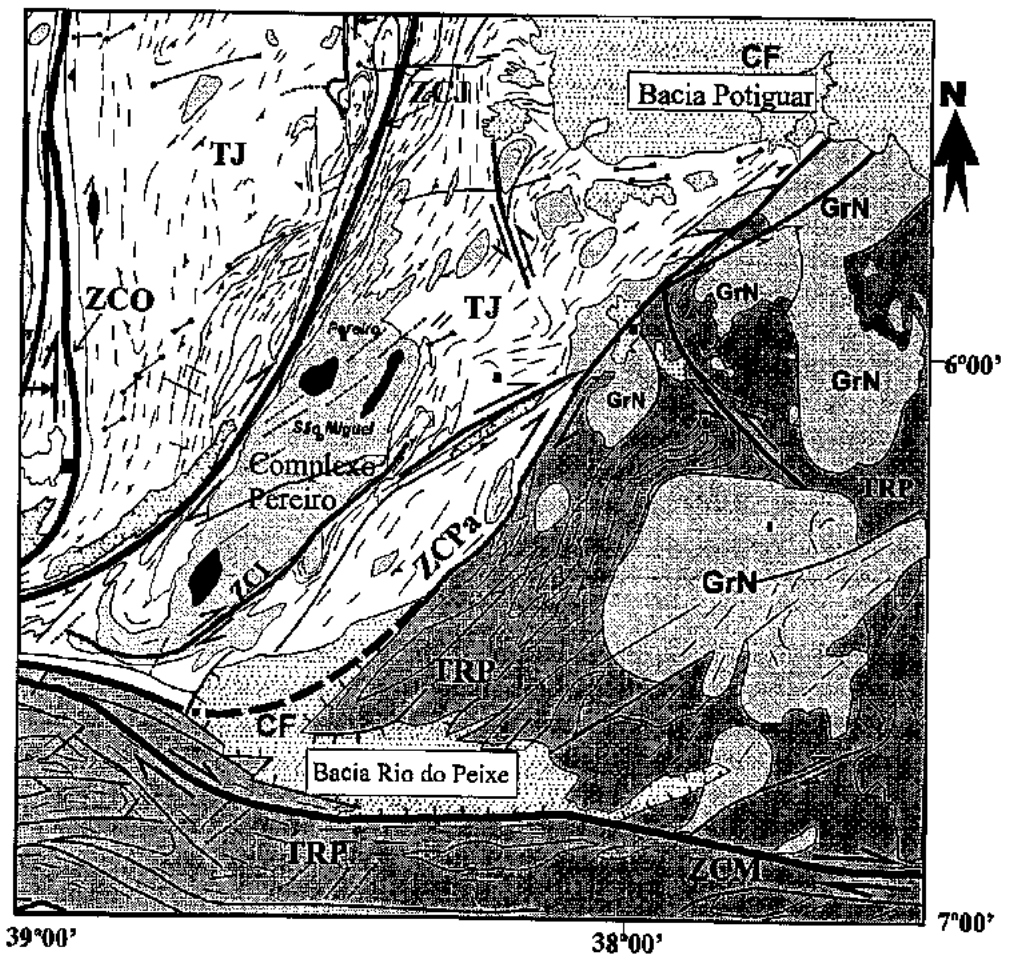


Figura 1. Esboço geológico da região do Complexo Pereiro, Província Borborema, localizado no SE do Ceará-Oeste do RN (baseado em Cavalcante 1999). **TRP:** Terreno Rio Piranhas (domínio gnáissico-migmatítico); **TJ:** Terreno Jaguaribeano (Faixa Orós-Jaguaribe); **GrN:** granitóides neoproterozóicos; **CF:** coberturas fanerozóicas; **ZCM:** Zona de Cisalhamento Malta; **ZCPa:** Zona de Cisalhamento Portalegre; **ZCJ:** Zona de Cisalhamento Jaguaribe; **ZCO:** Zona de Cisalhamento Orós; **ZCI:** Zona de Cisalhamento Icózinho.

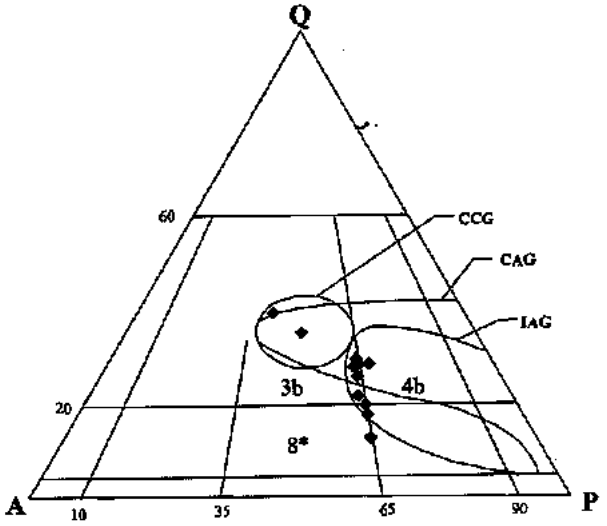


Figura 2. Diagrama QAP para as rochas da fácies principal do Complexo Pereiro, com os campos para ambientes tectônicos de rochas granitóides (Maniar & Piccoli 1989). 3b-monzogranito; 8*-quartzo monzonito; 4b-granodiorito CCG-Granitos de colisão continetal; CAG-Granitos de arcos continentais; IAG-Granitos de arcos insulares.

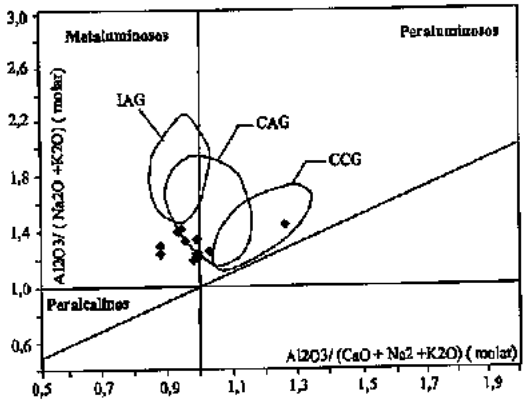


Figura 3. Diagrama de aluminosidade com os índices de Shand para as rochas da fácies principal do Complexo Pereiro, com os campos para ambientes tectônicos de rochas granitóides (Maniar & Piccoli 1989). CCG-Granitos de colisão continental; CAG - Granitos de arcos continentais; IAG - Granitos de arcos insulares.

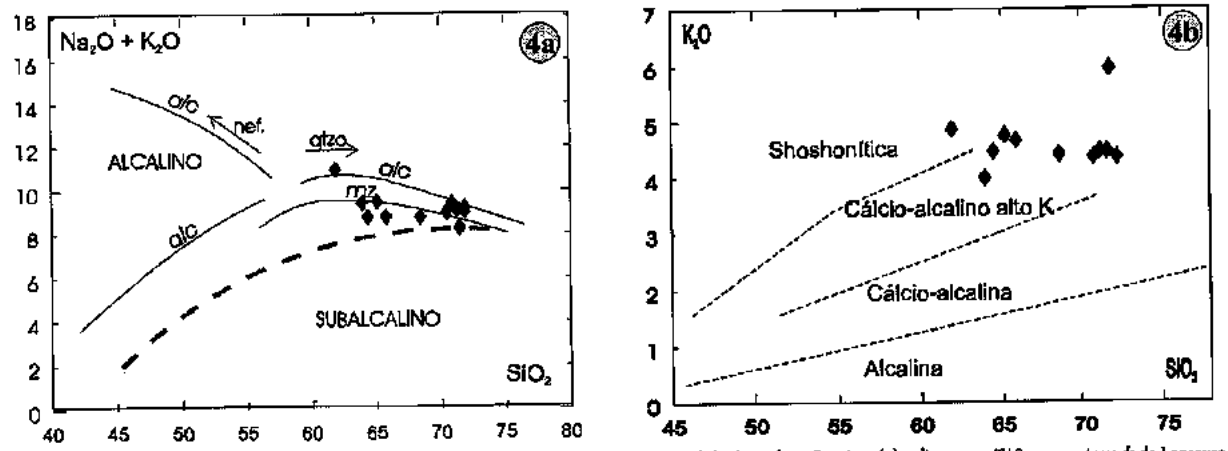


Figura 4. Diagrama discriminantes de séries magmáticas para as rochas da fácies principal do Complexo Pereiro. (a) - diagrama TAS com os *trends* de Lameyre (1987); (b) - diagrama K_2O x SiO_2 segundo Rickwood (1989)

EVIDÊNCIAS DE METAMORFISMO DE CONTATO NAS ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI, EM GOIÁS

Dos Anjos, C.W.D.[1] & Guimarães, E.M.[2]

[1]Pós-graduação da Universidade de Brasília (IGC). Brasília-DF; [2]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. Brasília-DF

ABSTRACT

The Irati Formation in SUCAL quarry – Perolândia, Goiás (Brazil) – has some diabase sills. The thermal effect of the intrusion over the sedimentary rocks has been studied through optical petrography, X-rays diffraction and electronic microprobe. Shales are constituted of trioctahedral smectite, quartz, gypsum and dolomite. They change to quartz and talc at 2,1 meters under the sill. Dolostones containing talc and calcite are founded from 6,5 to 1,3 meters under the intrusion while serpentine and calcite occur closer to the sill. Over the intrusion oolitic dolostone are silicified. Claystone and marl contain pyroxene, respectively, at 0,3 and 1 meters over the intrusion.

INTRODUÇÃO

Intrusões ígneas de magma básico e subsidiariamente alcalino, que se manifestaram nos tempos pós - Triássicos, são bastante comuns na Bacia do Paraná. Níveis de rochas pelíticas são preferenciais no alojamento de *sills*. A fissilidade e os planos de estratificação facilitaram a penetração do magma nos pelitos das formações Ponta Grossa, Irati, Serra Alta e Teresina, causando um halo térmico ao redor desses (Gomes, 1959; Girardi *et al.*, 1978; Cerqueira & Santos Neto, 1986; Santos *et al.*, 2003). Com o objetivo de analisar as alterações mineralógicas causadas por essas intrusões nas rochas da Formação Irati, na porção norte da Bacia do Paraná, foi escolhida a Pedreira SUCAL-GO. Situada a 4 km a norte da cidade de Perolândia-GO, essa pedreira expõe nas frentes de lavra pacotes de folhelhos e rochas carbonáticas, alguns contendo intrusões ígneas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na Pedreira SUCAL foram feitos perfis estratigráficos e coleta de amostras nas frentes de lavra I, II e III. Nas duas primeiras observa-se um *sill* de diabásio de cerca de 13 m, não ocorrendo este na Frente de Lavra III (Figura 1).

A caracterização mineralógica de amostras de rochas pelíticas e carbonáticas foi feita por petrografia ótica, análises de difração de raios-X – DRX e microssonda eletrônica – ME, todas no IG-UnB. A identificação dos filossilicatos por DRX foi feita com amostras totais e na fração argila, sendo esta glicolada e aquecida. Os difratogramas foram interpretados com o auxílio do programa JADE 3.0 e com o banco de dados PC-PDF (Power Diffraction File PDF para PC). Com análises de ME calculou-se a fórmula estrutural dos filossilicatos e piroxênios, recalculando, para os últimos, os valores percentuais em peso de óxidos para a base de 12 cargas negativas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na pedreira estudada a Formação Irati foi dividida, da base para o topo, nas fácies Carbonática Dolomítica-FCD, Pelítica Inferior-FPI, Carbonática Oolítica-FCO e Pelítica Superior-FPS (Figura 1). A FCD caracteriza-se por camadas de cerca de 5 a 10 cm de dololutito laminado cinza. Esses são intercalados com níveis de aproximadamente 0,5 cm de folhelho síltico cinza escuro. Esta fácies ocorre nas frentes de lavra II e III e parece não ter sido afetada pela intrusão. A FPI ocorre com um predomínio de folhelho síltico cinza escuro na base e folhelho físsil preto na parte superior. Entre as camadas de 10 a 15 cm de folhelho ocorrem camadas de 2 a 5 cm de dololutito laminado cinza, argilito preto e concreções de silexito. Presente na porção superior da Frente de Lavra III (sem influência da intrusão), esta fácies está diretamente abaixo do *sill* nas frentes de lavra II e I, com menos de 1 m de exposição nesta última. A FCO é caracterizada por camadas de calcário oolítico de 10 a 25 cm de espessura, separadas por intercalações de argilito laminado, calcilutito, marga e folhelho. Esta fácies é encontrada na Frente de Lavra - I, imediatamente acima do *sill*. A FPS, que superpõe a FCO, caracteriza-se por um pacote de folhelho físsil preto intercalado com marga, destacando-se a maior concentração relativa de fósseis nessa fácies. Esta fácies também parece não ter sido afetada pelo *sill*.

Conforme as análises por DRX, os folhelhos da FPI da Frente de Lavra III, onde não se observa intrusão ígnea, são constituídos predominantemente por esmectita trioctaédrica e quartzo, seguidos de gipsita, dolomita e traços de ilita e caulinita. As rochas carbonáticas desta fácies apresentam grande homogeneidade nas proporções minerais, com predominância de dolomita seguida de quartzo, esmectita trioctaédrica, ilita e caulinita (Figura 2a). A composição mineral dos folhelhos e dolomitos dessa frente serve de controle para comparação com a mineralogia das rochas próximas ao *sill*.

Na Frente de Lavra - II os folhelhos da FPI são constituídos na sua porção inferior por esmectita trioctaédrica, quartzo e subsidiariamente gipsita, ilita, caulinita e dolomita. A cerca de 2,1 m do *sill* sobrejacente surge o talco. Este, juntamente com o quartzo, persiste até o contato com a intrusiva, enquanto os demais minerais desaparecem (Figura 2b). Nos dolomitos observa-se o aparecimento de talco e calcita na base da fácies,

a 6,5 m de distância da intrusão. Esses minerais aumentam quantitativamente em direção ao *sill*. O aumento de calcita continua até a intrusão, mas o talco torna-se traço a 1,3 m do *sill*, quando a serpentina torna-se o principal filossilicato (Figura 2c).

O calcarenito oolítico da FCO encontra-se silicificado, e além do quartzo, ocorre calcita, talco e esmectita trioctaédrica. O calcilutito é composto por calcita e pequenas proporções de serpentina e esmectita trioctaédrica. O argilito é constituído de esmectita trioctaédrica e em menor quantidade serpentina, ilita, quartzo e interestratificados. A 30 cm do *sill*, o argilito contém também piroxênio (Figura 2d). A marga, que ocorre a 1 m da intrusão, tem predomínio de calcita, seguida de esmectita trioctaédrica, piroxênio, serpentina e traços de ilita e quartzo. Os piroxênios da marga e do argilito não foram observados nas análises petrográficas, dadas as suas dimensões sub-microscópicas. Por ME, foi determinada a composição desses piroxênios, verificando-se que ambos são magnesianos e distinguem-se no conteúdo de Ca, maior no piroxênio da marga que do argilito, conforme mostram as fórmulas estruturais:

Piroxênio da marga:

$$(Ca_{0,6-0,7}\ Na_{0,01-0,02}\ Mg_{1,02-1,22}\ Fe^{2+}_{0,1-0,12}\ Al_{0,05})_{-2}\ Si_2\ O_6$$

Piroxênio do argilito:

$$(Ca_{0,01-0,08}\ Na_{0,01-0,02}\ Mg_{1,5-1,42}\ Fe^{2+}_{0,14-0,17}\ Al_{0,07-0,12})_{-2}\ Si_2\ O_6$$

CONCLUSÕES

As alterações mineralógicas observadas nas rochas da Formação Irati, em função do aumento de temperatura, variam com o litotipo e a distância do *sill*. A transformação mais freqüente, observada tanto nas rochas carbonáticas quanto em pelitos, consiste na reação da dolomita com quartzo e água para formar talco, calcita e liberar CO_2 (Deer *et al.*, 1966). Entretanto essa reação é observada a até 6,5 m de distância da intrusão nas rochas carbonáticas e 2,1 m nos pelitos, podendo essa variação ser explicada pela quantidade de dolomita disponível no sistema. As rochas carbonáticas no contato com a intrusão contêm serpentina, que diminui com o aumento da distância, dando lugar ao aparecimento do talco. Tendo esses dois minerais uma composição química semelhante, a estabilidade pode estar relacionada com a disponibilidade de sílica no sistema, uma vez que ambos podem ser estáveis a temperaturas inferiores a 800°C (Deer *et al.*, 1966). O piroxênio, que ocorre na marga e no argilito, pode ter se formado a partir da reação da dolomita com quartzo ou argilominerais (Girardi *et al.*, 1978; Dondi *et al.*, 1998). O seu tamanho, da ordem de micrômetros, indica que este teve tempo para nucleação, mas não para o crescimento, devido às características do metamorfismo de contato. A partir desses dados, observa-se que o efeito térmico causado pela intrusão ígnea modificou a mineralogia preexistente nas rochas da Formação Irati a até cerca de 6,5 m da intrusão.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho está sendo realizado com suporte do projeto CTPETRO/CNPQ processo 471907/01-4 (NV), coordenado pelo Prof. Dr. Roberto Ventura Santos. Conta ainda com o auxílio do CNPq (bolsa de mestrado para Camila Wense Dias dos Anjos).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CERQUEIRA, J.R. & SANTOS NETO, E.V. 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. *Congresso Brasileiro de Petróleo*, 3. Anais. Rio de Janeiro, TT-73, 15p.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. 1966. *An Introduction to the rock forming minerals*. London. Longmans, Green and Co., 559p.

DONDI, M.; ERCOLANI, B.; FABBRI, B. & MARSIGLI, M. 1998. An approach to the chemistry of pyroxenes formed during the firing of Ca-rich silicate ceramics. *Clay Minerals*, 33:443-452.

GIRARDI, V.A.V.; MELFI, A.J. & AMARAL, S.E. 1978. Efeitos Termais associados aos diabásios mesozóicos da Bacia do Paraná. *Bol. Inst. Geoc.*, USP, 9:47-55.

GOMES, J.B.P. 1959. Algumas observações sobre as intrusões de diabásio na Bacia Sedimentar do Paraná. *Bol. Téc. Petrobras*, 2:8-12.

SANTOS, R.V.; DANTAS, E.; ALVARENGA, C.J.S. DE; BERTRAN, F.; REIS, W.; GUIMARÃES, E.M.; OLIVEIRA, C.G.; APARECIDO, D.; MARQUES-TOIGO, M.; MENDONÇA, J.G.; ANJOS, C.W.D. & MEDEIROS, S.R. 2003. Geochemical and Thermal effects of Basic Intrusive Rocks on sediments from the Irati Formation – Northewestern Paraná Basin. *Congresso Brasileiro de Isótopos* (no prelo).

Figura 1

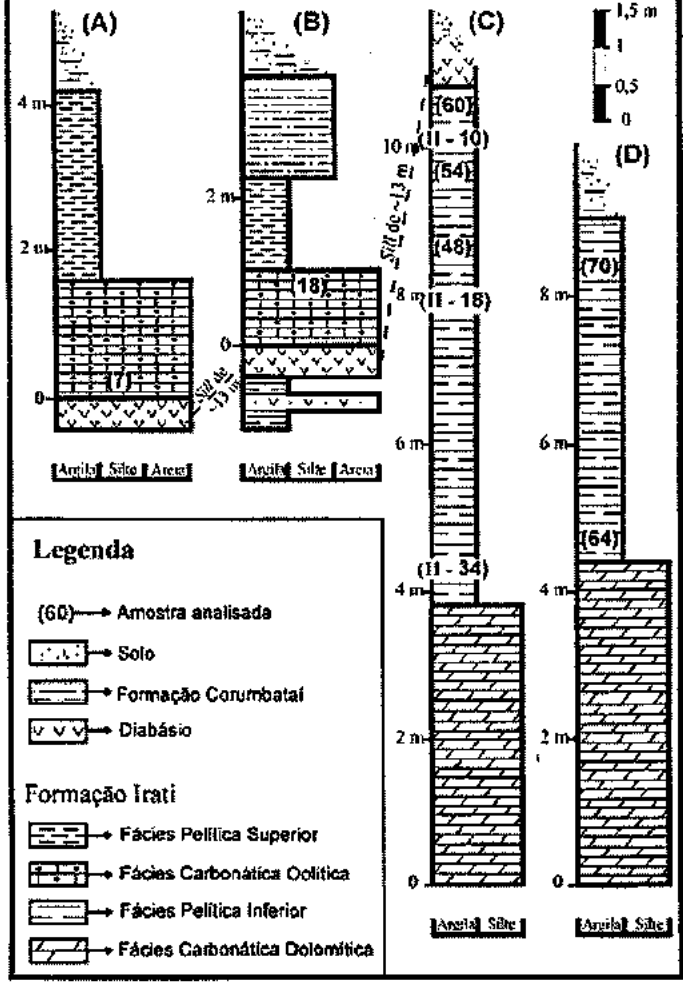


Figura 2

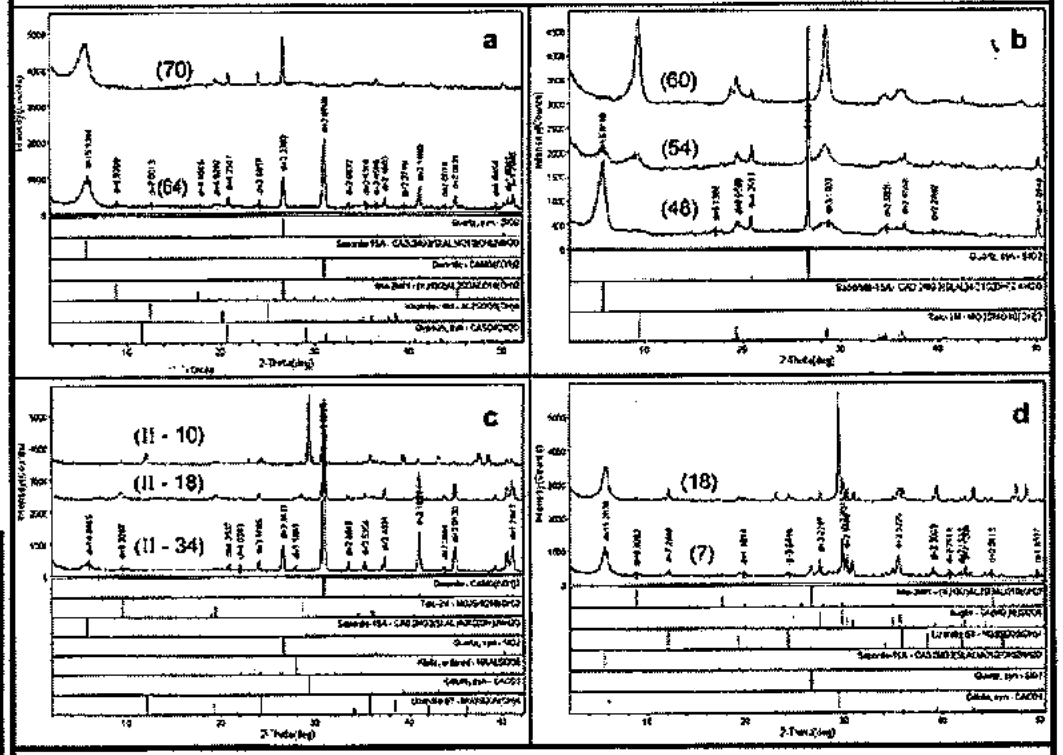


Figura 1 - Colunas estratigráficas da Formação Irati na Pedreira SUCAL - GO. As colunas (A) e (B) pertencem à Frente de Lavra - I da pedreira, as colunas (C) e (D) pertencem, respectivamente, às frentes de lavra II e III.

Figura 2 - Difratogramas mostrando a composição mineralógica de : **a** - dolomito (64) e folhelho (70) sem influência da intrusão ígnea; **b** - folhelhos e **c** - dolomitos da Frente de Lavra II; **d** - .argilito (7) e marga (18) com piroxênio .

GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS BANDADAS NA REGIÃO DE PIUM-HÍ, SUDOESTE DE MINAS GERAIS

Fernandes, N.H.[1]; Carvalho, S.G.[2]; Veríssimo, C.U.V.[3] & Parente, C.V.[4]

[1,3,4]Departamento de Geologia (UFC). Fortaleza-CE. nedsonhf@bol.com.br; [2]Departamento de Petrologia e Metalogenia (UNESP). Rio Claro-SP. carvalho@rc.unesp.br

ABSTRACT

The layers of banded iron-formations in the oxide facies in the area of Pium-hí (MG), occur in a supracrustal aloctone sequence denominated Lavapés Group. The medium concentrations of Y, Zr, Sc, Cu, Cr, Ni and Co are below the average of the oceanic crust. On the other hand, the values for Ba, Nb, Rb and Hf are above crustal average while the value of Zn is practically equal. The geochemical standard of ETR when normalized by NASC is characterized superficially by anomaly positive of Eu and negative of Ce and with Eu_n/Eu^* corresponding between 0,47 and 1,38. When compared to the iron-formations of the world, the medium geochemical standard of the trace-elements and the rare-earths of Pium-hí seemed to be similar of the Neoproterozoic glaciogenics like Raptan's Types in Canada, including nodular, hematitic sandstone, banded, hematita chert and pisolitic-chert. This similarity is evidenced by the positive anomaly of Eu and negative of Ce.

INTRODUÇÃO

As formações ferríferas bandadas presentes na região de Pium-hí no sudoeste do Estado de Minas Gerais ocorrem intercaladas em uma Seqüência Carbonosa Ferrífera (SCF), porção integrante de uma seqüência supracrustal de natureza alóctone designada como Grupo Lavapés. O Grupo Lavapés de idade neoproterozóica, na região cavalga as rochas metassedimentares do Grupo Paciência, porção superior do *Greenstone Belt* de Pium-hí, de idade arqueana. As rochas desse grupo são constituídas por metassedimentos de composição variada, intensamente milonitizados por zonas de transcorrências. Na SCF as camadas de formações ferríferas bandadas estão intimamente interdigitadas a sericita xistos carbonosos escuros, lentes de manganês e de rochas metaultrabásicas portadoras de cromititos.

As formações ferríferas da fácies óxido foi subdividida petrograficamente em dois tipos principais (bandados e maciços), e de acordo com o tipo de óxido e hidróxido de ferro presente. Os termos bandados são representados por hematita + magnetita + goethita; hematita + especularita + magnetita; especularita + hematita + magnetita + goethita, enquanto que, os termos maciços são representados por especularita + hematita + magnetita e goethita. O objetivo deste trabalho é a caracterização geoquímica dosada para elementos-traço incluindo Ba, Nb, Rb, Y, Zr, Sc, Sr, Hf, Zn, Cu, Cr, Ni e Co e terras raras incluindo La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu das formações ferríferas bandadas (fácies óxido).

ASPECTOS DA GEOLOGIA DA REGIÃO DE PIUM-HÍ

O *Greenstone Belt* de Pium-hí (GBP) e o Grupo Lavapés estão inseridas na Província Estrutural Tocantins de Almeida *et al.* (1981), limitada a noroeste e a leste pela Província São Francisco e a sul pela Província Mantiqueira.O Grupo Lavapés encontra-se sobreposto tectonicamente ao Grupo Paciência, constituindo uma associação de sedimentos clásticos (quartzitos e conglomerados), xistos a sericita, clorita, quartzo e carbonatos, contendo lentes grafitosas, formações ferríferas bandadas e manganesíferas, assim como corpos máfico-ultramáficos contendo cromititos. As rochas são predominantemente miloníticas, cuja deformação permitiu o estiramento dos corpos cromitíferos, gerando formas boudinadas, dobradas e alongadas, semelhantes às feições encontradas em maciços ofiolíticos (Schrank & Silva, 1993). As paragêneses metamórficas são da fácies xisto-verde incongruente com a deformação observada.

GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS

Elementos-Traço

Os dados químicos para um número de elementos-traço nas formações ferríferas bandadas de Pium-hí mostraram uma concentração média no geral muito baixa, uma característica comum da grande maioria das formações ferríferas bandadas do mundo (Eichler, 1976; Maynard, 1983). As concentrações médias dos elementos traços presentes nas formações ferríferas bandadas de Pium-hí foram comparadas com outras formações ferríferas arqueanas e proterozóicas e normalizadas pela crosta oceânica de Taylor & Mclenann (1985) (Figura 01). As concentrações de Y, Zr, Sc, Sr, Cu, Cr, Ni e Co estão abaixo da média da crosta oceânica. Por outro lado, os valores para o Ba, Nb, Rb e Hf estão acima da média crustal, enquanto que o valor para o Zn é igual ao da crosta oceânica (Figura 1).

Quando os valores dos elementos-traço são comparados, observa-se uma forte afinidade entre as formações ferríferas de Pium-hí com às do Tipo Rapitan (nodular e arenito hematítico) de Klein & Beukes (1993). As de Pium-hí e as do Tipo Rapitan apresentam-se enriquecidas em Ba, Nb e Rb, empobrecidas em Y, Zr, Sc, Sr, Cu, Cr, Ni e Co e igual em relação ao Zn

quando normalizados pela média crustal (Figura 1). A única diferença entre as duas formações ferríferas é em relação ao Hf acima e abaixo da média crustal respectivamente em Pium-hí e no Tipo Rapitan (arenito hematítico).

ELEMENTOS TERRAS RARAS

As formações ferríferas pré-cambrianas (arqueanas e proterozóicas) de um modo geral apresentam anomalias positivas de Eu e negativas de Ce, além de significativo empobrecimento dos elementos terras raras leves (ETRL) e enriquecimento dos elementos terras raras pesados (ETRP) quando normalizados pelo NASC (Composição do Folhelho Norte-Americano) de Gromet *et al.* (1984). O enriquecimento do Eu é geralmente interpretado como decorrência da contribuição de soluções hidrotermais na água do mar durante a precipitação dos sedimentos ferríferos, conduzindo os pesquisadores a consubstanciar um modelo no qual o ferro e os ETR são provenientes, na maior parte, de sistemas hidrotermais submarinos (Graf, 1978; Fryer, 1983; Fryer *et al.*, 1979, Klein & Beukes, 1992).

As concentrações dos elementos Terras Raras nas formações ferríferas bandadas de Pium-hí são mais elevadas (entre 5,27 e 58,48 ppm) se comparadas com a maioria das outras formações ferríferas pré-cambrianas. O padrão geoquímico médio dos ETR apresenta uma superficial anomalia positiva de Eu, anomalia negativa de Ce e com Eu_n/Eu^* entre 0,47 e 1,38 (Figura 2). Um decréscimo contínuo na magnitude da anomalia do Eu nas formações ferríferas bandadas são devidas a suas idades, sendo maiores nas mais antigas e menores nas mais jovens, desaparecendo completamente na formação ferrífera nodular do Tipo Rapitan (Klein & Beukes, 1992). As formações ferríferas de Pium-hí possuem superficiais anomalias positiva de Eu e negativa de Ce.

A idade do Grupo Lavapés, e por conseguinte das formações ferríferas bandadas, na região de Pium-hí é interpretada como sendo neoproterozóica. As rochas do Grupo Lavapés estão sotopostas aos estratos possivelmente glaciais da Formação Samburá (conglomerados com seixos facetados com formas de ferro-de-engomar) do Grupo Bambuí. Essas constatações levam à interpretação de que o sudoeste de Minas Gerais sofreu influência de glaciações no neoproterozóico, e dessa forma, as formações ferríferas de Pium-hí teriam se formado sobre um clima glacial. Portanto, elas poderiam ser desta forma correlacionáveis as glaciogênicas neoproterozóicas do Tipo Rapitan do Canadá (Figura 3).

CONCLUSÕES

As concentrações de Y, Zr, Sc, Sr, Cu, Cr, Ni e Co estão abaixo da média da crosta oceânica. Por outro lado, os valores para o Ba, Nb, Rb e Hf estão acima da média crustal, enquanto que o valor de Zn é igual ao da crosta oceânica. O padrão geoquímico dos ETR é caracterizado por anomalia superficialmente positiva de Eu e negativa de Ce. Quando comparadas a outras formações ferríferas mundiais, as de Pium-hí parece correlacionar-se às formações ferríferas neoproterozóicas do Tipo Rapitan.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M.; BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R.A. 1981 Brasilian structural province: an introduction. *Earth. Sci. Rev.*, (17):1-29.

EICHLER, J. 1976. Origin of the Precambrian banded iron-formations. In: WOLF, K.H. (ed.). *Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits*. Ed. Elsevier, p. 157-201.

FRYER, B.J. 1977b. Trace element geochemistry of the Sokoman Iron-Formation. *Can. J. Earth Sci.*, (14):1598-1610.

FRYER, B.J. 1983. Rare earth elements in iron-formations. In: TRENDALL, A.F. & MORRIS, R.C. (ed.). *Iron-Formations: Facts and problems*. Ed. Elsevier, p.345-359.

FRYER, B.J.; FYFE, W.S.; KERRICH, R. 1979. Archaean volcanogenic oceans. *Chem. Geol.*, (24):25-33.

GRAF Jr., J. L. 1978. Rare earth elements, iron-formations and sea water. Geochim. Cosmochim. *Acta*. (42):1845-1850.

GROMET, L.P.; DYMEK, R.F.; HASKIN, L.A. & KOROTEV, R.L. 1984. The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (47):925-939.

KLEIN, C. & BEUKES, N.J. 1993. Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan iron-formation in Canada. *Econ. Geol.*, (88):542-565.

KLEIN C. & BEUKES, N.J. 1992 Proterozoic Iron-formations. In: KONDIE, K.C. (ed.). *Proterozoic Crustal Evolution*. Elsevier Science Publishers, p.383-418.

MAYNARD, J.B. 1983. *Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits*. New York, Springer-Verlag, 305p.

SCHRANK, A. & SILVA, M.G. 1993. Greenstones Belts do Cráton do São Francisco, Brasil. *Simpósio do Cráton do São Francisco e Suas Faixas Marginais*. SBG, (2):85-118.

TAYLOR, S.R; McLENNAM, S.M. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, p.312.

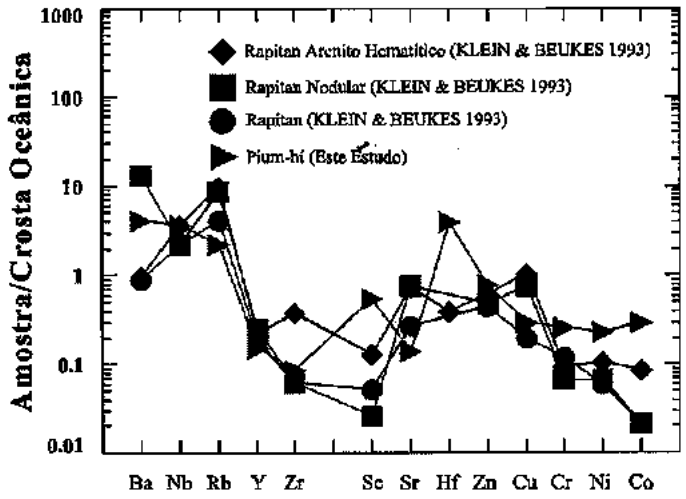


Figura 1. Padrão geoquímico dos elementos traços para as formações ferríferas bandadas da região de pium-hí (MG) e do Tipo Rapitan do Canadá.

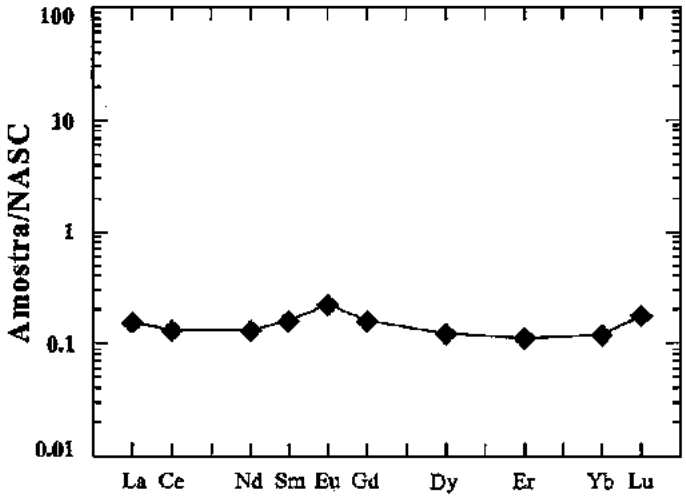


Figura 2. Padrão geoquímico médio dos elementos terras raras para as formações ferríferas bandadas da região de Pium-hí (MG).

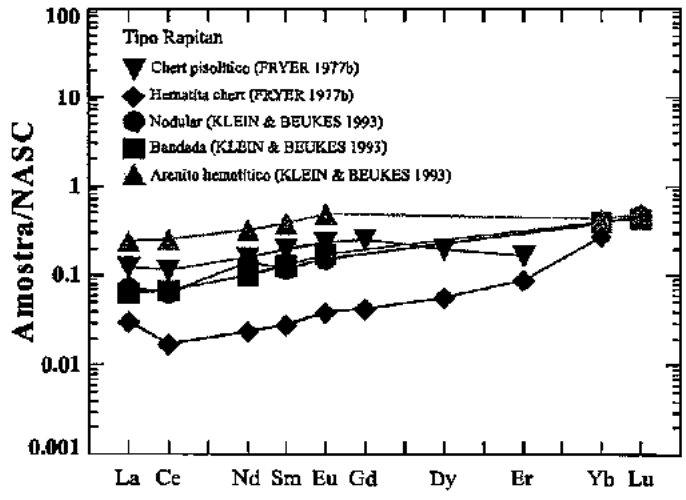


Figura 3. Padrão geoquímico médio dos elementos terras raras para as formações ferríferas bandadas do Tipo Rapitan do Canadá

VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ERUPÇÃO DOS BASALTOS TOLEIITICOS NA CORDILHEIRA ATLÂNTICO SUL

Sichel, S.E.[1]; Szatmari, P. [2]; Mello, S.L.M.[1] & Alves, E.C.[1]

[1]Dept.Geologia, LAGEMAR (UFF). Niterói-RJ. susanna@igeo.uff.br; [2]CENPES, Petrobras. Rio de Janeiro-RJ. szatmari@cenpes.petrobras.com.br

ABSTRACT

Petrological and geochemical variation along the South Atlantic Ridge show that eruption temperature for the primitive basaltic glasses (MG# > 64) decrease systematically along the ridge from 0° to 42°S. However, the existence of cold upper mantle beneath the equatorial Mid-Atlantic Ridge was inferred from the analysis of ridge axis morphology and the petrology of both basalts and uplifted abyssal peridotites in St. Paul Transform Zone. The existence of an old subduction zone in the Equatorial Atlantic was first suggested by the analysis of Re-Pt-Os concentrations and Os isotopic composition of abyssal peridotites (1) from Saint Paul Fracture Zone. Tomographic evidence, in combination with the geochemical data supports that a fossil subducting slab is present in this region (2) (3) (4). The existence of a fossil subduction in the Equatorial Atlantic is further corroborated by paleo-reconstructions for the period between 460 and 300 Ma (2). The high eruption temperature of the tholiitic basalts in the Atlantic Equatorial, given by plagioclase and olivine geothermometry, is here explained by a high angle subduction zone.

INTRODUÇÃO

Esta pesquisa visa explicar as altas temperaturas de erupção dos basaltos toleiíticos ao longo da Cordilheira Meso - Atlântica, no Atlântico Equatorial com a presença de uma litosfera tipicamente mais fria que em outras áreas do Atlântico (Bonatti, 1990; 1993 e Hekinian *et al.*, 2000). A existência de um material litosférico mais antigo nesta área, foi sugerido através dos resultados das análises de Re- Os e Pt nos peridotitos abissais da Zona de Fratura de São Paulo (Esperança *et al.*, 1999). Dados tomográficos combinados com modelos de paleo-reconstrução e dados geoquímicos (Maia *et al.*, 2001; Sichel *et al.*, 2001, 2002) suportam a hipótese de uma zona de subdução fóssil no Atlântico Equatorial.

VARIAÇÃO DA TEMPERATURA AO LONGO DA CORDILHEIRA MESO ATLANTICA SUL

Temperaturas de erupção obtidas em vidros basálticos dragados ao longo da Cordilheira Meso-Atlântica Sul (CMAS), 1°S a 42°S, foram estimadas em 692 cristais de plagioclásios, através de análise por microssonda eletrônica (Sichel, 1990,1995).

A composição dos basaltos ao longo das CMAS variam entre olivina toleiitos a raros quartzo toleiitos (MG# 51,3-68,2). A maioria são basaltos frescos contendo vidro vulcânico, porém mostram algumas texturas que refletem taxa de resfriamento, distintas (vidro a holocristalina). O plagioclásio é o mineral mais abundante nestas rochas, seguido pela olivina, clinopiroxênio e raros espinélios. Ele constitui em média 10-15% do volume da rocha, ocorrendo como finos cristais prismáticos a fenocristais de até 2,5 mm, que comumente apresentam inclusões fluidas, indicando a existência de duas gerações de plagioclásio.

Cristais de plagioclásio (An_{62} a An_{98}) variam sua composição em relação ao tamanho (feno ou microfeno cristais) e a posição no próprio cristal (borda ou núcleo). A variação no conteúdo de anortita pode refletir grande variação de temperatura de cristalização, mistura de magmas e/ou diferentes *sets* tectônicos (formação do cristal na câmara magmática, no conduto para a superfície, ou uma ainda cristalização após a erupção). Constatou-se que alguns fenocristais não se encontram em equilíbrio com o magma. Estes contêm alto teor de anortita e, possivelmente, foram formados em um magma mais primitivo, e, posteriormente incorporado num liquído mais evoluído, através de mistura de magma numa câmara magmática.

A temperatura de cristalização do plagioclásio pode ser determinada pelo coeficiente de partição entre o conteúdo de Na no cristal e o conteúdo de Na no magma.

$Ln(Na^{pl}/Na^{liq}) = 8500/T + (-5.77)$ (Drake, 1976)

Onde o Na^{pl} expressa a concentração do Na no plagioclásio e, Na^{liq} representa a concentração do Na no vidro vulcânico, e T é a temperatura em °K.

Os basaltos na CMAS cristalizaram-se entre 1110 e 1321°C. A temperatura decresce ao longo da cordilheira no Atlântico Sul. Este decréscimo de temperatura é melhor observado quando só utiliza-se nos cálculos os magmas mais primitivos, (MG#>64), eliminado assim o efeito de fracionamento de mineral.

CONCLUSÃO

Apesar de a temperatura de erupção ao longo da Cordilheira Meso-Atlântica Sul mostrar uma diminuição de gradiente para o sul, existe um paradoxo já que o Atlântico Equatorial é a região que apresenta menos vulcanismo e mais fraturamento, sugerindo ser uma região mais fria. É conhecido através de tomografia mantélica, estudos de paleo-reconstrução e de isótopos de Re-Os, que o manto sob Atlântico Equatorial é mais frio devido a uma subducção preteria (1 - 0,4 Ba) Esperança *et al.*, 1999; Maia *et al.*, 2001; Sichel *et al.*, 2001; 2002).

Para colocar estas duas observações contraditórias num mesmo contexto, sugerimos aqui, que esta zona de subducção que afeta a temperatura de erupção, a quantidade de fusão parcial do manto na região do Arquipélago São Pedro - São Paulo (1°N) tenha ocorrido em alto ângulo. Desta maneira, a subducção pretérita não irá afetar a profundidade de segregação nem a temperatura de erupção dos basaltos da Cordilheira Meso-Atlântica Equatorial. Esta zona de subducção pretérita também explica as inclusões de composição boninítica trapeadas nos fenocristais de plagioclásio ocorrente na Região Equatorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ESPERANÇA, S.; SICHEL, S.E.; WALKER, R.J.; HORAN, M.F.JUTEAU, T.& HEKINIAN, R. 1999. Some Abyssal Peridotites From Cold Oceanic Lithosphere are Old (abstract). *Annual V.M. Goldschmidt Conference*, 9. USA. LPI Contribution 971, 81.

MAIA, M.; SICHEL, S.E; ESPERANÇA, S. & THIROT, J. 2001. The Equatorial Atlantic "cold spot": Constraints from osmium isotope composition, plate kinematics and tomography. EUG XI – *Mar. Geol. Geoph.*, 516.

SICHEL, S.E.; MAIA, M.E & ESPERANÇA, S. 2002. Evidências Geológicas, Geoquímicas, Petrológicas, Isotópicas, Tomográficas e de Paleo Reconstrução da Existência de Uma Zona de Subdução Pretérita no Atlântico Equatorial. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41. Anais. João Pessoa, S12- 424.

SICHEL, S.E.; ESPERANÇA, S; MAIA, M. & ARAUJO, A.L.N. 2001. Additional Evidence to the Existence of a Subducted Plate Beneath Equatorial Atlantic. Revista Comunicaciones. *South American Symposium on Isotope Geology*, 3. Pucón, Chile. 52: 92.

SICHEL, S.E.; MAIA, M.; ESPERANÇA, S.; HEKINIAN, R.; JUTEAU, T.; MEISS, L. & ALVES, E.C. 2001. Synthesis on the Tectonics of the St. Paul Transform Fault, Equatorial Atlantic. *Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica*, 7. Salvador-BA. CD-Rom.

BONATTI, E. 1990. Subcontinental mantle exposed in the Atlantic Ocean on St. Peter –St. Paul Islets. *Nature*, 345:800-802.

BONATTI, E. 1993. A cold suboceanic mantle belt at the Earth's Equator. *Science*, 261:315-350.

HEKINIAN, R.; JUTEAU, T.; GRACIA, E.; SICHLER, B.; SICHEL, S.; UDINTSEV, G.; APPRIOUAL, R. & LIGI, M. 2000. Submersible observation of Equatorial Atlantic mantle: The St. Paul Fracture Zone region. Region. *Mar. Geophy. Resch.* 21: 529-560.

SICHEL, S.E. 1990. *Petrology and Geochemistry of the South Atlantic Ridge and Geochemical variation along the Cameroon Volcanic Line*. University of Rhode Island, 537p. PhD Thesis.

SICHEL, S.E. 1995. SiO_2-MgO tholeiites and picrites: two primary melt compositions along the South Atlantic Ridge. International Symposium on the Physics and Chemistry of the Upper Mantle. *Ann. Acad. Bras. Ci.*, 67: 271-277.

DRAKE, M.J. 1976. Plagioclase-melt equilibria. *Geochim. Cosmoschim. Acta* 40: 457-465.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE PARTE DO PLUTONISMO EO-NEOPROTEROZÓICO NO LIMITE NORTE DO DOMÍNIO ESTRUTURAL CENTRAL DA PROVÍNCIA BORBOREMA

Guimarães, I. P [1] & Brito Neves, B.B. [2]

[1]Departamento de Geologia (UFPE). ignez@ufpe.br; [2] Instituto de Geociências (USP). bbleybn@usp.br

ABSTRACT

The studied orthogneisses, 925Ma to 952Ma, constitute a belt around 700km long, from the Atlantic coastline in the east to the Riacho do Pontal Fold Belt in the west. They are peraluminous to slightly metaluminous, SiO_2 – rich (70.5 – 76.0%), have high alkalis contents ($K_2O + Na_2O$ = 7.0 to 10.0) with K_2O/Na_2O ratios ranging from 1.5 to 2.4, low Sr (20 a 150ppm) and Nb (12 to 22 ppm), variable Ba (100 - 1260 ppm), Rb (164 - 400ppm) and Zr (144 – 408ppm) contents and high abundances of Y (41 to 80ppm) and Ga (19 to 30ppm). The studied granitoids have relatively high zircon saturation temperatures (782°C – 882°C)

The Chondrite normalized REE patterns are characterized by $(Ce/Yb)_N$ ratios ranging from 2,5 and 10,0 and negative Eu anomalies (Eu* 0.23 – 0.50).

The spidergram patterns are characterized by LILE/HFSE ratios around 10, troughs at Nb, Sr and Ti. The troughs at Sr associated to the negative Eu anomalies and the geochemical signature of the granitoids, suggest that they were produced during extension, by high temperature partial melting of a crustal source, leaving plagioclase in the residue.

INTRODUÇÃO

Ortognaisses (925Ma - 952Ma; Kozuch *et al.*, 1997, Brito Neves *et al.*, 2001) constituem uma feição litológica importante do Ciclo Cariris Velhos (Eo-neoproterozóico) na Província Borborema. Estes granitóides formam uma faixa que se estende por cerca de 700km, desde a linha de costa até a Faixa Riacho do Pontal a oeste.

Neste trabalho são apresentados e discutidos os dados geoquímicos relativos às intrusões do Terreno Alto Pajeú na área São José do Egito – Brejinho (Ambó – Placas de Piedade, Serrote dos Macacos e Morro do Cruzeiro) e, na área Soledade - Pocinhos (Pedro Agra)

GEOLOGIA E PETROGRAFIA

Os granitóides estudados encontram-se encaixados no Complexo São Caetano (Santos, 1995), o qual compreende uma seqüência metassedimentar e metavulcano-clástica, com uma componente vulcânica dominantemente félsica. Os

protólitos dos metassedimentos são pelitos/psamitos e grauvacas. Idade de 995 ± 12Ma foi determinada pelo método U/Pb em zircão para a sedimentação do Complexo São Caetano, mostrando pequeno intervalo de tempo (50Ma) entre a idade destas intrusões e da seqüência encaixante.

Alguns pesquisadores consideram o ciclo Cariris Velhos como sendo um ciclo orogenético completo com geração de rochas e metamorfismo enquanto um outro grupo considera o ciclo Cariris Velhos apenas como gerador de magmatismo, sendo o metamorfismo de idade brasiliana. Datação pelo método Rb-Sr em moscovitas dos ortognaisses Pedro Agra, forneceu idade de 589 ± 5Ma (Brito Neves *et al.*, 2001), sugerindo uma idade Brasiliana para o metamorfismo.

Dois tipos petrográficos foram identificados: 1) *augen gnaisses* grossos, localmente migmatizados, com composição variando de moscovita, biotita monzogranito a sienogranito, com presença localizada de granada e turmalina (Ambó, Serrote dos Macacos, Morro do Cruzeiro) e 2) Ortognaisses médios placosos, com composição moscovita, biotita monzogranito, localmente apresentando bandas ricas em quartzo e turmalina (Pedro Agra). Segundo a classificação proposta por Barbarin (1999), os granitóides estudados são classificados como MPGs.

GEOQUÍMICA

Foram analisadas amostras das diferentes intrusões por ICP-AES e ICP-MS no ACME Laboratory, Canadá, para elementos maiores, traço e terras raras.

Os granitóides estudados são peraluminosos a levemente metaluminosos, enriquecidos em SiO_2 (70,5 – 76,0%), mostram elevados teores de álcalis, com $K_2O + Na_2O$ variando de 7,0 a 10,0% e, razões K_2O/Na_2O variando de 1,5 a 2,4. Os granitóides de Ambó apresentam teores de K_2O levemente mais elevados quando comparados aos outros granitóides estudados. Mostram baixos teores de Sr (20 a 150) ppm, teores variados de Ba (100 a 1260 ppm), Rb (164 a 400ppm) e Zr (144 – 408ppm). Os teores de Y são elevados e variados (41 a 80 ppm), o mesmo se observando em relação ao Ga (19 a 30ppm). Os teores de Nb variam de 12 a 22 ppm. Os granitóides estudados são quimicamente semelhantes aos granitóides aluminosos tipo-A da Austrália (King *et al.*, 1997).

Dados experimentais de Wolf & London (1997), indicam que a cristalização de turmalina em granitóides reflete cristalização destes granitóides a partir de magma granítico peraluminoso (ASI ~1,3), saturado em água, e com concentrações de B_2O_3 ~2%. Magmas com valores de ASI < 1,2 não cristalizam turmalina, independente da concentração de boro. Análises de B ainda não foram realizadas nos granitóides estudados entretanto, os valores de ASI nestes granitóides são menores que 1.2, sendo que nos granitóides com turmalina os valores de ASI não ultrapassam 1,03. Acosta-Vigil *et al.* (2001) observaram esta mesma relação em áreas migmatíticas em Ronda, sul da Espanha. A cristalização de turmalina em rochas com ASI < 1,2, foi interpretada como refletindo cristalização rápida seguida de resfriamento rápido (undercooling) e independente da atividade da água.

Os padrões dos elementos terras raras, normalizados em relação ao condrito (Sun, 1980) são caracterizados por razões $(Ce/Yb)_N$ variando de 2,5 a 10,0 (3.3 a 4.0 nos granitóides do Ambó; 8 a 10 nos granitóides de Placas de Piedade; 2,5 a 3,8 na Fazenda Agra e 7 a 9 nos granitóides do Serrote do cruzeiro) e, anomalias negativas de Eu com profundidades variadas, sendo as mais profundas (Eu* ~ 0.23) observadas em granitóides de Ambó e Fazenda Agra. Estes padrões são semelhantes aos padrões de granitóides tipo-A.

Os padrões "spidergramas" normalizados em relação ao manto primitivo, para os ortognaisses estudados são muito semelhantes, sendo caracterizados por razões LILE/HFSE em torno de 10, com depressões em Nb, Sr e Ti. As fácies mais enriquecidas em biotita são enriquecidas em Hf e Zr, e como esperado em Ti. As depressões em Sr associadas a depressões em Eu sugerem que estas rochas foram geradas por fusão parcial de material crustal, deixando plagioclásio no resíduo.

Quando projetados nos diagramas discriminantes de ambientes tectônicos de Pearce *et al.* (1984) e Pearce (1996), os granitóides estudados caem dominantemente no campo dos granitos pós-orogênicos, com características de granitos intraplacas, o mesmo ocorrendo nos diagramas discriminantes de Maniar e Piccoli (1989). Granitóides pós-orogênicos podem apresentar características variando de tipo-I a tipo-A e são geralmente granitos "sensu stricto" (Pearce 1996). Variação entre tipo-I e tipo-A depende do material fonte envolvido ie., se derivado de manto, acima de zona de subducção mostra características de granito tipo-I se derivado de litosfera abaixo de margem passiva, mostram características de tipo-A

A grande variação de fontes possíveis para os granitos pós-orogênicos dificulta a classificação dos mesmos nos diagramas discriminantes de ambientes tectônicos: quando um componente envolvido na fonte tem assinatura de subducção, os granitos gerados por fusão desta fonte caem no campo de granitos de arco vulcânico, entretanto, se um componente intraplaca é envolvido, o granito gerado a partir desta fonte cai no campo de granitos intraplacas. Torna-se mais complicado quando componentes crustais e mantélicos são envolvidos na fonte destes magmas. Neste caso, os granitos mostram composição tendendo para o campo dos granitos de arco vulcânico. Logo, os diagramas discriminantes quando analisados isoladamente, refletem mais a fonte que o ambiente geotectônico.

As temperaturas calculadas com base na saturação em Zr são elevadas, variando de 782°C a 883°C.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Granitóides peraluminosos podem ser gerados a partir da fusão de diferentes tipos de fontes, podem ter evoluções distintas e, distintas composições mineralógicas. Granitóides peraluminosos a duas micas (MPGs) são gerados por fusão de rochas crustais em presença de água, e se concentram ao longo de zonas de cisalhamentos transcorrentes e zonas de empurrão, que cortam crosta espessada durante processo de colisão entre litosferas continentais (Barbarin, 1999). Em zonas de convergência ativa, sucessivos períodos de compressão e empilhamento crustal, gerando granitóides tipo MPG, alternam com períodos de descompressão durante o qual são gerados magmatismo cálcio alcalino de alto-K (KCG). Os MPGs estudados se concentram ao longo da porção sul zona de cisalhamento Patos, considerada por Brito Neves *et al.* (2000) como limite entre os terrenos Alto Pajeú e Rio Grande do Norte e, a oeste da Zona da cisalhamento Afogados da Ingazeira. A idade neoproterozóica da amalgamação destes terrenos é um ponto a ser levado em consideração. Esta zona de cisalhamento pode ter sido uma falha normal a 950Ma, associada a um evento extensional (rifte ?), e reativada durante o Neoproterozóico Superior como falha transcorrente. Outras questões a serem consideradas são: 1) ausência de granitóides KCG na área em questão, com idades semelhantes aos granitóides MPGs e, 2) associação cronológica entre os granitóides estudados e magmatismo vulcânico bimodal com rochas piroclásticas associadas, sugerindo ambiente extensional. Associações com idades similares descritas na África, têm sido descritas como associadas ao rifteamento que antecedeu a quebra de Rodínia (Tack *et al.*, 2001)

Os dados geoquímicos indicam que os granitóides estudados são de origem crustal, com mineralogia semelhante aos granitóides MPGs de Barbarin (1999) e geoquímica similar a de granitóides aluminosos tipo-A de King *et al.* (1997). O termo "granitóides aluminosos tipo-A" tem apenas implicações petrogenéticas, não significando granitóides anorogênicos. Granitóides aluminosos tipo-A e granitóides tipo-I foram intrudidos ao mesmo tempo no cinturão dobrado Lachlan – Austrália.

Os dados geoquímicos sugerem que os granitóides estudados foram gerados por fusão de fonte crustal félsica sob elevadas condições de temperatura e, intrudidos em ambiente extensional. Entretanto, ainda faltam dados para afirmar o significado do evento Cariris Velhos na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA-VIGIL, A.; PEREIRA, M.D.; SHAW, D.M. & LONDON, D. 2001. Contrasting behavior of boron during crustal anatexis. *Lithos*, 56:15-31.

BARBARIN, B. 1999. A review of the relationships between granitoid types, their origins and their geodynamic environments. Lithos, 46: 605-626.

BRITO NEVES, B.B.; SANTOS, E.J. & VAN SCHMUS, W.R. 2000. The tectonic history of the Borborema Province. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D.A. (eds). Tectonic evolution of the South American continent Rio de Janeiro. *International Geologycal Congress*, 38: 151-182.

BRITO NEVES, B.B.; CAMPOS NETO, M.C.; VAN SCHMUS, W.R. & SANTOS, E.J. 2001. O "Sistema Pajeú-Paraíba" e o "Maciço" São José de Campestre no leste da Borborema. *Rev. Bras. Geocências*, 312 173-184.

KING, P.L.; WHITE, A.J.R.; CHAPELL, B.W. & ALLEN, C.M. 1997. Characterization and origin of aluminous A-type granites from the Lachlan Fold Belt, Southeastern Australia. *J. Petrol.*, 383: 371-391.

KOZUCH, M.; BITTAR, S.B.; VAN SCHMUS, W.R. & BRITO NEVES, B.B. 1997. Late Mesoproterozoic and Middle Neoproterozoic magmatism in the Zona transversal of Borborema Province, NE Brazil. *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 15: 47-50.

MANIAR P.D. & PICCOLI, P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geol. Soc. of America Bull.*, 101: 635-643

PEARCE, J.; HARRIS, N.B.W. & TINDLE, A. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.* 254: 956-983.

PEARCE, J. 1996. Sources and setting of granitic rocks. *Episodes*, 194:120-125.

SANTOS, E.J. 1995. *O complexo granítico Lagoa das Pedras: acreção e colisão na região de Floresta Pernambuco Província da Borborema*. São Paulo, Universidade de 220p. Doctor Thesis.

SUN, S.S. 1982. Chemical Compositional origin of the Earth's primitive mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 179-192.

TACK, L.; WINGATE, M.T.D.; LIÉGEOIS, J.-P.P; FERNANDEZ-ALONSO, M. & DEBLOND, A. 2001. Early Neoproterozoic magmatism 1000-910Ma of the Zadinian and Mayumbian Groups BAS-Congo: onset of Rodinia rifting at the western edge of the Congo craton. *Prec. Res.*, 110: 277-306.

WOLF, B.M. & LONDON, D. 1997. Boron in granitic magmas: stability of tourmaline in equilibrium with biotite and cordierite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 130: 12-30.

PADRÃO LITOGEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS DOS LITOTIPOS DA PARTE NORTE DO MACIÇO GRANITÓIDE IBIÚNA, SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO

Gomes, A.B.[1] & Godoy A.M.[2]

[1]Bolsista - Departamento de Petrologia e Metalogenia/IGCE/UNESP; [2]Departamento de Petrologia e Metalogenia (IGCE/UNESP). mgodoy@rc.unesp.br

ABSTRACT

The Ibiuna Massif, located in the southeastern part of the State of São Paulo, is characterized by 9 granitoid facies. These facies are dominantly monzogranitic in composition, but also include subordinate syenogranites and rare enclaves of quartz diorites. The principal mafic mineral in the massif is biotite, followed by hornblende. Locally, pyroxene, muscovite and garnet are present in trace quantities. Geochemical characteristics show these facies as being I-type granitoids containing between 60 and 74% SiO_2. They also display potassic calc-alkaline affinities, are peraluminous to metaluminous, and plot in syn-collisional to post-collisional fields. Rare Earth Element studies indicate a fractionated source, characterized by four distinct magmatic phases, with crustal contamination in the most aluminous final phases. In general, the distributions of the REE in the framework of the principal monzogranite show an enriched pattern, weakly negative Eu anomalies and a strong asymmetric pattern. The gray inequigranular monzogranite facies display the greatest enrichment in REE, strongly negative Eu anomalies, and accentuated asymmetry. In the case of the pink inequigranular monzogranite facies, the REE distribution displays smaller values, weakly negative Eu anomalies and a lesser asymmetry. The garnet-muscovite bearing monzogranite facies, show more elevated REE values, a slightly positive Eu anomaly, and an increase in the asymmetry characterized by an accentuated reduction in the heavy rare-earth elements.

INTRODUÇÃO

O Maciço Ibiúna inicialmente descrito por (Hasui, 1973) e posteriormente em Janasi *et al.*, 1990 e 1994), localiza-se no sudeste do Estado de São Paulo e insere-se na Região de Dobramentos Sudeste, Faixa Ribeira a sul da Zona de Cisalhamento Taxaquara. Apresenta como principais encaixantes os metassedimentos de alto grau do Complexo Embu. É caracterizado por 9 fácies granitóides leucocráticas, compostas predominantemente por monzogranitos e subordinadamente por sienogranitos, com feições porfiróides, secundados por rochas inequigranulares, incluindo raras e localizadas ocorrências de enclaves de rochas quartzo-dioríticas (Figura 1). A biotita ocorre como máfico principal, a hornblenda como máfico secundário, rara presença de piroxênio e localizada a de muscovita e/ou granada (Godoy *et al.*, 1996 e 1999, Oliveira *et al.*, 1988).

As características geoquímicas definem as fácies no intervalo de 60 a 74% de SiO_2%, com o maior número de litotipos no intervalo de 65 a 70%. Os termos com valores menores, correspondem a corpos localizados de composição intermediária e os valores mais elevados em SiO_2, caracterizam corpos intrusivos tardios e conseqüentemente mais diferenciados apresentando uma fraca contaminação crustal nas fácies finais mais aluminosas.

São granitóides do Tipo I, apresentando afinidade cálcio-alcalina potássica, peraluminoso e metaluminoso, sin-colisional a pós-colisional, originado em dois possíveis ambientes de arco de ilhas e arco continental (Godoy *et al.*, 1996, 1999; Gomes *et al.*, 2002).

O comportamento geral de REE das diversas faciologias do complexo evidencia enriquecimento em relação ao padrão adotado Boynton (1984) – crosta inferior (Figura 2). Os padrões de distribuição destes elementos mostram-se assimétricos, gerados por um acentuado enriquecimento em elementos de terras raras leves (LREE) e empobrecimento em elementos de terras raras pesados (HREE), mas com uma disposição subparalela muito regular entre eles, com exceção da fácies mais tardia, com presença de muscovita e/ou granada, que apresenta um forte decréscimo nos valores de (HREE).

Outras feições marcantes são o decréscimo do conteúdo de REE e incremento das anomalias negativas de Eu à medida que aumenta o grau de diferenciação, ou seja em direção as rochas mais tardias e enriquecidas em SiO_2 e K_2O. Os elementos de terras raras ora apresentados, não possuem valores muito discrepantes em relação a outros maciços de natureza cálcio-alcalina. O estudo das REE indica uma fonte fracionada, sendo caracterizada para o maciço quatro fases crustais distintas designadas de associação (A) e as idades modelo T_{DM} evidenciam estas variações: 2,14, 1,93, 1,82 e 1,79 Ga T_{DM} (Dantas *et al.*, 1999).

No geral, as distribuições dos REE do arcabouço principal de composição monzogranítica (**A1**) (Figura 2A), (idade de 2,14 Ga T_{DM}), apresentam um padrão de distribuição enriquecido, com $[La/Yb=38,68]_N$, fracas anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,78]_N$, padrão assimétrico com forte inclinação dos braços Ce-Sm=3,98 (LREE) em relação à Gd-Yb=3,71 (HREE), com um comportamento paralelo dos padrões, em que o aumento dos valores de REE, ocorre principalmente pelo fracionamento dos feldspatos.

As fácies com disposição mais lateral aos corpos principais, são caracterizadas pelas fácies monzograníticas inequigranulares porfiróides róseas (A2) (Figura 2B), que apresentam (idade de 1,93 Ga T_{DM}) e apresentam a distribuição de REE bem semelhante ao padrão da fácies principal, com razões de $[La/Yb=55,69]_N$, fraca anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,79]_N$, com valores, comparativos, menores de LREE=3,64 e de HREE=2,99 e pelas fácies monzograníticas inequigranulares porfiróide cinza (A3) (Figura 2C), que apresentam (idade de 1,82 Ga T_{DM}) e evidenciam um maior enriquecimento em REE, com $[La/Yb=72,45]_N$, fortes anomalia negativa de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,45]_N$, acentuada inclinação do braço (LREE)=5,17 em relação à (HREE)=4,63. O crescimento acentuado em LREE e acentuada anomalias de Eu, sugerem a intensificação do processo de diferenciação, com remoção dos plagioclásios e enriquecimento em feldspato potássio.

A associação mais tardia de composição leuco e monzogranítica de ocorrência localizada e circunscrita apresenta (idade de 1.79 Ga T_{DM}) (A4) (Figura 2D), caracterizada por $[La/Yb=67,61]_N$, com leves anomalias de Eu, com $[Eu/Eu^*=1,02]_N$, padrão assimétrico com redução de LREE=5,48 e de HREE=3,48.

Analisando as amostras individualmente desta associação, observa-se dois padrões distintos, envolvendo processos anatéticos e/ou contaminação crustal, um definidos por leuco sienogranitos (F8), que apresentam $[La/Yb=46,34]_N$, com leve anomalia positiva de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,74]_N$, aumento da assimetria devido a acentuada redução de LREE=5,23 e principalmente de HREE=3,09 e o outro padrão caracterizado por monzogranito com muscovita e granada (F9), apresentando valores $[La/Yb=88,87]_N$, com leve anomalia negativa de Eu, com $[Eu/Eu^*=1,30]_N$, diminuição da assimetria, acentuado aumento de HREE=3,86 e de LREE=5,73. As assimetrias paralelas e o aumento destes padrões, sugerem serem litotipos cogenéticos, definidos pela intensificação do processo de diferenciação, com aumento de feldspatos potássico e a participação da granada.

Os dados geológicos e geoquímicos associados, indicam que o Maciço Ibiuna é caracterizado por um magmatismo gerado em ambiente de colisional, definido como tipo I, gerado pela fusão de material da crosta inferior.

Formado inicialmente por rochas menos diferenciadas, os megaenclaves de composição quartzo-dioríticas, e por diferentes fases magmáticas geradas por diferenciação magmática, definindo um maciço com múltiplas intrusões, mas apresentando fraca contaminação crustal na evolução do maciço, a não ser nos corpos isolados tardios e os com presença de muscovita e/ou granada, com possibilidade de contribuição dos processos de assimilação intensa de rochas encaixantes, gerando localizadamente mineralogias de granitóides do tipo S, que provavelmente refletem uma contaminação crustal.

Esta superposição temporal do magmatismo de natureza cálcio-alcalino potássico ocorre associado a antigas zonas de descontinuidade crustais profundas regionais, reativadas no Brasiliano, condicionando e controlando fortemente o posicionamento e a distribuição geométrica das faciologias final do maciço.

AGRADECIMENTOS

FUNDUNESP (572/2000-DFP), FAPESP (98/09869-8) e CNPq (301795/85-1).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOYNTON, W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (ed.). *Rare-earth Elements Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p. 63-114.

DANTAS, E.L.; HACKSPACHER, P.C.; GODOY, A.M.; SATO, K.; PIMENTEL, M.M.; OLIVEIRA, M.A.F. & FETTER, A. 1999. Characterization of the generating sources of continental crust of the Ribeira Belt through isotopes of Nd in the state of São Paulo, SE of Brazil. *Simpósio Sudamericano de Geologia Isotópica e South American Symposium on Isotope Geology*, 2. Atas. Cordoba, 1:192-195.

GODOY, A.M.; HACKSPACHER, P.C.; OLIVEIRA, M.A.F. & GOMES, A.B. 1999. Geoquímica dos Maciços Granitóides Ibiuna e Piedade na Folha Sorocaba. *Geociências*, 18(1):157-178.

GODOY, A.M.; OLIVEIRA, M.A.F.; HACKSPACHER, P.C. 1996. Geoquímica das Rochas Granitóides da Folha de São Roque- SP. *Geociências*, 15: 67-88.

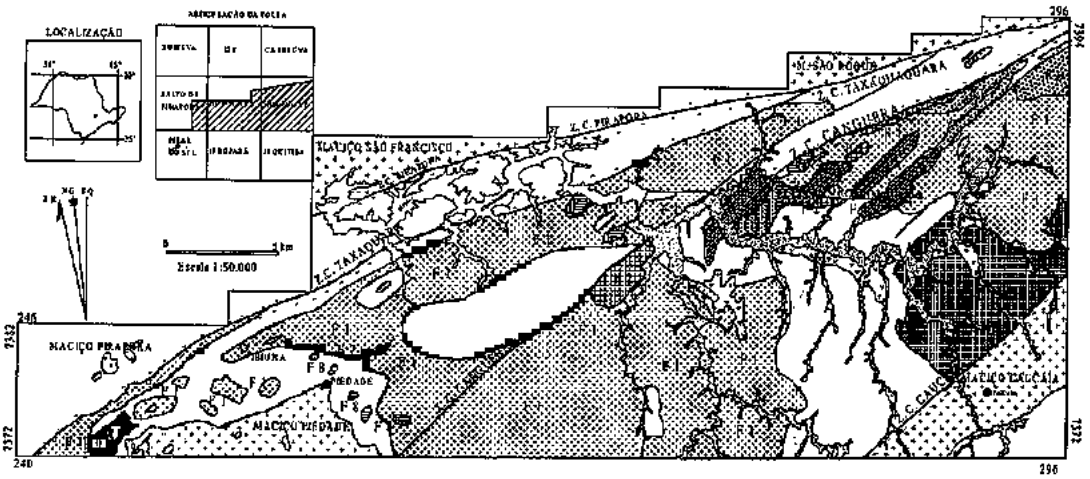
GOMES A.B. & GODOY A.M. 2002. Geoquímica e Terras Raras da Porção Norte do Maciço Granitóide Ibiúna, SE do Estado de São Paulo. Congresso Brasileiro De Geologia, 41. Anais. João Pessoa, SBG: 1:112.

HASUI, Y. 1973. Tectônica da área das Folhas de São Roque e Pilar do Sul. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 189p.

JANASI, V.A.; VASCONCELLOS, A.C.B.C.; VLACH, S.R.F.; MOTIDAME, M.J. 1990. Granitóides da Região entre as cidades de São Paulo e Piedade (SP): Faciologia e Contexto Tectônico. Congresso Brasileiro de Geologia, 36. Atas, Natal, SBG, 4: 1925-1935.

JANASI, V.A.; LEITE, R.J.; ULBRICH, H.H.G.J. 1994. Diversidade do magmatismo granítico tardi- brasiliano na região de Piedade, SP: aspectos petrográficos e geoquímicos. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 38. Anais. Camburiú, SBG: 131-33.

OLIVEIRA, M.A.F.; GODOY, A.M.; HACKSPACKER, P.C. & MORALES, N. 1998. Geologia da Folha São Roque, SP-1:50.000. São Paulo. *Geociências*, 17(2):371-398.



LEGENDA

- Coberturas Aluvionares
- Coberturas Cenozóicas
- Maciços Granitóides Indistintos

MACIÇO IBIUNA

- F9 - Monzogranito com muscovita e granada equigranular (A4)
- F8 - Leuco sienogranito equigranular fino a médio róseo (A4)
- F7 - Biotita monzogranito médio (A3)
- F6 - Sieno a monzogranito inequigranular médio (A3)
- F5 - Mela-monzogranito equigranular médio cinza (A3)
- F4 - Monzogranito equi a inequigranular médio cinza (A3)
- F3 - Horblenda monzogranito porfiróide médio róseo (A2)
- F2 - Monzogranito porfiróide hiatal (A2)
- F1 - Monzogranito porfióide serial a hiatal grosso (A1)
- Complexo Embu, Grupos Serrade Itaberaba e São Roque

CONVENÇÕES

- Zonas de cisalhamento
- Zonas miloníticas e ou cataclásticas
- Contatos observados
- Contatos inferidos
- Drenagens
- Cidades

Figura 1. Mapa Geológico da Parte Norte do Maciço Ibiúma

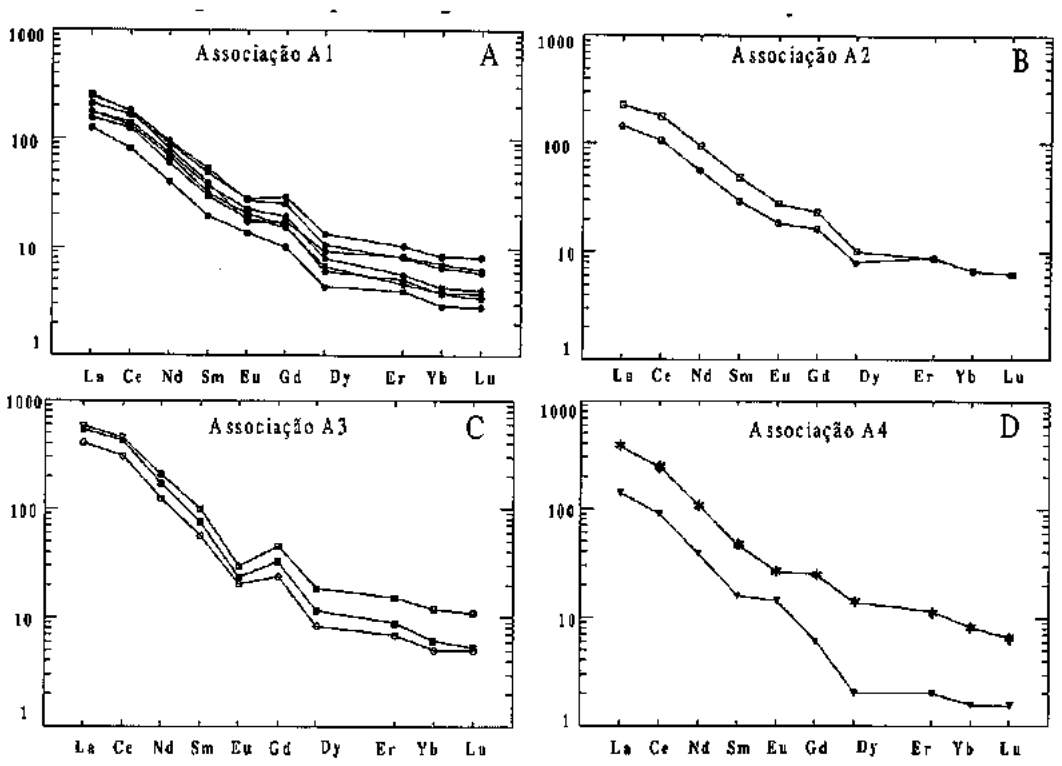


Figura 2. Elementos Terras Raras normatizados pelo Condrito de Boyton, 984 (Crosta Inferior). Agrupados por Associações Geoquímicas.

ELEMENTOS DE TERRAS RARAS DO MACIÇO GRANITÓIDE CÁLCIO-ALCALINO SÃO ROQUE, SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO

Godoy A.M.[1] & Gomes A.B.[2]

[1]Departamento de Petrologia e Metalogenia/IGCE/UNESP mgodoy@rc.unesp.br;
[2]Bolsista - Departamento de Petrologia e Metalogenia/IGCE/UNESP

ABSTRACT

The São Roque Granitoid Brazilian Massif, sited in the SE portion of the São Paulo State, was intruded into metassedimentary rocks of low to middle metamorphic grade volcano-sedimentary sequence of the Serra de Itaberaba and São Roque groups. It constitutes a body of 190 km² bearing ten granitoid facies: granodiorites and diorites, the initial phases; porphiritic monzogranites, the principal one; marginal pinkish and greyish inequigranular monzogranites, the intermediate phases; and the late one, represented by equigranular monzogranites with tourmalines and muscovite, aplites and pegmatites. The regional strike-slip tectonic controls and limits the massif defining pull-apart structures and reaches late brittle behavior. The geochemistry of the granitoid rocks points to a high-K calc-alkaline granite, from type I collision environment. REE and T_{DM} ages suggest two distinctly phases: one generated by the diorite and granodiorites mega-enclaves and another by different pulses with high magmatic fractioning originated from partial melting of the heterogeneous lower crust with initial low contribution of crustal melting and high contribution at the final stages or by intense crustal contamination.

INTRODUÇÃO

O Maciço Granitóide Brasiliano São Roque localizado no sudeste do Estado de São Paulo, constitui um corpo intrusivo de colocação sin-tectônica à fase deformacional Dn+3, apresentando uma foliação de fluxo ígneo, concordante com a foliação tectono-metamórfica Sn+3 das rochas metassedimentares da seqüência vulcano–sedimentar dos grupos São Roque e Serra de Itaberaba (Hackspacher *et al.*, 1996). Compreende um corpo com 190 Km², apresentando forma triangular definida por uma tectônica regional que controla e delimita o maciço através das zonas de cisalhamento, a oeste, Mairinque, a leste, Araçariguama e a sul, Taxaquara. Estas zonas possibilitam uma progressiva geração de espaços, definindo estruturas *pull-apart*, com direção geral NE-SW e tardiamente associa-se uma tectônica rúptil de direção NW-SE. Na porção sudoeste ocorre rochas cálcio-silicatadas, representando um teto pendente (Oliveira *et al.*, 1992; Hackspacher *et al.*, 1996; Godoy *et al.*, 1992, Andrade, 1993 e Andrade *et al.*, 1994) (Figura 1).

O maciço é constituído por 10 fácies granitóides leucocráticas, que definem uma fase inicial composta por granodioritos porfiróides e dioritos eqüigranulares, constituída por pequenos corpos mais antigos e circunscritos. A fase principal define o arcabouço do maciço e é constituída por monzogranitos porfiróides. A fase intermediária em menor expressão é constituída por monzogranitos ineqüigranulares róseo e cinza. A fase final tardia é caracterizada por monzogranitos eqüigranulares com turmalinas e muscovita e localizadamente por corpos de aplitos e pegmatitos.

Os trabalhos litogeoquímicos específicos, encontram-se parcialmente discutidos em Andrade (1993) e Godoy *et al.* (1996). As correlações dos elementos maiores, mostram *trends* de diferenciação magmática desde termos intermediários até uma seqüência de rochas granitóides ácidas. As rochas apresentam-se distribuídas quanto ao teor de sílica, no intervalo de 58 a 77%, com dois pólos de concentração, um próximo de 65% e o outro 75% de SiO_2. Os valores menores do que 65% são de natureza intermediária com composição granodiorítica e quartzo-diorítica a diorítica e correspondem a material fragmentado da fase inicial da diferenciação. Os valores acima de 70% evidenciam um conjunto de rochas mais diferenciadas da fase final, sendo que valores acima de 75% são caracterizados por veios e diques e pelas fácies com presença de muscovita e turmalina de expressão circunscrita e tardia.

Os litotipos apresentam características geoquímicas de granito Tipo I, cálcio-alcalinos de alto potássio, gerados em ambiente colisional formado em possíveis ambientes de arco de ilha ou arco continental. Apresentam caráter predominante peraluminoso, definido pelo enriquecimento em biotita e muscovita a metaluminoso pela freqüente presença de hornblenda em algumas fácies.

O comportamento geral dos elementos de terras raras das diversas faciologias do maciço evidenciam enriquecimento em relação ao padrão adotado Boynton (1984)–crosta inferior (Figura 2). Os padrões de distribuição destes elementos mostram-se assimétricos, gerados por um acentuado enriquecimento em elementos de terras raras leves e empobrecimento em elementos de terras raras pesados, mas com uma disposição subparalela muito regular entre as fácies, com exceção de algumas fácies mais tardias. Outras feições marcantes são, o decréscimo do conteúdo de REE e incremento das anomalias negativas de Eu à medida que aumenta o grau de diferenciação, ou seja em direção às rochas mais tardias e enriquecidas em sílica e potássio.

O estudo das REE, associado às idades modelo T_{DM} 2,18 e 1,95 Ga (Dantas *et al.*, 1999) de duas fácies, sugerem o agrupamento em quatro associações distintas denominadas de (A1 a A4), além dos aplitos analisados que apresentam padrões distintos.

No geral as REE da associação inicial (A1, Figura 2A) dos granodioritos e dioritos apresentam um padrão de distribuição bastante suavizado com $[La/Yb=22,15]_N$ e suaves anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,84]_N$, padrão assimétrico com inclinação dos braços Ce-Sm=3,12 em relação à Gd-Yb=2,87.

As fácies monzograníticas porfiróides principal (A2, Figura 2B) (2,18 Ga de idade T_{DM}) apresentam-se com intervalo de variação dos elementos mais amplo, mas no geral, verifica-se enriquecimento em REE, com $[La/Yb=31,97]_N$, intensifica a anomalia negativa de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,78]_N$, padrão assimétrico com alta inclinação dos braços Ce-Sm=4,81 (LREE) em relação à Gd-Yb=3,43 (HREE).

As fácies ineqüigranulares (A3, Figura 2C) são constituídas por dois conjuntos: a fácies cinza apresentando $[La/Yb=25,25]_N$, forte anomalia negativa de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,99]_N$, alta inclinação dos braços Ce-Sm=2,78 em relação à Gd-Yb=3,06, enquanto as fácies róseas, a distribuição REE horizontaliza-se com razões $[La/Yb=9,20]_N$, forte anomalias negativas de Eu, com [Eu/Eu*=0,46], valores semelhantes do braço Ce-Sm=2,89, mas o braço Gd-Yb=2,17 apresenta um acentuado acréscimo, indicando que os feldspatos são as principais fases removidas, além de minerais acessórios.

As fácies eqüigranulares (A4, Figura 2D) (1,95 Ga de idades T_{DM}) mais tardias com muscovita apresentam baixos valores de REE, $[La/Yb=6,32]_N$, fraca a levemente positiva anomalia de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,88]_N$, diminuição da assimetria e suavização através da forte redução dos braços de Ce-Sm=1,90 e de Gd-Yb=1,29. Apresentando portanto padrão bastante distinto das demais fácies, sugerindo, a geração de magmas fracionados com a participação intensa de fusão e contaminação crustal e/ou por intrusões localizadas de magmas distintos, gerados da fusão crustal em níveis mais rasos.

Para os aplitos (Figura 2E), elevam-se os valores de REE, com $[La/Yb=23,72]_N$, acentuada anomalia de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,38]_N$, Ce-Sm=2,46 e Gd-Yb=2,87, mas com dois padrões analisados bastante distintos, um com valores de assimetria menores, semelhantes ao principal e portanto cogenético, constituído pela fase residual e o outro com valores de assimetria fortemente acrescidos em REE, discrepantes do padrão principal, resultantes de uma forte diferenciação e remoção de plagioclásio e de minerais acessórios e portanto um magma final distinto e/ou contaminado.

Os dados geológicos e geoquímicos definem para o Maciço São Roque, um magmatismo do Tipo I, gerado em ambiente colisional com fusão de material da crosta inferior heterogênea e conseqüente baixa contribuição de fusão crustal nas fases iniciais e alta contribuição crustal nas fases finais.

A evolução magmática é caracterizada por rochas menos diferenciadas dioritos e granodioritos e por diferentes impulsos magmáticos mais diferenciados, que através de processos de fracionamento magmático permitem a geração de monzogranitos distintos e com a possibilidade nas fases finais, da contribuição de processos de assimilação intensa de rochas encaixantes, gerando localizadamente mineralogias de granitóides do tipo S. A superposição temporal do magmatismo ocorre associado a antigas zonas de descontinuidade crustais profundas regionais, reativadas no Brasiliano, condicionando o posicionamento e a geometria final do maciço.

APOIO

FAPESP, proc. nº: 98/09869-8 e CNPq, proc. nº: 301795/85-1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, F.R.D. 1993. *Complexo Granitóide São Roque: petrografia, litoquímica e tipologia de zircão.* São Paulo, UNESP/Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 156 p. Dissertação de mestrado.

ANDRADE, F.R.D.; ARTUR, A.C.; WERNICK, E. 1992. Geologia do Complexo Granitóide São Roque, SP. Congresso Brasileiro de Geologia, 37. Anais. São Paulo, SBG, 1:350-1.

BOYNTON, W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. In: HENDERSON, P. (ed.). *Rare-earth Elements Geochemistry.* Amsterdam, Elsevier, 63-114.

DANTAS, E.L.; HACKSPACHER, P.C.; GODOY, A.M.; SATO, K.; PIMENTEL, M.M.; OLIVEIRA, M.A.F. & FETTER, A. 1999. Characterization of the generating sources of continental crust of the Ribeira Belt through isotopes of Nd in the state of São Paulo, SE of Brazil. *Simpósio Sudamericano de Geologia Isotópica; South American Symposium on Isotope Geology*, 2. Atas. Cordoba, 1:192-195.

GODOY, A.M.; ZANARDO, A.; ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M.A.F; MORALES N.; HACKSPACHER, P.C. & GALEMBECK, T.M.B. 1992. Rochas Granitóides da Folha São Roque-SP. Congresso Brasileiro de Geologia, 37. Anais. São Paulo, São Paulo, SBG:356-357.

GODOY, A.M.; OLIVEIRA, M.A.F; HACKSPACHER, P.C. 1996. Geoquímica das Rochas Granitóides da Folha São Roque-SP. *Geociências*, 15:67-88.

HACKSPACHER, P.C.; GODOY, A.M. & OLIVEIRA, M.A.F. 1996. Geologia da Folha Cabreúva- SP, 1:50 000. *Geociências*, 15:111-131.

OLIVEIRA, M.A.F.; HACKSPACHER, P.C. & GODOY, A.M. 1992. Geologia da Folha Japi - SP em 1:25.000. Congresso Brasileiro de Geologia, 37. Anais. São Paulo, SBG: 129-130.

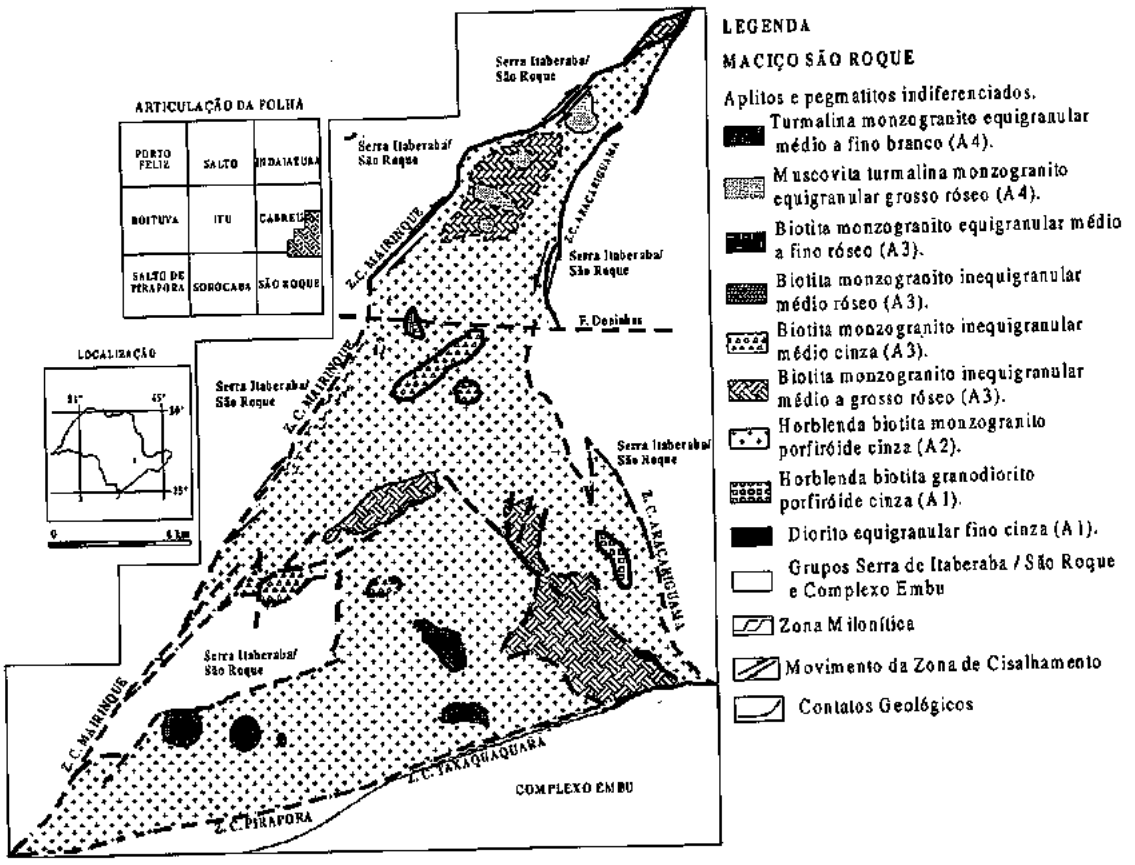


Figura 1. Mapa do Maciço Granitóide São Rocque.

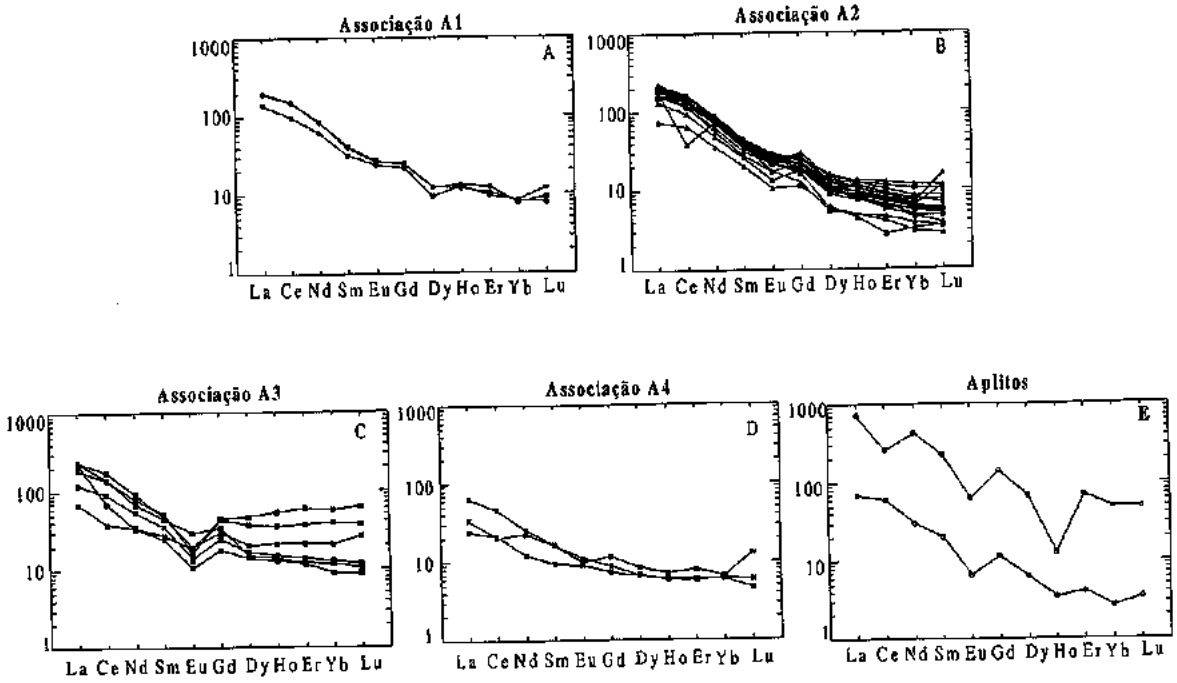


Figura 2. Elementos Terras Raras normatizados pelo Condrito de Boyton, 1984 (Crosta Inferior). Agrupados por Associações Geoquímicas.

GEOQUIMICA DEL GRANITO LOS ALANICES, PROVINCIA DE SAN LUIS, ARGENTINA

Oropel, A.R.[1] & Ulacco, J.H.[1]

[1]Universidad Nacional de San Luis, Argentina. aoropel@unsl.edu.ar, ulacco@unsl.edu.ar

ABSTRACT

Los Alanices granite is a calc-alkaline pluton. It is post-kinematic granitoid from the Sierra de San Luis (K/Ar 330 ± 16 My). Regional rocks are schists, migmatites and acid to intermediate plutonic rocks like granites, granodiorites, tonalites and diorites, in addition to pegmatites, aplites, lamprophyres and basalts dikes, and hydrothermal veins. Geochemically Los Alanices pluton is characterized like peraluminous granite with high potassium contents. The petrological and geochemical data are consistent with generation of granite in a volcanic arc setting.

INTRODUCCION

El granito Los Alanices (330±16 Ma.) se encuenta ubicado al norte de la Sierra de San Luis e integra un grupo de granitoides postcinemáticos representados por el batolito Las Chacras-Piedras Coloradas, el batolito de Renca, el granito de El Morro, La Totora, El Hornito, El Telarillo y La Población (Ulacco y Ramos, 2001).

GEOLOGIA REGIONAL

La sierra de San Luis forma parte de la Provincia Geológica Sierras Pampeanas Orientales como una de las unidades mas australes, constituida por rocas metamórficas, granitoides y rocas ultramáficas que se consolidaron entre el Precámbrico Superior y Paleozoico inferior.

La Sierra presenta una morfología en bloque con pendiente elevada al oeste y suave hacia el este, provocado por un sistema de fallamiento inverso submeridional de geometría lístrica ubicado en el margen oeste. El mismo ha sido reactivado durante la orogénia ándica por los efectos de la subducción con un ángulo de inclinación pequeño (Criado Roqué *et al.*,1981).

GEOLOGIA DEL AREA

El granito abarca una superficie de aproximadamente 70km², presenta características postcinemáticas (Ulacco y Ramos, 2001). La roca de caja está constituida por esquistos, dioritas, tonalitas y granodioritas. Los esquistos son cuarzo biotiticos con rumbo predominante NE, inyectados por venillas de cuarzo. Los mismo son de grano fino a mediano generalmente presentando nódulos de biotita.

Las dioritas y tonalitas se observan en forma de colgajos con pasaje gradual de una a otra roca, tienen tonalidades gris oscuras a verdosas, y son de grano medio a grueso con textura hipidiomorfa. Están constituidas por plagioclasa, cuarzo, biotita, escasa muscovita y anfibol, los minerales accesorios son titanita, clorita, epidoto, apatito y opacos. Tambien se observan granodioritas con colores, textura y mineralogia similar a las rocas nombradas.

El granito es gris claro variando a rosado en las zona de alteración. Texturalmente es hipidiomorfo a allotriomorfo de grano fino a mediano, siendo en parte de grano grueso gradando a diferenciados pegmatíticos. Está compuesto por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, muscovita, escasa biotita y minerales accesorios como circón, apatito, granate, turmalina, epidoto, clorita, sericita y opacos.

El granito presenta vetas de cuarzo con sulfuros alojadas en sistemas de fracturas tensionales, que brechan la roca de caja. Las vetas están asociadas espacial y temporalmente a las cúpulas graníticas que representan el magmatismo final de la Sierra de San Luis (Ulacco, 1997).

GEOQUIMICA Y AMBIENTE TECTONICO

Se realizaron análisis químicos del granito y de las granodioritas las cuales componen las variedades más ácidas de la roca de caja. En los mismos se observa que el SiO_2 del intrusivo varía entre 72 y 75% ubicándolo preferencialmente en los campos de los granitos y granitos alcalifeldespáticos (Figura 1a), mientras que en las granodioritas oscila entre 67 a 69%.

Utilizando los parámetros de Shand (Figura 1a) se observa que las muestras caen en el campo peraluminoso, corroborado además por la presencia de muscovita y granate, por otra parte las granodioritas muestran un distanciamiento interesante con respecto a los granitos. El contenido de potasio en general es alto y se ubican en el campo de las rocas calcoalcalinas.

Los diagramas tectónicos de Pearce et al (1984) sitúan al granito y a la granodiorita en el ambiente de arco volcánico.

Los modelos de tierras raras, según normalización SUN, marcan una importante diferencia entre el granito y la granodiorita, mostrando en el primero un empobrecimiento de tierras raras livianas y enriquecimiento en las pesadas, lo cual corrobora la diferente procedencia de los magmas.

CONCLUSIONES

En base a la determinación geoquímica de elementos mayoritarios y a la mineralogía, la composición del plutón los Alanices varía de granito a granito alcalifeldespático. Dicho magmatismo se caracteriza por ser calcoalcalino, peraluminoso con signatura subalcalina originado en ambiente de arco volcanico.

Geoquímicamente se ha logrado establecer diferencias entre el granito y la granodiorita que constituye la roca encajante, esta última presenta un enriquecimiento en tierras raras livianas y empobrecimiento en las pesadas, corroborando que pertenecen a familias magmáticas diferentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRIADO ROQUE, P.; MOMBRU, C. & RAMOS, V. 1981. Estructura e interpretación: Geología y Recursos Naturales de la Provincia de San Luis. *Congreso Geológico Argentino*, 8. Relatorio:155-192.

PEARCE, J.A.; HARRIS, N.B.W. & TINDLE, A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrology*, 25:956-983.

ULACCO, J.H. 1997. *Metalogénesis de las vetas de Plomo-Cinc del Distrito Las Aguadas, Provincia de San Luis*. Univ. Nac. de San Luis, 313 p. Tesis Doctoral. Inédito.

ULACCO, J.H. & RAMOS, G.A. 2001. Geología, Geoquímica y Geocronología del Granito Los Alanices, San Luis, Argentina. *Congreso de Geología y Minería de La Sociedad Cubana de Geología*, 4 - Geomin'2001. Actas. La Habana, CD-Rom.

Figura 2a

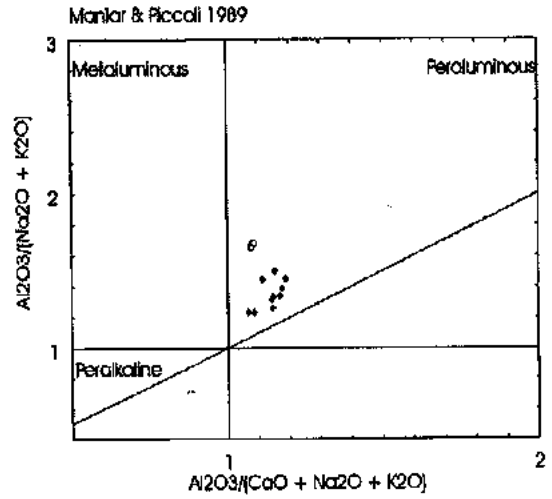


Figura 2b

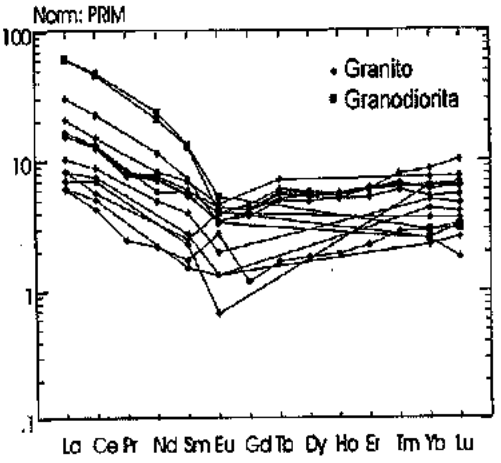
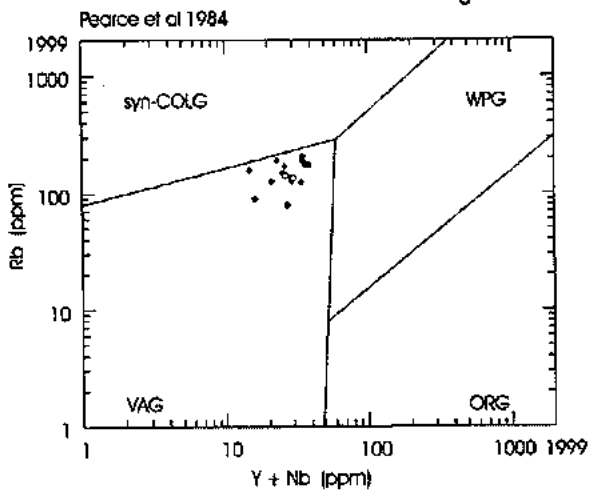


Figura 2c



Referencias

- ♦ Granitos
- o Granodioritas

Figura 1. Diagramas utilizados para clasificar las rocas.

FEIÇÕES GEOQUÍMICAS DO VULCANISMO BÁSICO TERCIÁRIO DA BACIA DE BOA VISTA E SEU AMBIENTE DE FORMAÇÃO

Petta, R.A.[1] & Barbosa, R.V.N.[2]

[1]Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geociências (UFRN); Natal - RN; petta@geologia.ufrn.br;
[2]Mestre em Geociências (UFRN); rogerio@eol.com.br

ABSTRACT

The first publications of the bentonitic clays of Boa Vista have been done in 1961, but only in 1966 and 1969, SUDENE and DNPM began to expand the studies. After these, Caldasso & Andrade (1979) published an article, and discuss mainly the genesis and the age of the deposits, and Gopinath *et al.* (1988) centrated their article on the occurrence, genesis and geochemistry of these deposits. More recently new investigations done by professors and students of the Postgraduate Program of Geosciences on the volcano-sedimentary sequence of Boa Vista identify a new stratigraphic sequences for the area and notify the discovery of new economically important deposits, associated to a new identified level of basalt, which show spectacular associated examples of pillow lavas and pillow breccias, for the first time described in the Tertiary of the Northeast of Brazil. The geochemical features indicate a direct relationship among the two levels of basalts that occur in the area and the field observations, of the front of mines, and in investigation holes they allowed to ratify not only the ambiance of formation of this volcanic rocks, as well as they came to supply subsidies to establish the new stratigraphy for the area.

RESUMO

As primeiras publicações sobre as bentonitas de Boa Vista foram feitas em 1961, mas somente em 1966 e 1969, a SUDENE e DNPM começaram a ampliar os estudos na área. Depois destes, Caldasso & Andrade (1965 e 1979) publicaram um artigo discutindo principalmente a gênese e a idade dos depósitos, e Gopinath *et al.* (1988) concentraram seus artigos sobre a ocorrência, gênese e geoquímica destes depósitos. Mais recentemente novas investigações realizadas por pesquisadores e alunos do Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRN que desenvolveram teses sobre estas jazidas, e centradas na sucessão vulcano-sedimentar de Boa Vista, caracterizaram uma nova sucessão estratigráfica para a área, e identificaram novos depósitos economicamente importantes, associados a um novo nível de basalto onde são presentes espetaculares exemplos de *pillow* lavas e *pillow* breccias, pela primeira vez descritos no Terciário do Nordeste de Brasil. As análises geoquímicas indicam uma relação direta entre os dois níveis de basaltos que ocorrem na área e as observações de campo, da frente de minas, e em furos de sondagens permitiram ratificar não somente o ambiente de formação deste vulcanismo, como também vieram fornecer subsídios para se estabelecer a nova estratigrafia para a área.

GEOLOGIA

A área estudada situa-se no distrito municipal de Boa Vista, no estado da Paraíba, mais precisamente entre a cidade de Boa Vista e as Serras do Bravo e do Monte que são as grandes elevações topográficas da região. Geologicamente, a sucessão vulcano-sedimentar de Boa Vista é inserida no Domínio da Zona de Transversal no Cinturão Pajeú-Paraíba, formando uma parte pequena do Terreno Alto Pajeú que, de acordo com Brito Neves *et al.* (1995), foi formado pela acresção de terrenos e arcos vulcânicos, com idades que variam do Mesoproterozóico até Neoproterozóico. No contexto geológico-estrutural, a formação vulcano-sedimentar na qual os depósitos de bentonitas estão localizados, ocorre em um semi-graben, instalado ao longo de um grande falhamento regional de direção NE-SW, desenvolvido sobre uma zona de cisalhamento paleoproterozóica. Este graben está assentado diretamente sobre um embasamento gnáissico-migmatítico, de composição granítica a granodiorítica, que caracteriza o Terreno do Alto Pajeú. Uma síntese dos trabalhos geológicos que resumem toda a evolução do conhecimento dos aspectos geológicos da sucessão vulcano-sedimentar de Boa Vista pode ser encontrada em Caldasso (1965) e Caldasso & Andrade (1979).

O VULCANISMO BÁSICO

Vulcanismo da Unidade de Basalto Inferior: Os derrames basálticos da unidade inferior ocorrem nas partes leste, sul e nordeste da área, e sempre na porção basal do pacote bentonítico, sendo normalmente encontrados em poços de pesquisa e furos de sonda. Nos locais em que aflora, encontram-se geralmente muito alterados, sendo que em alguns locais quase nenhuma estrutura ígnea primária pode ser reconhecida, dificultando em muito a sua descrição. Mostram uma importante variação de coloração, destacando-se porções elípticas mais claras dispersas em uma matriz escura, sugerindo tratar-se possivelmente de enclaves andesíticos em lavas basálticas constituídas de vidro vulcânico e plagioclásio. O vidro vulcânico mostra devitrificação para quartzo microscristalino e argilo-minerais. Este vidro mantém seu aspecto original (estrutura reliquiar), mostrando cor castanha em luz polarizada, sendo, às vezes, parcialmente devitrificado. Os plagioclásios apresentam-se parcialmente substituídos por calcedônia, sem qualquer alteração para argilo-minerais. Augita e olivina não foram observados nestas rochas.

Vulcanismo da Unidade de Basalto Superior: O derrame desta unidade forma extensas planícies, estendendo-se por cerca de 10 km na direção E-W, limitando-se ao sul pela zona de cisalhamento Serra do Monte e por altos topográficos delineados

por granitóide homônimo (Barbosa & Petta, 1999). Afloram como derrames maciços, variando lateralmente e tendo na base basaltos almofadados. As almofadas têm formas e dimensões variadas, sendo esféricas ou elipsoidais, decimétricas a métricas, com borda vítrea de resfriamento rápido. Formam derrames contínuos, preenchendo paleocanais nos arenitos com imbricamento de almofadas, permitindo observar os respectivos pendúnculos e inferir topo normal e escoamento predominante E-W. As bordas das almofadas sofreram fragmentação, originando brechas lapilíticas (*pillows* brechas), com fragmentos angulosos milimétricos a decimétricos de basalto palagonitizado. O basalto tem granulação fina, com microfenocristais de olivina, clinopiroxênio e plagioclásio, textura intersetal ramificada e variolítica. Uma das características dos cristais de olivinas é sua ocorrência como fenocristais euédricos, exibindo bordas de reabsorção pelo líquido magmático. São freqüentes texturas pilotaxíticas e hialofíticas em bordas de almofadas e em partes externas de derrames maciços. Corpos em forma de diques, desde alguns metros de espessura até dezenas de metros, ocorrem em diversos pontos da área e mesmo fora dela, em locais próximos. A variação lateral e vertical de fácies maciças (nas partes do topo) a fácies almofadadas (usualmente nas porções inferiores das lavas) é comum em derrames lacustrinos ou litorâneos rasos.

GEOQUÍMICA

Oito amostras da unidade superior de basaltos, duas da unidade inferior e também duas de um dique basáltico foram analisadas para elementos maiores e traço. Os elementos maiores e a maioria das análises de elementos-traço foram realizadas na Universidade Técnica de Aachen (RWTH-Alemanha), por uma combinação de métodos químicos de via húmida, fluorescência de RX e absorção atômica. A precisão para os óxidos de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_5 (total), CaO, Na_2O e K_2O é de ± 1wt.%, e para TiO_2, FeO, P_2O_5 é de ± 2wt.-%. A precisão para os elementos-traço é de 4%. No triângulo AFM não se notou uma tendência de dispersão visível. Todas as oito amostras da unidade basáltica se situaram juntas e próximas da linha que separa os campos toleiítico e alcalino, de acordo com Irvine & Baragar (1971). Só as amostras do dique mostraram uma tendência maior para o lado da composição toleiítica (Figura 2a). Situações semelhantes mostraram os diagramas de álcalis contra SiO_2 (Figura 2b) e o FeOt/MgO contra SiO_2 (Figura 2c). A distribuição do Ti, Zr e Y nestas lavas, quando analisadas de acordo com a classificação sugerida por Pearce & Cann (1973), classificam-se como formadas em um ambiente de basaltos intra-placa (Figuras. 2d, 2e, 2f). Estas análises coadunam claramente com a situação geológica observada na Bacia de Boa Vista durante a formação da seqüência Boa Vista. Não há nenhuma sugestão para condições de vulcanismo submarino durante este período na área, mas sim, evidências claras para a formação sob condições de um magmatismo continental sub-lacustre.

CONCLUSÕES

Os diques que cortam a Bacia de Boa Vista são doleríticos, com composição petrográfica similar, mas com uma geoquímica diferente dos derrames basálticos, sugerindo uma atividade vulcânica associada ao tipo fissural em um ambiente que associa uma tectônica rúptil com a extrusão de lavas básicas, aliada à grande fluidez desse material. (2) A variação geoquímica de Ti, Zr, Y, Nb e Sr destas rochas basálticas e doleríticas identifica-se com as dos basaltos intraplacas, e se correlaciona com a situação geológica existente em campo, coerente com a formação desta bacia em condições de um vulcanismo continental e, identificada com a sucessão de Boa Vista depositada sob condições sub-aquáticas continentais, (3) Estruturas sedimentares observadas em pelitos (laminação horizontal contínua por centenas de metros) e sedimentos clásticos (gradacional, rítmica, estratificação cruzada) sugerem condições lacustre rasas e flúvio-deltaicas para a formação da bacia. As existências de algumas árvores fossilizadas em posição original confirmam também um ambiente continental. A relação espacial entre *pillow lavas* e os derrames sólidos corroboram com uma atmosfera de extrusões aquáticas e rasas, e está de acordo com estruturas sedimentares observadas. (4) A presença de enclaves de andesitos nos basaltos da Unidade Inferior sugere a existência de um magma de composição intermediária, com conseqüente colaboração na produção de alguma quantidade de material piroclástico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRITO NEVES, B.B.; VAN SHMUS, W.R.; SANTOS, E.J.; CAMPOS NETO, M.C. & KOZUCH, M. 1995. O evento cariris velhos na Província Borborema: dados de de de integração, implicações pespectivas de e. *Rev. Bras. Geoc.*, 25(4), 279-296.

CALDASSO, A.L. & ANDRADE, D.A. 1979. Considerações de nova ficam sóbrio uma gênese e uma idade dos depósitos de Argilas montmorilonúticas da a Paraíba. *Simpósio de Geologia do Nordeste*. Atas. Natal, SBG: 619-626.

CALDASSO, A.L. 1965. *Geologia da jazida da argila de Boa Vista. Sudene (DRN)*. Série Especial, 2.

IRVINE, T.N. & BARAGAR, W.R.A. 1971. Um guia para a classificação química das pedras vulcânicas comuns. *Canad.j. Terra Sci.* 8: 523-548.

MIYASHIRO, A. 1974. Séries de pedra vulcânicas em arcos de ilha e margens continentais ativas. *Amer. J. Sci.*, 274: 321-355.

PEARCE, J.A. & CANN, J.R. 1973. Colocação tectônica de pedras vulcânicas básicas determinou usando análises de elemento de rastro. *Sci. Deixe.* 19: 290-300.

SIAL, A.N. 1976. O Rio Grande do Norte álcali-olivine associação de basalto, Brasil Nordeste. *Rev. Bras. Geoc.*, 6: 1-14.

SIAL, A.N. 1977. Idades de nova K-Ar e razões iniciais Sr87/Sr86 para rochas basálticas pós paleozóicas, Rio Grande do Norte e Paraíba. *Simpósio de Geologia do Nordeste*. Resumos das Comunicações. Campina Grande, SBG:10.

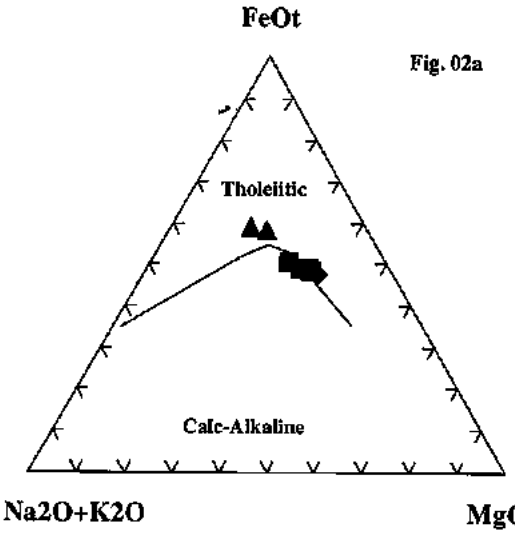


Fig. 02a

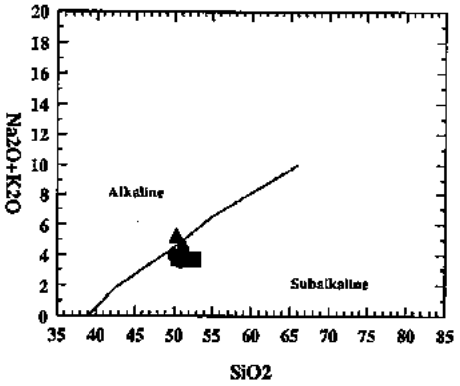


Fig. 02b

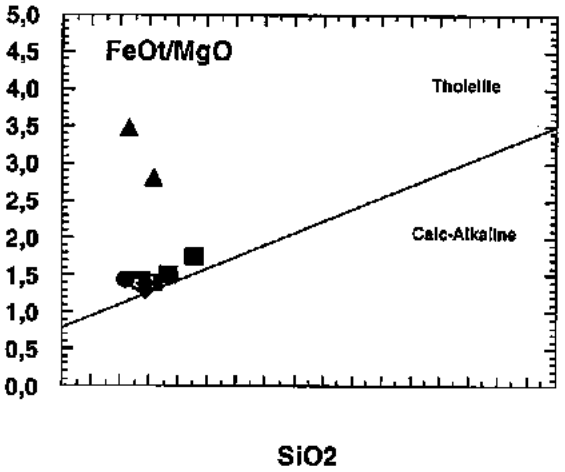


Fig. 02c

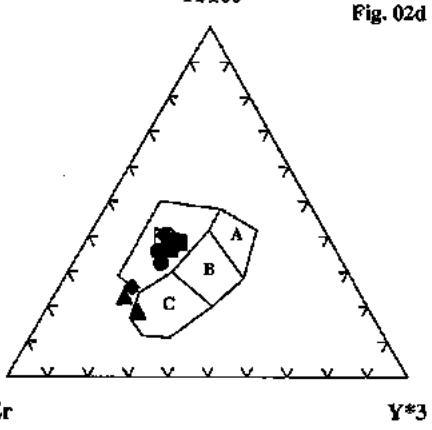


Fig. 02d

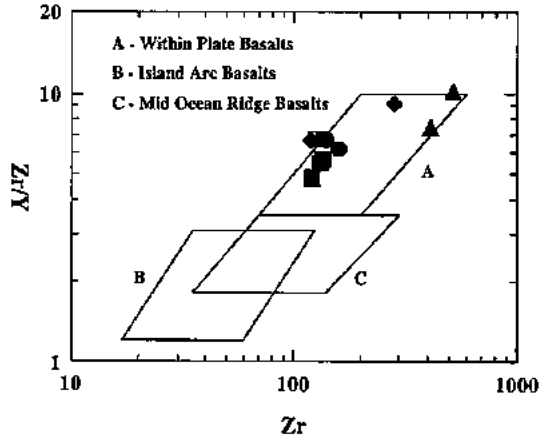


Fig. 02e

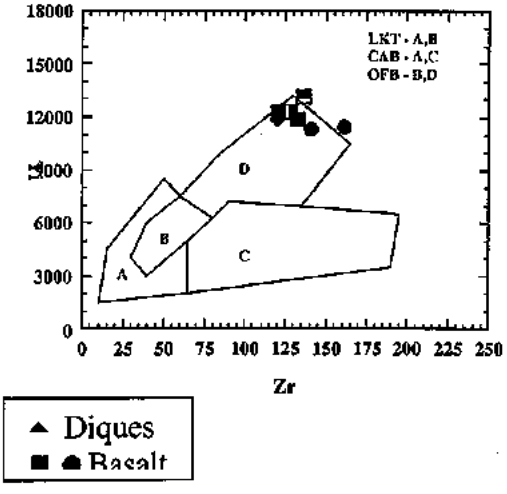


Fig. 02f

Figura 2. Diagramas Geoquímicos da Seqüência Basáltica da Bacia de Boa Vista (PB).

UTILIZAÇÃO DE MINERAIS NORMATIVOS DA FÁCIES XISTO VERDE - UMA FERRAMENTA PARA QUANTIFICAR A INTENSIDADE DE ALTERAÇÃO HIDROTERMAL QUE PODE INDICAR A PRESENÇA DE MINERALIZAÇÕES, DADOS PRELIMINARES

Guimarães, M.T.[1]

[1] CPRM – Serviço Geológico do Brasil. gmagda@rj.cprm.gov.br

ABSTRACT

The studies developed by Riverin (1977) established a methodology to calculate the presence of the main normative minerals in greenschists facies. Such minerals are used as indicative hydrothermal alterations that allow delineate potential mineralizated areas. In preliminary way, the CPRM has developed a study using this methodology.

INTRODUÇÃO

Riverin (1977) desenvolveu um estudo para quantificar a intensidade de alteração hidrotermal com a utilização de minerais normativos em exploração mineral, a partir de dados geoquímicos de rochas.

A CPRM – Serviço Geológico do Brasil possui um grande número de análises químicas de rochas em sua base de dados geoquímicos, constituída por projetos institucionais, por projetos desenvolvidos em parceria com outras empresas governamentais, e por teses de mestrado e doutorado desenvolvidas pelos geólogos da empresa. Esses dados estão sendo utilizados no presente estudo, que por sua vez, adota a metodologia de Riverin (1977), com o objetivo de disponibilizar mapas de alterações hidrotermais, na escala ao milionésimo, que em conjunto com mapas de geologia e de geoquímica, podem indicar áreas promissoras de mineralizações.

Em 2001, Piche (2001) apresentou para todo o Brasil mapas de alterações hidrotermais, com dados preliminarmente contidos na base de dados de geoquímica da CPRM, em escala apenas de reconhecimento.

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Foi escolhida como área-piloto a região Amazônica para início do trabalho, por ser abundante em recursos minerais.

Inicialmente foram recuperados cerca de 2300 registros de amostras de projetos institucionais, totalizando seis (6) folhas na escala ao milionésimo, NB-20 (Roraima), NA.20 (Boa Vista), NA.21 (Tumucumaque), SB.21 (Tapajós), SB 22 (Araguaia) e SC-20 (Porto Velho). Porém, falta ainda, recuperar os dados das teses desenvolvidas nessas folhas.

O trabalho de Riverin (1977) demonstrou que a norma permitiu modelar a composição mineralógica da fácies xisto verde a partir de rochas vulcânicas do jazimento de SMV de Millenbach que estão metamorfizadas na fácies anfibolito. Esse trabalho consistiu em desenvolver os cálculos para cada um dos principais minerais normativos da fácies xisto verde.

Na norma desenvolvida por Riverin (1977) – NORMAT os minerais normativos de alteração são calculados conforme o inverso da série de cristalização de Bowen na norma CIPW. O modelamento é baseado na lixiviação de elementos alcalinos, reduzindo o conteúdo de Na_2O, CaO e K_2O e recalculando o valor de outros óxidos, de modo a preencher a massa faltante, obtendo-se assim os minerais normativos clorita, paragonita, sericita, pirofilita e diáspora, epidoto, actinolita, tremolita, biotita, talco, feldspatos e outros, que assim obtidos permitem desenvolver os índices de alterações normativos, representando a Lixiviação dos Álcalis (IFRAIS), Paragonitização (IPARA), Sericitização (ISER), Cloritização (ICHELO), Pirofilitização (IPYRO) e, Carbonatização quantificada pela perda ao fogo normativo (IPAF), Piche (2001).

Diferentes índices de alteração permitem definir os padrões de alterações que caracterizam a presença de mineralizações, delimitando assim, alvos em zonas de anomalias altas, onde a alteração é intensa e muito extensa, indicando prováveis áreas anômalas para a exploração mineral.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse estudo está em fase de execução, porém na literatura tem sido demonstrada a eficácia dessa metodologia desenvolvida por Riverin (1977), onde a norma calculada pelo programa NORMAT mostra características originalmente desenvolvidas para alcançar esse objetivo.

Espera-se utilizar os resultados desse estudo nos projetos da CPRM, inicialmente na região Amazônica devido a sua potencialidade prospectiva, ampliando assim, o conhecimento inicialmente apresentado por Piche (2001).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PICHE, M. 2001. Une introducion à l'utilization des minéraux normatifs pour quantifier l'altération hydothermale associée aux gisements de SMV et aurifères-principes fondamentaux et exemples d'application. *Association dês prospecteurs du Québec, Congrès Annuel*, 27: 1-35.

RIVERIN, G. 1977. *Wall-rock alteration at the Millenbach Mine, Noranda, Quebec*. Queens University, Kingston, Ontário, Canadá, 225p. Thèse de PhD. Non publiée.

ASPECTOS PETROGRÁFICOS E LITOGEOQUÍMICOS DO MACIÇO NEFELINA-SIENÍTICO RIO PARDO, SUL DO ESTADO DA BAHIA

Menezes, R.C.L.[1]; Cunha, M.P.[1]; Rosa, M.L.S. & Conceição, H.[1]

[1]Grupo de Petrologia Aplicada à Pesquisa Mineral, Instituto de Geociências (UFBA). Salvador-BA.
menezesrita@hotmail.com; mpc@cpgg.ufba.br; lourdes@cpgg.ufba.br; herbet@cpgg.ufba.br

ABSTRACT

The Neoproterozoic Nepheline Syenitic Rio Pardo Massif (46 km²) is located in the southern part of Bahia State. Nepheline syenite rocks are dominant, however, locally sodalite-syenite are also found. The massif crystallization sequence is marked by the alkaline feldspar, biotite, nepheline and albite. Chemical composition shows great variation on SiO_2 (40 up to 50%), Al_2O_3 (21 up to 30%), Na_2O (8 up to 17%) and K_2O (1 up to7%) contents. The rocks evolution is marked by SiO_2 and trace elements decrease while alkalis increase (Na_2O+K_2O up to 25%) and high Nb, Y and Zr contents. This signature is similar to alkaline magma from rift system.

INTRODUÇÃO

Vários corpos ígneos alcalinos, alinhados segundo a direção nordeste sudoeste, essencialmente sub-saturados em sílica, com idades brasilianas ocorrem no sul do Estado da Bahia e têm suas intrusões controladas por grandes falhamentos. Estas rochas são reportadas na literatura como Província Alcalina do Sul do Estado da Bahia (PASEBA). Os principais corpos de natureza nefelina-sienítica concentram-se na porção sul da província e são representados pelos maciços de Itarantim e Rio Pardo. Este trabalho apresenta e discute os dados geológicos, petrográficos e litogeoquímicos do Maciço Rio Pardo (MRP).

METODOLOGIA

A base cartográfica para o estudo das rochas do MRP foram as folhas topográficas da SUDENE em escala 1:100.000. O mapeamento geológico foi realizado durante uma missão de campo de duração de 10 dias, onde foram visitados 58 afloramentos e coletadas quarenta amostras. Destas, 30 foram selecionadas para o estudo petrográfico e em 15 delas foram dosados elementos maiores e alguns traços nos laboratórios da Lakefield Geosol – Geologia de Sondagens Ltda.

GEOLOGIA E PETROGRAFIA

O MRP constitui um corpo com 46 km², localizado no município de Potiraguá que dista 600 km de Salvador (Figura 1). É uma intrusão que aflora com forma poligonal, tendo limites controlados por falhas, e encontra-se encaixada em rochas gnaissico-migmatíticas correlacionadas ao Paleoproterozóico. Internamente as rochas nefelina-sieníticas apresentam-se dominantemente isotrópicas, reconhecendo-se em alguns afloramentos a presença de estruturas de fluxo magmático, condicionando a orientação de minerais máficos e feldspatos (Menezes, 2003). Em regiões localizadas na parte central desta intrusão ocorrem mineralizações de sodalita de cor azul, e estes sienitos têm sido explotados como rocha ornamental por mais de 30 anos. O MRP é cortado por diques alcalinos de natureza basáltica e fonolítica, existindo termos traquíticos subordinados, além de pegmatitos portadores de nefelina. Cisalhamentos métricos, provavelmente relacionados a eventos posteriores à colocação do maciço, deformam as rochas em orientações variadas.

Idades absolutas K-Ar e Ar-Ar em minerais são disponíveis em Cordani *et al.* (1974) para as rochas do MPR. Elas mostram uma grande variação de valores (773 ± 13 a 416 ± 13 Ma). Por outro lado, Rosa *et al.* (2002) obtiveram uma idade de 739 ± 2 Ma (Pb-Pb – zircão) para o Maciço de Araras (Figura 1). Desta forma a idade de 773 ± 13 obtida por Cordani *et al.* (1974) é aqui interpretada como a idade mais provável para a cristalização do maciço estudado.

No MRP são reconhecidos vários tipos petrográficos de sienitos com nefelina. As rochas dominantes são nefelina-sienitos com biotita e granulação média. Elas exibem cor cinza clara esverdeada, sendo a tonalidade verde conferida pelos cristais de nefelina. Nelas, os cristais de feldspato alcalino antipertítico e pertítico subédricos superam em volume os cristais de albita e ambos podem ocorrer dispostos de forma aleatória ou exibindo alinhamento. As relações texturais observadas indicam cristalização precoce de feldspato alcalino, seguido pela biotita e nefelina, tendo a albita cristalizado tardiamente. Raros cristais de minerais opacos, carbonato, fluorita e titanita são presentes nestes sienitos. É comum encontrar cancrinita substituindo a nefelina. Outros tipos petrográficos identificados no MRP são: cancrinita-nefelina-sienitos, aegirina-ilmenita-sienitos, riebequita-nefelina-biotita-sienitos e sodalita-sienitos. Exceto os sodalita sienitos, que têm sua cristalização controlada por autometassomatismo (Cunha, 2003), nos outros sienitos a seqüência de cristalização é similar a encontrada nos nefelina-sienitos.

LITOGEOQUÍMICA

As rochas analisadas do MRP apresentam conteúdos de SiO_2 compreendidos entre 40% e 58%, Al_2O_3 entre 30% e 21%, Na_2O entre 17% e 8%, K_2O 7% e 1%, e baixos conteúdos de MgO (<0,3%), MnO (<0,3%), TiO_2 (<1%), CaO (<2%), P_2O_5 (<0,2%), CO_2 (<2%) e H_2O (<1,2%). Estas rochas posicionam-se no diagrama TAS no campo dos sienitos ricos em

feldspatóides (Figura 2), e mostram evolução caracterizada pelo decréscimo em SiO_2 seguida pelo aumento no total de álcalis em direção de diferenciados nefeleníticos. Esta tendência é igualmente evidenciada no diagrama normativo SiO_2-nefelina-kalsilita (não apresentado), onde as amostras mostram variação composional limitada ao campo da estabilidade da nefelina. Evoluções similares à encontrada no MRP são descritas para magmas sieníticos sub-saturados em SiO_2 de ambiência rift (Cunha, 2003).

Os conteúdos dos elementos-traço em ppm destas rochas são marcados por: baixos valores de Th (<5), Pb (<5), Hf (<8), Ni (<5), Cr (<5), Cs (<5); variáveis de Ba (1000-100), Sr (1000-80), Rb (200-50); altos a moderados de Ga (41-20), Nb (190-12), Y (40-6) e Zr (<500). Os sienitos com sodalita caracterizam-se por baixos conteúdos em elementos-traço exceto o Cl que ultrapassa normalmente 5000 ppm.

Os espectros dos ETR dos sienitos estudados (Figura 3) apresentam enriquecimento moderado dos ETR Leves em relação aos ETR Pesados. Dois conjuntos são identificados: o primeiro, representado por sienitos menos diferenciados (58%>SiO_2>50%), exibe conteúdos mais elevados de ETR, não apresenta anomalia positiva em Eu e, o segundo, constituído por sienitos fortemente diferenciados (50%>SiO_2), apresenta menor conteúdo de ETR e exibe anomalia positiva em Eu.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Maciço Nefelina-Sienítico Rio Pardo constitui uma intrusão localizada na porção sul da PASEBA. Este corpo aflora com forma poligonal controlada por falhas, embora não se constate feições de deformação em suas rochas ligadas a estas estruturas, indicando tratar-se de uma intrusão colocada em regime distensivo. Neste maciço dominam as estruturas de fluxo magmático e vários diques alcalinos tabulares (fonolíticos, basálticos e traquíticos) que registram, provavelmente, os diferentes pulsos de magmas alcalinos posteriores à cristalização do maciço estudado.

A história de cristalização dos nefelina-sienitos do MRP é relativamente bem preservada em suas rochas e as relações texturais observadas indicam o caráter precoce do feldspato alcalino, seguido pela cristalização da nefelina e albita. Os minerais máficos são tardios, exceto a biotita que parece iniciar sua cristalização concomitante com a nefelina. Carbonato, titanita, fluorita, sodalita e cancrinita ocorrem principalmente nas rochas onde existem evidências de metassomatismo peralcalino rico em cloro.

Os dados litogeoquímicos dos nefelina-sienitos do maciço estudado colocaram em evidência uma evolução de um magma de natureza fonolítica, caracterizada por diminuição no conteúdo de SiO_2 (58%-40%) e forte aumento no total de álcalis (13%-21%). Para explicar esta tendência evolucional é necessário admitir fracionamento extremo de uma paragênese pobre em sílica. A evolução dos ETR confirma esta hipótese e se marca pelo decréscimo no conteúdo destes elementos com a diferenciação, sugerindo controle de minerais acessórios.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho representa a contribuição de número 144 do Grupo de Petrologia Aplicada à Pesquisa Mineral e sua realização foi possível graças aos apoios recebidos da Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM) e do CNPq (Processos 462916/00-6, 47509/01-8). R.C.L. Menezes agradece a CAPES por sua bolsa de mestrado junto ao Curso de Pós-Graduação em Geologia - UFBA, MLSR (CNPq – DCR – Proc. 303581/03-4) e HC (CNPq – Proc. 550483/02-0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORDANI, U.G.; BERNART, M.; TEIXEIRA, W. & KINOSHITA, H. 1974. Idades radiométricas das rochas alcalinas do sul da Bahia. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28. Anais. Porto Alegre, 6:253-259.

CUNHA, M.P. 2003. *Litogeoquímica dos sítios mineralizados em sodalita azul do Maciço Rio Pardo e do Complexo Alcalino Floresta Azul, Bahia.* Salvador, Universidade Federal da Bahia, 88p. Dissertação de mestrado.

EVENSEV, N.M.; HAMILTON, P.J. & O'NIONS, R.K. (1978) Rare earth abundances in chondrite meteorites. *Geochim. Cosmoch. Acta*. 42(8):1199-1212.

LE BAS, M.J.; LE MAÎTRE, R.W.; STRECKEISEN, A. & ZANETTINN, B. 1986. A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *J. Petrology*. Oxford. 27:754-750.

MENEZES, R.C.L. 2003. Geologia e Petrografia do Maciço Nefelina-Sienítico Rio Pardo, Sul do Estado da Bahia. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 51p. Trabalho de Conclusão de Curso.

ROSA, M.L.S.; CONCEIÇÃO, H.; MARINHO, M.M.; MACAMBIRA, M.J.B. & SOARES, L.M. 2002. Geochronology of the South Bahia Alkaline Province (NE Brazil). *Geoch. Cosmoch. Acta*, 66(S1):648.

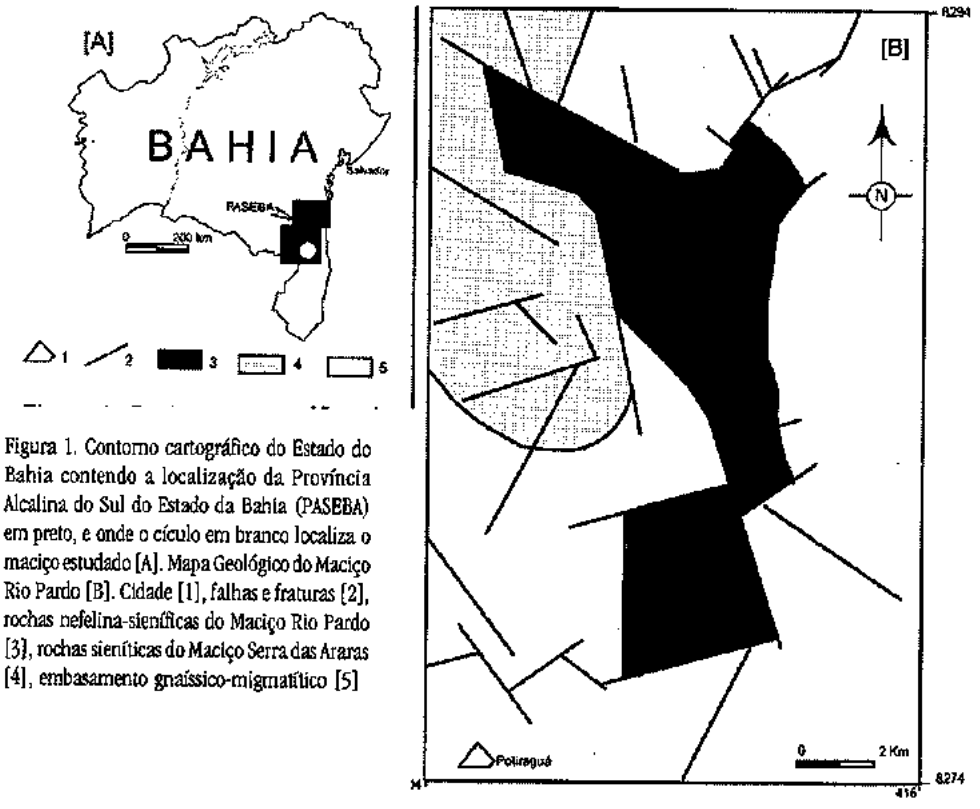


Figura 1. Contorno cartográfico do Estado do Bahia contendo a localização da Província Alcalina do Sul do Estado da Bahia (PASEBA) em preto, e onde o círculo em branco localiza o maciço estudado [A]. Mapa Geológico do Maciço Rio Pardo [B]. Cidade [1], falhas e fraturas [2], rochas nefelina-sieníticas do Maciço Rio Pardo [3], rochas sieníticas do Maciço Serra das Araras [4], embasamento gnáissico-migmatítico [5]

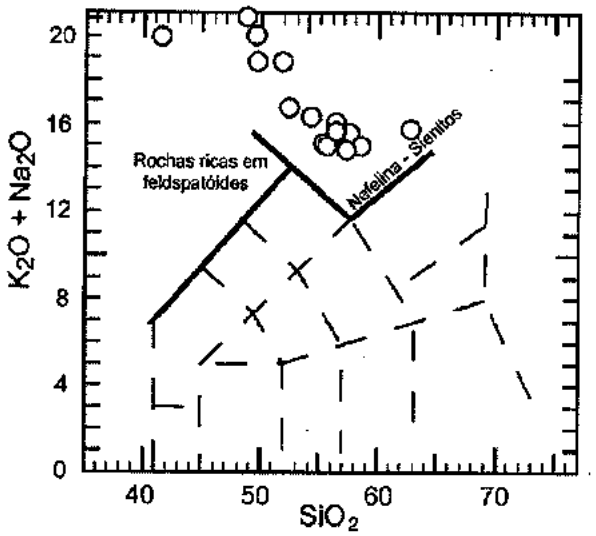


Figura 2. Diagrama relacionando SiO_2 verus Na_2O+K_2O, anidro segundo as recomendações de Le Maitre et al. (1989), com a tipologia para rochas ígneas plutônicas delimitada segundo as recomendações de Middlemost (1994). São colocados em evidência os campos dos nefelina-sienitos e das rochas ricas em feldspatóides.

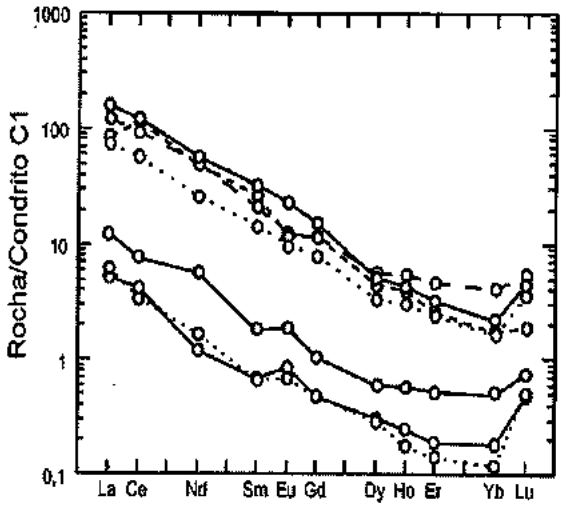


Figura 3. Diagrama dos ETR para os nefelina-sienitos estudados normalizados pelos valores condríticos segundo Evensen et a. (1978).

ASPECTOS QUÍMICO-MINERALÓGICOS DO TOPÁZIO IMPERIAL DAS JAZIDAS DO VERMELHÃO E JJC, OURO PRETO (MG)

Almeida, A.C.S.[1]; Gandini, A.L.[1]; Da Costa, G.M.[2]; Bello, R.M.S.[3]; Souza, L.A.C.[4]

[1]Depto. de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto. ariscris@degeo.ufop.br/gandini@degeo.ufop.br; [2]Depto. de Química, Universidade Federal de Ouro Preto. magela@iceb.ufop.br; [3]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. rosabell@usp.br.; [4]Escola de Belas Artes, Universidade Federal de Minas Gerais. luiz-souza@ufmg.br

ABSTRACT

The yellow-orange topaz found in quartz, hematite, dolomite and euclase veins in the area of Ouro Preto (Minas Gerais, Brazil), is known in trade as "Imperial Topaz". X-ray diffraction of samples from Vermelhão and JCC mines were taken for the determination of the unit cell parameters a_o (4.649 to 4.667Å), b_o (8.792 to 8.839 Å), and c_o (8.384 to 8.394Å) and to estimate the fluorine contents (13.73% to 18.22%). The relatives densities (3.45 to 3.60) and refractive indices (nX of 1.624 to 1.628; nY of 1.628 to 1.632 and nZ of 1.633 to 1.639) showed a correlation with the fluorine contents, in accordance with literature data. Fluid components such as CO_2, H_2O and CH_4 have been identified by FTIR. Typical thermogravimetric curves show a thermal stability up to 1000ºC. All samples show an endothermic loss of mass of about 5% in the vicinity of 1.220ºC, and a second endothermic loss of mass ranging from 8% to 18% at 1.340ºC, indicating an initial alteration of the topaz to mullite at around 1.000ºC

INTRODUÇÃO

A região do Quadrilátero Ferrífero tem sido motivo de muitas pesquisas visando o melhor entendimento da geologia, estratigrafia, tectônica e geocronologia das inúmeras jazidas e/ou ocorrências de minerais metálicos existentes na mesma. Entretanto, essa região destaca-se ainda pela ocorrência de topázio imperial, sendo, atualmente, o único local do mundo onde há extração econômica desse mineral. As mineralizações de topázio na região de Ouro Preto encontram-se inseridas em mármores, filitos carbonáticos e itabiritos, altamente intemperizados (Ferreira, 1991), pertencentes ao Supergrupo Minas. Nessas rochas, o topázio concentra-se, sem orientação preferencial, em veios e/ou "buchos" caulinizados, que ainda contém quartzo, mica, hematita e, raramente, euclásio (Gandini, 1994). Os depósitos ocorrem ao longo de falhamentos normais, de direção predominante N60W, que teriam sido decorrentes de um evento tectônico Cretáceo ou Terciário, seguido por vários focos de vulcanismo que deram origem a rochas saturadas em sílica (Alkmin *et al.*, 1988; Ferreira, 1991).

O topázio é um nesossilicato de fórmula $Al_2SiO_4[F_x(OH)_{1-x}]_2$, ortorrômbico, de simetria mmm, e grupo espacial Pbmn. O topázio imperial da região de Ouro Preto, de um modo geral, ocorre com dimensões variando de 1 a 4 cm, com terminação bipiramidal, raramente constituindo cristais biterminados (Gandini, 1994).

O topázio imperial é uma das gemas mais apreciadas no mundo, devido a sua raridade, cor e beleza. Sua coloração varia desde o amarelo-claro ao vermelho-conhaque, ocorrendo, ainda, na região de Ouro Preto, cristais de topázio de coloração rosa e, mais raramente, incolores e esverdeados.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Neste trabalho são apresentados dados referentes à caracterização mineralógica de amostras de topázio imperial, especialmente no que diz respeito às suas propriedades físico-químicas. Essas propriedades estão intimamente relacionadas com a razão F^-/OH^-, pois, de acordo com a literatura (Rosenberg, 1967; Deer *et al.*, 1992), quanto maior o valor de F^-, maiores serão a densidade e o ângulo $2V_z$ e menores os índices de refração e o parâmetro b_o da cela unitária. O topázio imperial da região de Ouro Preto apresenta a maior substituição do F^- por OH^-, em relação aos cristais de todas as outras localidades conhecidas, discutidas em Petricorena (1989), mostrando, portanto, um comportamento distinto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Vinte amostras de topázio imperial das jazidas do Vermelhão (77431112N - 6531636E) e JJC (77428889N - 6534909E) foram selecionadas para os estudos.

Os parâmetros de cela unitária, determinados por difração de raios-X, foram calculados a partir dos difratogramas obtidos pelo método do pó, misturando-se cada amostra de topázio com 10% de NaCl, em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000 equipado com tubo de Co e filtro de Fe, em operação no DEQUI/ICEB/UFOP.

Para o cálculo do teor de flúor, utilizou-se o método proposto por Ribbe & Rosenberg (1971) que relaciona a porcentagem desse elemento com dados de difração de raios-X, por meio da seguinte equação:

$(\%F) = 155{,}6 - 35{,}7D_{021}$, sendo que $D_{021} = 2\theta_{NaCl\,200} - 2\theta_{topázio021}$

A densidade relativa (d), foi determinada em uma balança analítica eletrônica Sartorius Ag. Göttingen, modelo LP6205, com precisão de 0,0001g, do CPMTC/IGC/UFMG.

Os índices de refração foram medidos por meio de um refratômetro para sólidos, modelo TOPCON, do DEGEO/EM/UFOP.

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro BOMEM/HARTMANN & BRAUN, modelo MB 100 C23 com detector MCT, utilizando-se uma célula de diamante modelo SPG 466, do CECOR/EBA/UFMG.

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) para 10 amostras de topázio imperial foram obtidas no equipamento SDT 2960, da marca TA Instruments, em operação no DEQUI/ICEB/UFOP, com taxa de aquecimento de 10°C/min entre a temperatura de 20°C e 1.400°C.

A caracterização preliminar das inclusões fluidas foi realizada por meio das análises FTIR e de sua petrografia em microscópio petrográfico binocular Leitz Wetzlar, com ocular de 10x e objetivas de 3,5x, 10x, 25x e 32x, no DEGEO/EM/UFOP e no IGc/USP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos parâmetros da cela unitária do topázio investigado variaram de 4,649 a 4,667Å (a_o), de 8,792 a 8,839Å (b_o), de 8,384 a 8,394Å (c_o) e o volume da cela unitária de 343,100 a 346,180Å.

Os teores de flúor variaram na faixa de 13,73% a 18,33%.

A densidade relativa variou de 3,45 a 3,60, sendo os maiores valores normalmente associados às amostras mais ricas em flúor, como mostra a correlação positiva entre densidade e conteúdo de F.

Os índices de refração apresentaram valores situados entre 1,624 e 1,628 para nX, de 1,628 a 1,632 para nY e de 1,633 a 1,639 para nZ, com birrefringência variando de 0,008 a 0,012. Existe uma correlação positiva entre esses resultados e os teores de flúor, o que está de acordo com a literatura (Deer *et al.*, 1992).

Os espectros de absorção no infravermelho mostraram picos de absorção em 3,460 e 1,650cm^{-1}, que foram atribuídos ao estiramento e deformação da água, respectivamente, e bandas de 2,360 a 2,312cm^{-1}, indicativas da existência de CO_2. Também foram observadas, em algumas amostras, bandas de absorção de 2,800 a 2,940cm^{-1}, mostrando que também o CH_4 pode estar presente. O pico próximo a 3,640 cm^{-1}, relativo ao estiramento de OH^-, indica uma forte substituição do F^- pelo OH^-, fato que comprova o maior teor de OH^- para o topázio da região de Ouro Preto.

As análises termogravimétricas mostraram, para todas as amostras, uma estabilidade térmica até cerca de 1.000°C, não ocorrendo nenhuma perda de massa significativa até essa temperatura. A primeira perda endotérmica de massa, de aproximadamente 5%, ocorreu próximo a 1.220°C, havendo uma perda maior (8 a 18%) em um pico de temperatura próximo a 1.340°C. Esses resultados mostram que a interpretação das curvas da figura 1 não é trivial, podendo-se apenas sugerir que o primeiro pico seja decorrente da perda de grupos hidroxila e o segundo da perda de F^- (da Costa *et al.*, 2000).

As inclusões fluidas têm composição essencialmente aquo-carbônica, com algumas quantidades de CH_4. Encontram-se dispostas segundo orientações cristalográficas distintas, apresentando diferentes morfologias, sendo comum a presença de inclusões alongadas, de contornos regulares, e canalículos aciculares, constituindo cristais negativos. São, de modo geral, bifásicas, embora também tenham sido observadas inclusões trifásicas e polifásicas, contendo uma ou mais fases sólidas aprisionadas. Uma das características que diferencia as inclusões fluidas do topázio imperial das minas do Vermelhão e JJC, daquelas de outras jazidas da região de Ouro Preto (e.g. Gandini 1994, Bello *et al.*, 1996, Morteani *et al.*, 2002), é a presença de fases sólidas nas primeiras.

CONCLUSÕES

As comparações dos teores de flúor obtidos para o topázio imperial das jazidas de Vermelhão e JJC (13,73% a 18,22%) com os valores de densidade relativa (3,45 a 3,60), bem como com os índices de refração (nX de 1,624 a 1,628; nY de 1,628 a 1,632; nZ de 1,633 a 1,639) e com o parâmetro b_o da cela unitária (b_o de 8,792 a 8,839Å), mostraram que um acréscimo na porcentagem de flúor é acompanhado por um aumento na densidade do mineral e por um decréscimo nos seus índices de refração e no parâmetro b_o. As relações obtidas são bastante semelhantes àquelas discutidas por Rosenberg (1967).

As inclusões fluidas observadas no topázio dessas jazidas são constituídas essencialmente por soluções aquosas e componentes voláteis. Apresentam, freqüentemente, uma ou mais fases sólidas, o que as diferencia das inclusões presentes em cristais de outras mineralizações da região de Ouro Preto, sugerindo condições distintas de aprisionamento e, portanto, de cristalização desse mineral. As análises por FTIR permitiram a identificação de alguns dos componentes presentes nas inclusões fluidas (H_2O, CO_2 e CH_4), não sendo possível, por este método, a determinação de substâncias homopolares, como o N_2.

O padrão das curvas de ATG sugere o início da alteração do topázio para mulita ($Al_6Si_2O_{13}$) a uma temperatura de, aproximadamente, 1.000°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKMIM, F.F.; QUADE, H. & EVANGELISTA, M.T.R. 1988. Sobre a história da deformação dos metassedimentos do Supergrupo Minas e Grupo Itacolomi no Quadrilátero Ferrífero. *Rev. Bras. Geoc.*, 7:349-364.

BELLO, R.M.S.; FUZIKAWA, K.; GANDINI, A.L. & VALARELLI, J.V. 1996. Fluid inclusion microthermometry of Imperial Topaz from Capão do Lana deposit, Ouro Preto, Minas Gerais State, Brasil. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 681: 91-102.

DA COSTA, M.G.; SABIONI, A.C.S. & FERREIRA, C.M. 2000. Imperial topaz from Ouro Preto, Brazil: chemical character and thermal behaviour. *J. Gemmology*, 27: 133-138.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. 1992. *An introduction to the Rock-forming minerals*. 2. ed. Hong Kong, Longman Scientific & Technical, 696p.

FERREIRA, C.M. 1991. Topázio de Ouro Preto, Minas Gerais. In: SCHOBBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.T.& COELHO, C.E.S. *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CPRM., 4: 303-308.

GANDINI, A.L. 1994. *Mineralogia, inclusões fluidas e aspectos genéticos do topázio imperial da região de Ouro Preto, Minas Gerais*. São Paulo, USP/ Instituto de Geociências, 212 p. Dissertação de mestrado.

MORTEANI, G.; BELLO, R.M.S.; GANDINI, A.L. & PREINFALK, C. 2002. P, T, X conditions of Imperial Topaz from Ouro Preto Minas Gerais, Brazil: Fluid inclusions, oxygen isotope thermometry and phase relations. Schweiz. *Mineral. Petrogr. Mitt.*, 82: 455-466.

PETRICORENA, M.B. 1989. *Gemas, tratado de gemologia*. Zaragoza, Ediciones Aguaviva, 441p.

RIBBE, P.H. & ROSENBERG, P.E. 1971. Optical and X-ray determinative methods for fluorine in topaz. *Am. Mineral.*, 56 9/10: 1812-1821.

ROSENBERG, P.E. 1967 Variation in the unit-cell dimensions of topaz and their significance. *Am. Mineral.*, 52 11/12: 1890-1895.

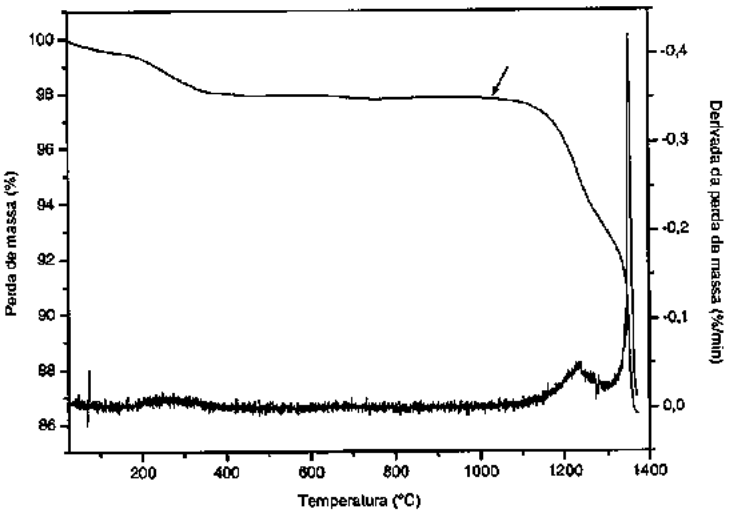


Figura 1. Curva termogravimétrica típica do topázio imperial da mina JJC, Ouro Preto, MG. Pode-se observar que a ≅1.000°C ocorre uma inflexão da curva, indicando a transformação do topázio em mullita.

LITOGEOQUÍMICA DO GRANITO SERRA DO BARRIGA – SOBRAL (CE): RESULTADOS PRELIMINARES

Mattos, I.C.[1]; Nogueira Neto, J.A.[2]; Artur, A.C.[3] & Sauerbronn, W.M.[4]

[1]SENAI/CE e Pós-Graduação (IGCE–UNESP). icmattos@sfiec.org.br; [2]DEGEO-UFC. nogueira@ufc.br; [3]DPM–IGCE/UNESP. acartur@igce.unesp.br; [4]Curso de Geologia (UFC). wilhen_sauer@yahoo.com.br

RESUMO

Os estudos da petrografia e da litogeoquímica, de rocha total, em quatro distintos tipos faciológicos do Granito Serra da Barriga, permitiu sua classificação em diversos parâmetros. Foram determinadas tendências monzograníticas para os brancos e sienograníticas para os rosas, corroborando a diferença cromática dos fácies graníticos. Todos os fácies revelam natureza peraluminosa (mas com altas razões de K_2O e Na_2O) e origem de magmas calcoalcalinos. Ocorre enriquecimento em Th e U maior nos fácies brancos devido à forte presença de alanita. Os ETR revelam grau de fracionamento maior para os rosas e mais suave para os brancos. Conclui-se que, apesar da variação petrográfica e da diferenciação química que distinguiu os fácies, o Granito Serra do Barriga tem sua origem em uma única fonte magmática de um mesmo evento intrusivo.

INTRODUÇÃO

Associados às extensas zonas de cisalhamento, pertencentes à Província Borborema, ocorre o alojamento de corpos graníticos com dimensões variadas e predominantemente de idades Neoproterozóicas. A exposição destes corpos representa um grande potencial para rochas ornamentais. Neste contexto, enquadra-se o batólito granítico Serra do Barriga, o qual exibe várias fácies, de texturas e colorações distintas. O batólito, que dista aproximadamente a 260 km a noroeste de Fortaleza, capital do Estado do Ceará, apresenta forma arredondada cujo diâmetro aproximado é de 6 km. Foram estudadas e definidas, através de petrografia e de análises químicas em rocha total, quatro diferentes fácies principais aqui identificadas pelos nomes comerciais de: Rosa Iracema, Rosa Olinda, Branco Savana e Branco Cristal Quartzo.

ARCABOUÇO GEOLÓGICO

A região noroeste do estado do Ceará é constituída por dois segmentos crustais distintos, denominados Domínio Médio Coreaú (DMC), localizado ao extremo NW do Estado, e Domínio Ceará Central (DCC), limitado pelo Lineamento Transbrasiliano a oeste, pelo Oceano Atlântico a norte, e Faixa Orós a leste (Arthaud *et al.*, 1998). O DCC é formado por terrenos pré-cambrianos constituído por um embasamento gnáissico-migmatítico de 2,0 Ga (Fetter, 1999; Nogueira, 2000), sobreposto por seqüências supracrustais compostas de xistos, quartzitos, calciossilicáticas, paragnaisses e metacalcários geradas ou retrabalhadas durante o evento Brasiliano.

O *stock* granítico da Serra do Barriga corre como uma estrutura dômica encaixado tanto na seqüência inferior do embasamento gnáissico-migmatítico quanto na seqüência metassedimentar, representada pela Unidade Cariré - Sobral (Cavalcante *et al.*, 1983). O contato com as encaixantes ocorre de modo brusco e difuso, não gerando auréolas metamórficas de contato. Esta rocha é caracterizada como granito pós-tectônico, de natureza anorogênica, com idade paleozóica, de aproximadamente 482 ± 8 Ma.

A variação faciológica do granito, permitiu sua exploração comercial como rocha ornamental, em virtude de diferentes características cromáticas. O corpo que abrange uma área de aproximadamente 36 km², é formado por granito com textura porfiróide, exibindo fenocristais idiomórficos de plagioclásio e feldspato alcalino, em meio a uma matriz quartzo-felspática, com mica branca, clorita e biotita.

PETROGRAFIA

No Granito Serra do Barriga, as texturas mais comuns são porfiríticas, inequigranulares e hipidiomórficas. Apresenta também enclaves máficos microgranulares arredondados e diques sin-plutônicos, constituídos por fenocristais de plagioclásio envoltos em uma matriz fina de hornblenda, biotita e quartzo. Xenólitos da encaixante ocorrem de modo restrito, sobretudo nas porções NE e NW do corpo. Em função da variação na concentração de feldspatos e máficos, na textura (de porfirítica a inequigranular), e nas proporções dos minerais que constituem a matriz quartzo-felspática, o granito apresenta colorações que variam entre rosa a branco. O plagioclásio componente da fácies Branco Savana é exclusivamente albita, e o da fácies Rosa Iracema é representado por albita-oligoclásio. A junção destes parâmetros converge no sentido da diferença cromática exibida pelos tipos rochosos estudados.

A análise petrográfica permitiu diferenciar quatro fácies do Granito Serra do Barriga de acordo com a tabela 1.

LITOGEOQUÍMICA

Foram efetuadas análises químicas em rocha total nas quatro fácies para os Óxidos Normativos, elementos-traço como Ba, Rb, Sr, Cr, Ni etc. e elementos terras raras.

Dentro das fácies analisadas, a fácies denominada Branco Cristal Quartzo possui o mesmo comportamento químico, pois apresenta composição similar aos granitos de coloração rosa. Isto sugere que a coloração clara desta fácies pode estar associada à alta porcentagem de Al_2O_3, CaO, MgO, Fe_2O_3 e TiO_2, e conseqüentemente de minerais correspondentes a estes óxidos, como: sericita, mica branca, alanita, titanita, epidoto e rutilo, também encontrados em maior concentração no granito Branco Cristal Quartzo. Entretanto ocorre nesta fácies menor concentração em sílica, sendo que as proporções de quartzo estão dentro das médias, porém as concentrações tanto de k-feldspato e de plagioclásio estão abaixo do esperado para a fácies dos brancos, sugerindo que a baixa proporção de sílica deve-se às alterações hidrotermais e/ou pós-magmáticas, que provavelmente transformaram os minerais essenciais, no caso k-feldspato e plagioclásio, em minerais secundários: argilo-minerais, sericita e mica branca, liberando a sílica do sistema. Em termos de diferenciação, a fácies granito Branco Savana possui maiores proporções com teores maiores de SiO_2 e FeO e baixos valores de Al_2O_3 e K_2O em comparação aos granitos rosas, coerente com o demonstrado pela petrografia, onde apresenta maiores porcentagens de quartzo e clorita e baixas de k-feldspato e sericita.

O excesso de alumina reflete a composição química dos minerais encontrados na análise petrográfica, como K-feldspato, albita, mica branca, clorita, biotita, apesar destes minerais apresentarem proporções relativamente altas de K_2O e Na_2O em suas composições. Isto revela claramente a natureza peraluminosa em todas as fácies do granito Serra do Barriga. (Figura 2)

De acordo com a classificação dos granitóides em termos de álcalis (Na_2O+K_2O) e de máficos (FeO e MgO) (AFM) todas as quatro fácies caem no campo dos granitos provenientes de magmas com afinidade calcoalcalina de baixo MgO. Apesar de apresentarem variações texturais e composicionais, o fato de todas as fácies estarem no mesmo campo (Figura 3), confirma a idéia de pertencerem a uma única fonte magmática e de um mesmo evento de intrusão de magmas calcoalcalinos.

A concentração de elementos menores representada no aranhograma normatizado polo Condrito de Taylor & Mclennan (1985) (fig. 04), revelou um enriquecimento em Th e U principalmente nas fácies de coloração branca, atingindo 4000 ppm. Para as fácies de coloração rosa, estes mesmos elementos chegaram, no máximo à 3000 ppm. Pode-se atribuir tal enriquecimento à forte presença de alanita, e parcialmente a de apatita e monazita, principalmente nos granitos da fácies branca. Por outro lado, ocorre um empobrecimento em P e Ti nas duas fácies.

A distribuição de elementos terras raras normatizado também pelo Condrito de Taylor & Race (op. cit.), exibiu as seguintes razões $(La/Yb)_N$ =32,5 para os o granitos fácies rosa e (La/Yb) = 3,4 para os granitos da fácies branca, evidenciando elevado

grau de fracionamento $(La/Yb)_N$ e menor anomalia de Eu = 0,48 nos granitos de coloração rosa. Nos granitos da fácies de coloração branca ocorre uma forte anomalia de Eu = 0,09 (Eu/Eu*) e um grau de fracionamento mais suave, como visualizado na figura 05.

Conforme as relações de Rb x Y+Nb (Pearce et al. 1984) e de Nb x Y (Pearce Op. Cit) na Figura 6, todos os fácies foram gerados entre ambientes de arcos vulcânicos (VAG) sin a pós-colisionais e ambientes de granitos intraplaca (WIG).

Todos os aspectos abordados acima permitem concluir que, apesar da variação petrográfica e a diferenciação química que definiu as fácies brancas (Branco Savana e Branco Cristal Quartzo) e rosas (Rosa Iracema e Rosa Olinda); os Granitos da Serra do Barriga foram originados por uma única fonte magmática em um mesmo evento intrusivo de magmas calcio-alcalinos, entre ambientes tectônicos sin a pós-colisionais e intraplaca.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Cearense de Apoio à Pesquisa (FUNCAP), pelo importante apoio financeiro nos projetos de desenvolvimento de pesquisa no Noroeste do Estado, com o qual foi possível a realização deste e de outros trabalhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARTHAUD, M.H.; VASCONCELOS, A.M.; NOGUEIRA, J.A.; OLIVEIRA, F.V.C.; PARENTE, C.V.; MONIE, P.; LIEGEOIS, J.P.; CABY, R. & FETTER, A. 1998. Main Structural Features of Precambrian Domains From Ceará (NE Brazil). *International Conference on Basement Tectonics*, 14. Abstracts. Ouro Preto, DEGEO/UFOP/ IBTA:84-85.

IRVINE, T.N. & BARAGAR, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the commom volcanic rocks. *Canadian J. Earth Sci.*, 8: 523-548.

CAVALCANTE, J.C.; FERREIRA, C.A; ARMESTO, R.C.G. & MEDEIROS, M.F. 1983. *Mapa Geológico do Estado do Ceará. Esc.-1:500.000*. Fortaleza, Superintendência do Desenvolvimento do Estado do Ceará (SUDEC).

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. Lawrence, Kansas University, Departament of Geology, 164 p. PhD thesis.

FUJIMORI, S. 1990. *Composição Química de Rochas e Suas Aplicações*. UFBA, Centro Editorial e Didático, 300p.

NOGUEIRA NETO, J.A. 2000. *Evolução Geodinâmica das Faixas Granulíticas de Granja e Cariré, Extremo Noroeste da Província Borborema*. Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, 239p. Tese de doutorado.

PEARCE, J.A.; HARRIS, N.B.W. & TINDLE, A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrology*, 25: 956-983.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. 1985. *The Continental Crust : its composition and evolution*. Oxford, Blackwell, 312 p.

Tabela 1. Caracterização Petrográfica das quatro fácies do Granito Serra do Barriga – mb = mica branca.

Nome Comercial	Branco Savana	Branco Cristal Quartzo	Rosa Iracema (Sienogranito)	Rosa Olinda
Coloração	branco-acinzentado, com matriz rosa-amarelada	branco acinzentado	rosa	rosa acinzentado c/ matriz quartzo-feldspática
Textura	Porfirítica e hipidiomórfica inequigranular seriada	Dissolução de minerais resultantes de alteração hidrotermal	inequigranular hipidiomórfica localmente granular xenomórfica	Porfirítica - fenos de microclina
Granulação	Grossa	Grossa a média	Grossa	Grossa
Quartzo	38%	34%	26%,	25%
K-Feldspato	30%	28%	38%,	35%
Plagioclásio	26%	23%	26%,	20%,
Biotita e MicaBranca	6%	5% mb, 4% Biotita, 6% sericita	7%	10% Biotita
Minerais Acessórios	epidoto, zircão, clorita, fluorita, argilo-minerais e opacos	Fluorita, Biotitas assoc.c/ alanita, anfibólio, zircão, titanita, rutilo e mb	Anfibólio, zircão, titanita, allanita, epidoto, apatita, fluorita e opacos	Anfibólio, zircão, titanita, apatita, fluorita e opacos

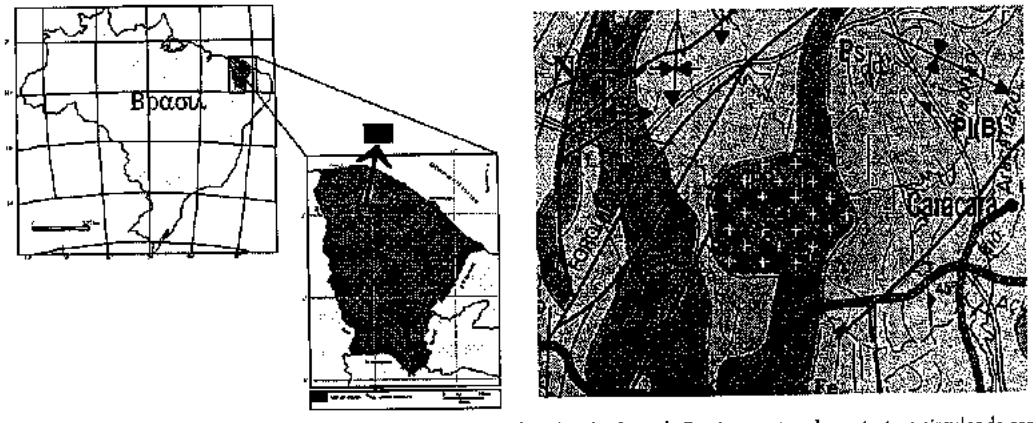


Figura 1. Mapas de localização e Geológico-Estrutural da área onde está inserido o Granito Serra da Barriga mostrando a estrutura circular do corpo granítico e suas rochas encaixantes. Legenga: PI(B) Complexo Gnáissico–Migmatítico Indiferenciado; Ps – Grupo Ceará-Sobral; PPgm- Granitóides tipo Meruoca (Serra do Barriga). Escala aproximada do mapa Geológico-Estrutural: 1:330.000. Modificado de Cavalcante *et al.* (1983).

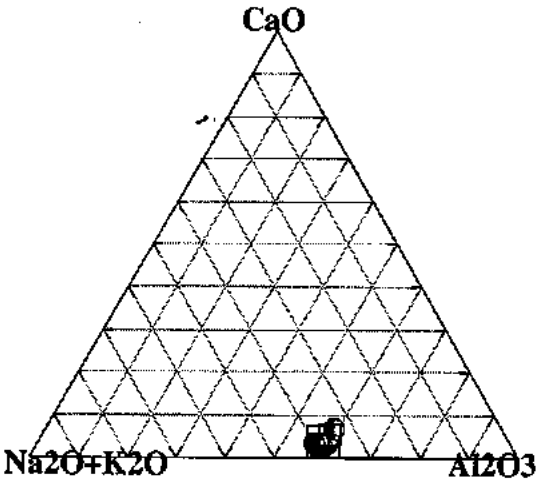


Figura 2. Diagrama Ternário de classificação mostrando o caráter peraluminoso de todas as fácies do granito Serra do Barriga. Fujimori (1990)

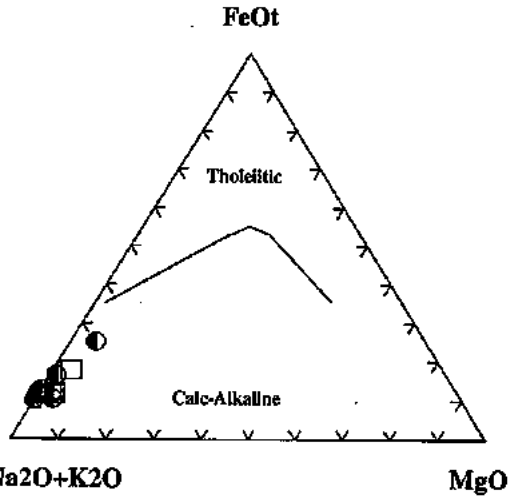


Figura 3. Diagrama ternário de Irvine & Baragar, (1971) para classificação de magmas, mostrando que tanto os granitos rosas (0) quanto os granitos brancos (?) pertencem à série de magmas Calcoalcalinos, com baixo MgO.

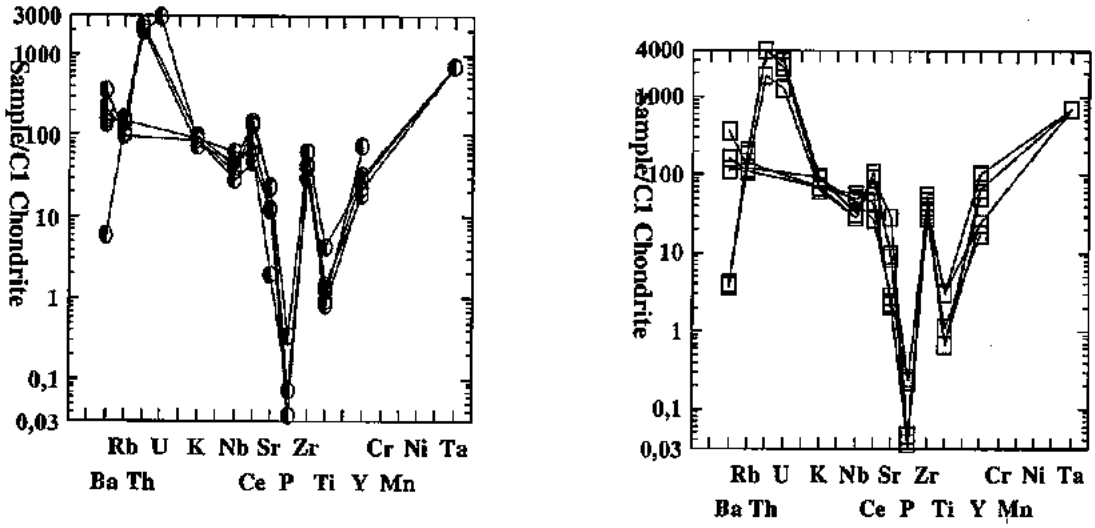


Figura 4. Aranhograma de elementos menores mostrando o enriquecimento em Th e U e empobrecimento de P e Ti. Simbologia: A fácies rosas e fácies brancos, que alcançam até 4000 ppm em Th e U.

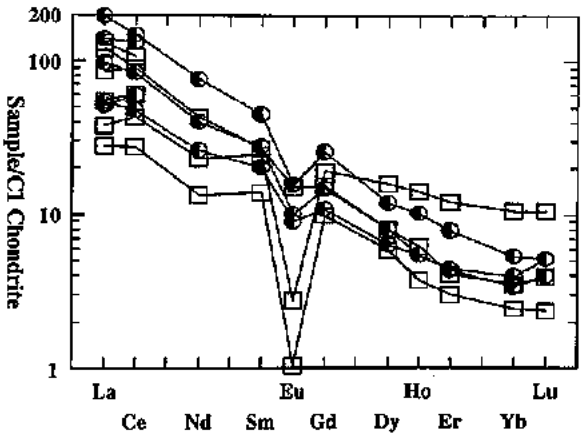


Figura 5. Diagrama de ETR mostrando um alto grau de fracionamento $(La/Yb)_N$=32,34 e leve anomalia de Eu=0,48 nos granitos rosas (0), enquanto que o fracionamento dos granitos brancos (?) é mais suave $(La/Yb)_N$=3,34 e forte anomalia de Eu= 0,09.

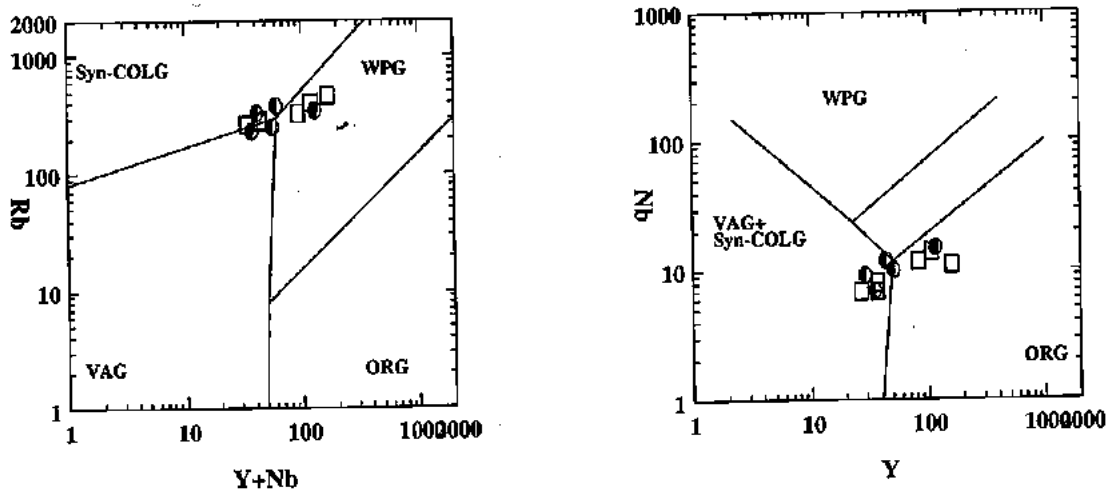


Figura 6. Diagramas de PEARCE *et al.* (1984) para classificação de ambiente tectônico mostram que os granitos do modo geral distribuem-se entre ambientes de arcos vulcânicos (VAG) sin e pós-colisionais e ambientes intraplaca (WIG).

PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL DOS GRANITOS DA SUÍTE INTRUSIVA ENCRUZILHADA DO SUL (RS)

Vasquez, M. L.[1]

[1]CPRM - Serviço Geológico do Brasil,Superintendência de Belém. vasquez@cprm-be.gov.br

ABSTRACT

The Encruzilhada do Sul Intrusive Suite is located in the northwestern portion of Pelotas Batolith in the southern of Brazil. This suite is made up of two major granitic plutons. The Encruzilhada Granite has porphyritic monzogranites bearing biotite and granular syenogranites bearing amphibole with syenitic rocks assimilation features. The Pitangueiras Granite is a pluton made up of monzogranites bearing biotite that shows mingling features with mafic magma.

Petrographic and mineral chemistry studies demonstrated differences in the plagioclase and biotite compositions of these granitic bodies. The hastingsitic hornblende and Fe/Fe+Mg > 0.90 in the biotites of the granular syenogranites marked the alkaline character of the Encruzilhada Granite. The magnesian enrichment in the biotites, with Fe/Fe+Mg between 0.61 and 0.65, point to calk-alkaline affinity for the Pintangueiras Granite, while the biotites of porphyritic monzogranites, with Fe/Fe+Mg between 0.76 and 0.79, point to a transitional character.

The calcic core and calcic recurrences in plagioclase zoning crystals as well as the more magnesian biotite in the Pitangueiras Granite suggest a stronger influence of mingling process. Moreover, the differences of amphibole composition refused an origin for the amphibole of the Encruzilhada Granite by assimilation of the syenitic hosted rocks.

INTRODUÇÃO

Os corpos graníticos da Suíte Intrusiva Encruzilhada do Sul (SIES) estão localizados na borda noroeste do Batólito Pelotas, em um segmento do Cinturão Dom Feliciano (CDF), situado na porção leste do Escudo Sul-Rio-Grandense. Esse batólito é composto, dominantemente, por granitóides brasilianos cálcio-alcalinos relacionados a evoluções de arcos magmáticos e subseqüentes colisões (Soliani, 1986; Figueiredo *et al.*, 1990; Fragoso César, 1991; Fernandes *et al.*, 1992). Nestes modelos, a evolução do CDF estaria relacionada a dois arcos magmáticos, um mais precoce, com cerca 800 Ma, e outro mais jovem, com cerca de 600 Ma. Phillip & Machado (2001) em uma revisão das suítes de granitóides do Batólito Pelotas advogam que a maioria dessas suítes estaria relacionada às fases colisional e pós-colisional de evolução do CDF.

Os granitos da SIES apresentam evidências estruturais e geoquímicas que marcam uma mudança do magmatismo de afinidade cálcio-alcalina para alcalina no Batólito Pelotas (Vasquez, 1998).

No presente trabalho, baseado nos estudos de petrografia e química mineral dos dois principais corpos graníticos da SIES, os granitos Encruzilhada e Pitangueiras, pretende-se avaliar fatores e processos que podem ter influenciado esta mudança na afinidade química corpos graníticos da SIES.

DESCRIÇÃO DOS LITOTIPOS

O Granito Encruzilhada é composto por uma fácies monzogranítica porfirítica (*fmp*) e outra sienogranítica equigranular (*fse*). Em geral são leucogranitos, não foliados e

de granulação média a grossa. Na *fmp* a biotita é o único mineral máfico subessencial, enquanto na *fse* ocorrem anfibólio e biotita em proporções variáveis (4% a 10%). Nestes corpos existem feições indicativas de mistura com magmas máficos e assimilação de partes de corpos sieníticos com anfibólio.

O Granito Pitangueiras é composto por monzogranitos porfiríticos de granulação média e quartzo-monzonitos equigranulares de granulação média e fina, que exibem uma foliação magmática, localmente protomilonítica. A ocorrência abundante de enclaves microgranulares, diques máficos rompidos (quartzo-monzodioritos e quartzo-dioritos) e porções híbridas com composições quartzo-monzonítica a quartzo-monzodiorítica evidenciam uma significativa participação de processo de mistura, tipo *mingling*, entre magma félsico e máfico. A biotita é o único mineral máfico subessencial dos monzogranitos hospedeiros, geralmente apresentando volume em torno de 10%. Algumas porções híbridas e enclaves microgranulares máficos são portadores de anfibólio e apresentam conteúdos de minerais máficos mais elevados, podendo ultrapassar 30% nos últimos.

PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL

A identificação e descrição dos minerais aos microscópios de luz transmitida e refletida foi complementada pela determinação da composição química dos plagioclásios, anfibólios e de biotitas através de análise quantitativa, e dos minerais opacos de óxidos de Fe-Ti por análise semi-quantitativa (EDS), por microssonda eletrônica. Foi utilizado um equipamento CAMECA, modelo SX-50, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Na mineralogia essencial as duas fácies do Granito Encruzilhada pouco diferem. Todavia, destacam-se a ocorrência exclusiva de rutilo na *fmp* e de hornblenda e titanita na *fse*. Os demais minerais acessórios, como allanita, zircão, apatita, fluorita e minerais opacos são comuns a ambas as fácies. A ocorrência de plagioclásio mais cálcico (com núcleos de andesina) e menor proporção de albita, nas formas de lamelas de exsolução (no microclínio), mantos e intergranular no Granito Pitangueiras é o principal contraste mineralógico com o Granito Encruzilhada.

O plagioclásio predominante em ambos corpos graníticos é o oligoclásio, mas o Granito Pitangueiras caracteriza-se pela ocorrência de andesina. Feições de *patch zoning*, agregados tipo *synneusis* e de núcleos descalcificados também são comuns em ambos corpos. No Granito Encruzilhada os cristais de oligoclásio apresentam zoneamento normal, com uma variação composicional de: An_{29} a An_{25} nos núcleos, An_{23} e An_{20} nas zonas intermediárias e de An_{22} a An_{15} nas bordas. A composição dos cristais com núcleo descalcificado é albítica (An_{18} e An_{14}). No Granito Pitangueiras ocorrem núcleos de andesina, com composição entre An_{38} e An_{32}, e porções intermediárias com An_{36} a An_{23}. Alguns cristais zonados apresentam recorrências cálcicas nas zonas intermediárias que indicam um zoneamento normal oscilatório.

A biotita no Granito Encruzilhada exibe um pleocroísmo castanho a castanho esverdeado. Nos granitos da *fmp* ela ocorre comumente como cristais euédricos e subédricos, e como inclusões nos cristais de feldspatos e quartzo intergranular. Na *fse* a biotita está geralmente relacionada à substituição da hornblenda. No contato com microclínio, estes cristais podem exibir nas bordas franjas de corrosão, ou de sobrecrescimento, com concentrações aciculares de rutilo. No Granito Pitangueiras, a biotita mostra um pleocroísmo castanho claro a escuro, e, também, ocorre como cristais subédricos na matriz, como inclusões nos feldspatos e quartzo intergranular. Inclusões de minerais opacos, apatita e zircão são comuns. Alguns cristais apresentam-se contornando grãos de quartzo e feldspatos, marcando uma foliação. A cloritização da biotita está acompanhada de minerais opacos e epídoto. No Granito Encruzilhada, as biotitas mostraram uma composição anítica, com Fe/Fe+Mg entre 0,76 e 0,79 e $Al_{IV}<2,4$ nos cristais da *fmp* e Fe/Fe+Mg em torno de 0,93 e $Al_{IV}>2,4$ em biotita associada à substituição de anfibólio nos granitos *fse*. Mesmo os cristais de biotita da *fse* sem vestígios de anfibólio apresentaram a mesma composição anítica, indicando ser produto de uma substituição completa. No Granito Pitangueiras as biotitas apresentam uma composição anítica, com Fe/Fe+Mg entre 0,61 e 0,65 e $Al_{IV}<2,4$ contrastando com a composição das biotitas do Granito Encruzilhada.

O anfibólio é uma hornblenda, de pleocroísmo que varia de verde a castanho, ocorrendo como cristais subédricos e euédricos, em geral bem desenvolvidos. Freqüentemente, contém inclusões de óxidos de Fe-Ti, apatita e zircão, por vezes envolvidos por titanita intersticial. Outra fase associada à hornblenda é o quartzo xenomórfico que apresenta pequenas inclusões de hornblenda, sugerindo tratar-se de um produto da substituição por biotita. A química mineral indica que se tratam de hornblendas hastingsíticas, com Fe/Fe+Mg entre 0,93 e 0,95 e Si variando de 6,31 a 6,45. Freqüentemente a hornblenda encontra-se parcialmente substituída por biotita anítica com Fe/Fe+Mg próxima a das hornblendas hastingsíticas.

Os minerais opacos do Granito Encruzilhada são óxidos de Fe-Ti e ocorrem como cristais romboédricos alongados, prismas curtos hexagonais ou agregados aciculares. Trata-se de ilmenita que ocorre como cristais euédricos isolados, subédricos e irregulares, com inclusões de apatita e zircão. Na *fse* ocorrem cristais de ilmenita envolvidos por titanita inclusa em hornblenda. O rutilo apresenta-se em agregados de cristais prismáticos e aciculares associados à biotita, mostrando cor castanha avermelhada. Estes agregados parecem ocorrer em cavidades de corrosão na borda dos cristais de biotita, e, por vezes, como inclusões ao longo de sua clivagem. Análise

qualitativa EDS dos cristais de ilmenita exibiu picos de Ti>Fe, enquanto nos cristais de rutilo os picos de Ti>>>Fe e demais elementos do espectro. Os minerais opacos no Granito Pitangueiras são principalmente óxidos de Fe-Ti e a ocorrência de sulfetos de Fe-Cu é rara. Os óxidos de Fe-Ti apresentam-se como cristais romboédricos alongados e prismas hexagonais curtos, com alguma birrefringência e pleocroísmo rosado à luz refletida. Apesar de ocorrerem inclusas em todos minerais são mais freqüentes nas biotitas, onde também ocorrem como cristais aciculares. Os picos de Ti>Fe na análise EDS desses minerais opacos confirmaram tratar-se de ilmenita.

CONSIDERAÇÕES

A ocorrência de andesina e zonação oscilatória no Granito Pitangueiras pode resultar de processo de mistura com magma máfico. Mas a ausência de plagioclásio mais cálcico e recorrências cálcicas nos cristais zonados indicam que o processo de mistura foi menos efetivo no Granito Encruzilhada.

Stabel *et al.* (2001) identificaram Mg-hornblendas e edenitas no Sienito Piquiri, o principal corpo sienítico da região de Encruzilhada do Sul. Estas composições contrastam com a dos anfibólios da *fse* do Granito Encruzilhada. Isto descarta a origem do anfibólio da *fse* a partir da assimilação desses corpos sieníticos. Além disso, Anderson & Bender (1989) descrevem hastigsitas e hornblenda hastingsítica em granitos metaluminosos de afinidade alcalina, e, Nardi (1991) observou que a razão Fe/Fe+Mg em geral é superior 0,9 nos anfibólios desse tipo de granito.

A biotita mostrou-se o mineral mais adequado para distinguir os corpos graníticos da SIES. Apesar de todas terem composição anítica, apresentaram sensível variação nos teores de Al_{IV} e na razão Fe/Fe+Mg. A componente anítica, é menor nas biotitas do Granito Pitangueiras que no Granito Encruzilhada. Os teores de Al_{IV} e Fe/Fe+Mg são mais elevados nas biotitas da *fse*, que na *fmp* do Granito Encruzilhada.

Abdel-Rahman (1994) utilizou a composição das biotitas para distinguir as suítes alcalinas anorogênicas, cálcio-alcalinas orogênicas e peraluminosas colisionais. A composição das biotitas *fmp* do Granito Encruzilhada assemelha-se as de suítes alcalinas, mas situa-se próxima do limite com as cálcio-alcalinas, marcando caráter transicional entre estas associações. No Granito Pitangueiras a composição corresponde à encontrada em suítes cálcio-alcalinas. No entanto, a biotita mais magnesiana no Granito Pitangueiras pode resultar de uma mistura mais efetiva do magma granítico com um magma máfico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAHMAN, A.F.M. 1994. Nature of biotites from alkaline, calc-alkaline, and peraluminous magmas. *J.Petrology*, 35 (2): 525-541.

ANDERSON, J.L. & BENDER, E.E. 1989. Nature and origin of Proterozoic A-type granitic magmatism in the southwestern United States of America. *Lithos*, 23: 19-52.

FERNANDES, L.A.D.; TOMMASI, A. & PORCHER, C.C. 1992. Deformation patterns in the southern Brazilian Branch of the Dom Feliciano Belt: a reappraisal. *J. Soc. South Am. Earth Sci.*, 5(1):77-96.

FIGUEIREDO, M.C.H.; FRAGOSO-CÉSAR, A.R.S.; KRONBERG, B.I. 1990.. Litogeoquímica das principais unidades do Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul. In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 36. 6:1723-1738.

FRAGOSO CÉSAR, A.R.S. 1991. *Tectônica de placas no Ciclo Brasiliano: as orogentas dos cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul.* São Paulo, USP/Instituto de Geoclências, 367p. Tese de doutorado.

NARDI, L.V.S. 1991. Caracterização petrográfica e geoquímica dos granitos metaluminosos da associaçãa alcalina: Revisão. *Pesquisas*, 18(1):44-57.

SOLIANI Jr., E. 1986. *Os dados geocronológicos do Escudo Sul-Riograndense e suas implicações de ordem geotectônica.* São Paulo, USP/Instituto de Geoclências, 425p. Tese de doutorado.

PHILLIP, R.P. & MACHADO, R. 2001. Suíte graníticas do Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul: Petrografia, tectônica e aspectos petrogenéticos. *Rev. Bras.Geoc.*, 31 (3): 257-266.

VASQUEZ, M.L. 1998. *Evolução Petrogenético dos granitos da Suíte Intrusiva Encruzilhada do Sul-RS.* Universidade Federal do Rio Sul/Instituto de Geociências, 202p. Dissertação de mestrado.

CARACTERIZAÇÃO DE BIOTITAS DO MACIÇO INTRUSIVO AIMORÉS (MG)

Mello, F.M.[1]; Bilal, E.[2]; Machado, R.[3]; Lopes, O.R.[4]; Rodrigues, K.P.[5] & Vicente, J.F.[6]

(1,4,5,6)LA-DEGEOC-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). fermamll@ufrrj.br; 4-geoosvald@yahoo.com.br; 5-pelicioni@bol.com.br; 6-jeneska@ibest.com.br; [2]Department de Geochimie-Centre Spin, Ecole des Mines de Saint Etienne. Saint-Etienne- França. bilal@emse.fr; [3]Instituto de Geociências (USP). São Paulo-SP. rmachado@usp.br

ABSTRACT

The **Aimorés** massif is located on the limit with the Minas Gerais and Espírito Santo states, in southern Brazil. Detailed studies in biotites were carried out to interpret complex charnockitic-monzodioritic-granitoids intrusions and its role in orogenic evolution in Rio Doce region. The main objective of this study is to show some interpretations of mineral microprobe analyses of the biotites from this massif.

The Aimorés and Ibituba-Itapina Complexes (537 Ma up to 520 Ma) marks **the Late- to post-tectonic plutonism**. The Aimorés pluton, the aim of this work, is the ringlike intrusive complex of 12 Km in diameter, consists of four mean facies which are, in order of intrusion : fine grained pyroxene-diorite, generally in center of ringlike intrusive complex, charnockites (hyperstene-bearing granite) ring, granodiorite rim ring with tardifs garnet-granites.

INTRODUÇÃO

O Maciço Intrusivo Aimorés (MIA) possui forma anelar, com cerca de 12 Km de diâmetro, caracterizando-se, internamente, por uma estrutura de alto ângulo, com predomínio de mergulhos para o interior do mesmo. Ele é constituído de rochas básicas a intermediárias na sua parte central (predomínio de tonalitos, monzodioritos, quartzo-monzodioritos e granodioritos, que contém às vezes piroxênio e titanita), e de rochas progressivamente mais ácidas em direção à porção externa, variando de quartzo-monzonitos, quartzo-monzodioritos (« charnockitos s.l. ») até granitos (predomínio de granitos porfiríticos), em contatos concordantes e tectônicos com as encaixantes. Granada-granitos aparecem na parte interna e externa do corpo.

Com base nos dados petrográficos e litogeoquímicos, estas rochas foram agrupadas em três suítes: (i) Suíte Monzodiorítica-Granodiorítica (SMG); (ii) Suíte Charnockítica (SC) e, (iii) Suíte Granada Granítica (SGG). A primeira suíte é constituída de duas unidades de mapeamento: (a) Monzodioritos-Granodioritos com piroxênio (SMGp) e, (b) os Quartzo-Monzodioritos com titanita (SMGt). A segunda suíte é composta de duas unidades de mapeamento: (a) Quartzo-Monzonitos/Granitos com hiperstênio ou « Charnockitos s.l » (SCh) e, (b) Granitos porfiríticos (SCp). A terceira suíte corresponde a uma unidade de mapeamento, os Granada-Granitos (SGG). A SMG ocupa preferencialmente a porção interna do plúton, a SCh ocupa a porção intermediária, a SCp, a parte externa, enquanto a SGG ocupa sobretudo a parte interna.

Os estudos de química mineral efetuados permitiram caracterizar os tipos de minerais existentes, bem como definir a existência de modificações tardi-magmáticas relacionadas ao reequilíbrio parcial no estado sólido das composições primárias de biotitas.

DIAGRAMAS DE CLASSIFICAÇÃO DE BIOTITAS

Para os estudos litogeoquímicos foram selecionadas 26 amostras representativas das principais unidades do maciço. As amostras foram analisadas com base em técnicas analíticas de Fluorescência de Raios-X e de Espectrometria de Emissão (ICP), efetuadas no Laboratório do Centro SPIN da Escola de Minas de Saint-Etienne, França. As análises quantitativas dos elementos constituintes das fases minerais foram efetuadas na Microssonda Camebax SX-100 do Departamento de Ciências da Terra da Universidade Blaise-Pascal em Clermont-Ferrand, França. As condições analíticas foram: tensão de aceleração 15 KV, intensidade de corrente de 15nA; sonda focalizada sobre uma superfície de $1\mu^2$ e um tempo de contagem de 20s.

Os resultados de análises de química mineral mostram variações muito pequenas para alguns elementos (Ti, Mn, Mg e K), quando comparados centro e borda de um mesmo cristal.

As biotitas das diferentes fácies do MIA (Maciço Intrusivo Aimorés) foram classificadas como biotitas verdadeiras (XFe >1/3), situando-se no campo da anita.

No diagrama de Nachit (1986), as biotitas se dispõem no campo das biotitas primárias, magmáticas (Figura 1A), enquanto no outro diagrama do mesmo autor Nachit *et al.* (1985) (Figura 1B), elas se posicionam em diferentes campos. As biotitas pertencentes à SC situam-se no campo dos granitos subalcalinos; as da SMG no campo dos granitos cálcio-alcalinos e as da SGG (Suíte Granada-Granítica) no campo dos granitos alumino-potássicos.

Em relação ao diagrama de Abdel-Raham (1994), estas mesmas biotitas se situam próximas ao limite dos três campos propostos, ou seja, nos domínios das suítes peraluminosas (SGG e parte dos enclaves), das suítes cálcio-alcalinas (SMGp e SMGt, parte do embasamento, dos enclaves e da SGG) e das suítes alcalinas anorogênicas (SC) (Figura 2).

CONCLUSÕES

Após detalhados estudos petrográficos, as análises químicas de fases minerais permitiram definir a composição dos diferentes minerais das suítes existentes, bem como caracterizá-las, com base em biotitas, como pertencentes à associação subalcalina ou série cálcico-alcalina.

Estes resultados são compatíveis com as interpretações de diagramas de classificação de séries magmáticas baseadas nos dados obtidos através de análises litogeoquímicas globais de elementos maiores, menores e traço do MIA (Mello, 2000); demonstrando a grande utilidade destas análises de microssonda.

AGRADECIMENTOS

Os autores externam seus agradecimentos aos organismos e instituições que financiaram este estudo: o acordo internacional CAPES/COFECUBE (Projeto 158/94), a FAPESP (Projeto 95/1204-9), o CNPq (Proc. 300423/82-9), a UFRuralRJ e a Escola de Minas de Saint-Etienne, França.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAHAM, A.M. 1994. Nature of biotites from alkaline, calc-alkaline and peraluminous magmas. *J. Petrology*, 35(2):525-541.

MELLO, E.M. 2000. *Litogeoquímica e Química Mineral do Macico Charnockítico Aimorés-MG*. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 230p. Tese de doutorado.

NACHIT, H. 1986. *Contribuition à l'étude analytique et des biotites des granitoïdes. Aplications typologiques*. Brest, 93p. Tese de doutorado.

NACHIT, H.; RAZAFIMAHEFA, N.; STUSSI, J.M. & CARRON, J.P. 1985. Composition Chimique des biotites et typologie magmatique des granitoïdes. *C. R. Acad. Sci.* Paris, 301(2):813-818.

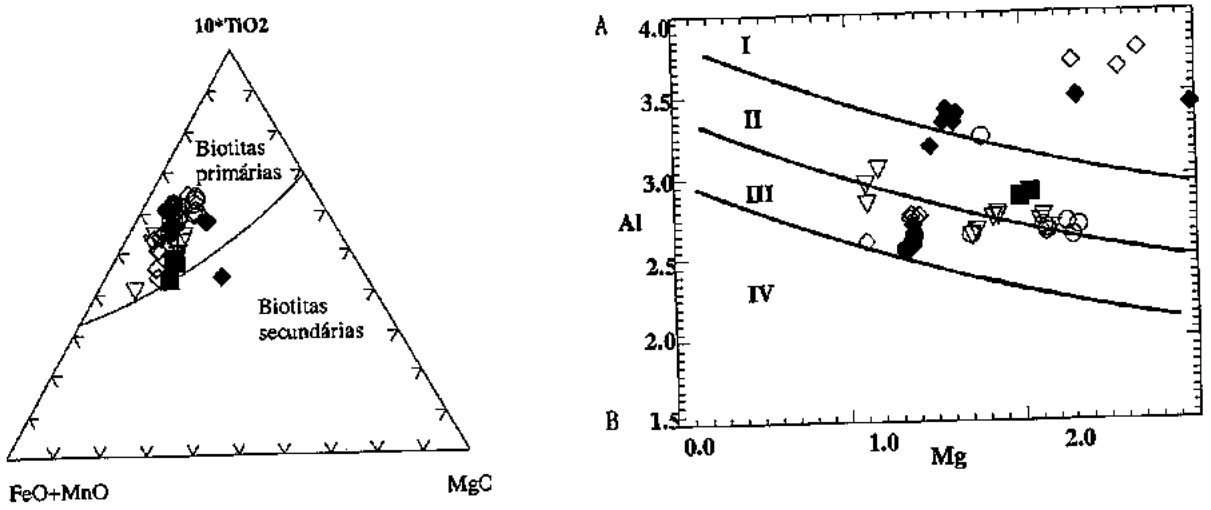


Figura 1. Em A – Disposição das biotitas do MIA e embasamento granítico no diagrama triangular (em % de óxidos) de Nachit (1986) para caracterização de biotitas. Em B ; posição de biotitas do MIA, no diagrama Mg *versus* Al (a.f.u.) separando estes minerais para diferentes séries magmáticas (modificado de Nachit *et al.* 1985). Campo I, Linha Alumino-Potássica ; II - Cálcico alcalina ; III - Subalcalina ; IV - Alcalina e Peralcalina. Legenda - (+) Embasamento Granítico; (O) SMGp; (■) SMGt; (●) SCh; (◇) SCp; (◆) SGG; (▽) Enclaves.

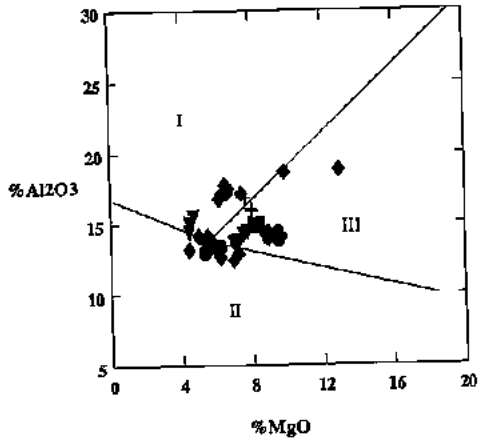


Figura 2. Posicionamento das biotitas estudadas no diagrama de Abdel-Rahman (1994). Campo I - Suítes Peraluminosas ; campo II - Suítes Alcalinas Anorogênicas; campo III - Suítes Cálcico-alcalinas. Legenda - (+) Embasamento Granítico; (O) SMGp; (■) SMGt; (●) SCh; (◇) SCp; (◆) SGG; (▽) Enclaves.

A APLICAÇÃO DE TÉCNICAS NÃO HOMOGENEIZADORAS NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE ROCHAS ÍGNEAS E A REDUÇÃO DA DISPERSÃO EM DIAGRAMAS GEOQUÍMICOS BIVARIANTES

Valente, S.C.[1] & Lopes, O.R.[1]

[1]Departamento de Geociências da (UFR/RJ). sergio@ufrrj.br

ABSTRACT

Variation diagrams are often used as tools for petrogenetic interpretation of igneous suites. Dispersion in such diagrams associated with chemical alteration of samples and phenocrysts-bearing rocks can be avoided by following basic procedures during the initial stages of sample preparation. This paper presents a preparation method based mostly in arbitrary selection of phenocryst-free samples which is thought to reduce dispersion in such diagrams allowing petrogenetic interpretation to be made based on true liquid lines-of-descent.

INTRODUÇÃO

Estudos recentes têm demonstrado que a imprecisão associada aos processos de preparação de amostras pode ser até mesmo maior que a instrumental (Vendemiato & Enzweiler, 2001). Assim sendo, as etapas iniciais do processo analítico são determinantes à qualidade final dos resultados. A equipe do Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geociências da UFRRJ tem procurado estabelecer técnicas analíticas com vistas a minimizar a provável influência negativa dos procedimentos de preparação de amostras de rochas, minerais e sedimentos sobre os valores de precisão e acurácia, bem como sobre a interpretação de análises litogeoquímicas. O presente trabalho reúne procedimentos de preparação de amostras de rochas ígneas, desde a fase de seleção primária até a etapa de moagem, com o objetivo de reduzir a dispersão em diagramas bivariantes comumente utilizados na interpretação de dados geoquímicos. Nesse sentido, propõe-se, principalmente, a inclusão de uma fase de seleção arbitrária, antecipadamente à homogeneização das amostras por quarteamento, diferentemente dos processos de homogeneização total tipicamente apresentados na literatura (Potts, 1992).

BASE CONCEITUAL

Em geral, a análise de dados geoquímicos envolve a utilização de diagramas de variação. Idealmente, os diagramas de variação devem gerar uma curva que represente processos de equilíbrio sólido-líquido, tais como cristalização fracionada ou fusão parcial. Esta curva é denominada de *liquid line-of-descent*. No caso do processo de cristalização fracionada, esta curva representa composições consecutivas de líquidos fracionantes. Assim, o estudo petrogenético de sistemas ígneos implica na necessidade de analisar uma composição o mais representativa possível do líquido magmático. Em rochas, isso é garantido pela análise de uma matriz destituída, ou com quantidades mínimas, de fenocristais. Ou seja, nos processos de equilíbrio sólido-líquido, a matriz da rocha representa o líquido enquanto que a assembléia de fenocristais representa o sólido (ou a assembléia fracionante, no caso do processo de cristalização fracionada) (Figura 1).

Há três razões principais para a introdução de dispersão em diagramas de variação (Cox *et al.*,1981): análise de amostras com fenocristais, utilização de amostras alteradas e erros analíticos de instrumentação. Em todos os três casos, a dispersão em diagramas de variação deve ser entendida como um deslocamento de uma ou mais amostras em relação a *liquid line-of-descent*. No caso da análise de amostras com fenocristais, os deslocamentos esperados são aqueles em direção à composição do extrato, que, por sua vez, é resultante das contribuições relativas das fases que compõem a assembléia fracionante (Figura 2). Vale ressaltar que, idealmente, as composições do extrato e do líquido fracionante são colineares. No entanto, o deslocamento associado à dispersão só é colinear no caso em que as proporções da assembléia de fenocristais inserida na amostragem seja igual àquela da assembléia fracionante. Obviamente, isso é improvável. O mais comum é a inserção de amostras com fenocristais em proporções diferentes daquelas que geram a composição do extrato. Assim sendo, o deslocamento passa a ser no sentido do extrato mas de modo não colinear, gerando dispersão (Figura 2). No caso das amostras alteradas, o deslocamento em relação à *liquid line-of-descent* resulta do aumento ou redução de concentrações originalmente geradas pelos processos puramente magmáticos. Estas mudanças de concentrações originais afetam principalmente os assim denominados elementos móveis (p.ex.: K_2O, Na_2O, Rb, Sr e Ba). Os efeitos de deslocamento, ou seja, dispersão, gerados pelos erros instrumentais são óbvios e podem resultar tanto em aumentos quanto reduções indiscriminadas de concentrações de elementos, sejam eles móveis ou imóveis, não necessariamente em direção ao extrato.

PROPOSTA METODOLÓGICA

As duas primeiras causas de dispersão citadas anteriormente podem ser evitadas através de procedimentos adotados durante as etapas iniciais da preparação de amostras para análises

geoquímicas, que abrangem desde as fases de seleção primária até a obtenção do pó das amostras pela moagem. Na fase de seleção primária, deve-se primeiramente avaliar o grau de alteração da rocha seguido de uma petrografia expedida da mesma. A distinção de quatro níveis de alteração pode ser feita com base na análise macroscópica de aspectos como o brilho e a cor de minerais primários e também nas características físicas da amostra. Assim, amostras inalteradas são aquelas com consistência física preservada e cujos minerais apresentam brilhos e cores característicos. Por outro lado, amostras pouco alteradas são aquelas cujos minerais já perderam o brilho característico, amostras alteradas são aquelas cujos minerais já perderam a cor original, enquanto que amostras muito alteradas são aquelas que já perderam consistência física. Somente amostras inalteradas e pouco alteradas devem passar para as etapas seguintes de preparação. Após a seleção primária, a amostra é lavada com escovação sob água comum de torneira para a conseqüente remoção de partículas finas e materiais orgânicos diversos (liquens, por exemplo) da superfície e fraturas. Em seguida, a amostra é embrulhada em papel toalha (ou absorvente) branco e seca ao ar por no mínimo 12 horas. Alternativamente, a amostra pode ser seca em estufa a cerca de 110°C pelo mesmo período de tempo. Após a secagem, realiza-se outra petrografia expedita com ênfase na análise textural, envolvendo granulometria média da rocha, tipo de textura e volume da assembléia de fenocristais comparativamente à matriz. Por exemplo, uma amostra que apresente um elevado volume de fenocristais (>30%) pode representar um cumulado (*sensu lato*) e, a princípio, deve ser descartada por não representar a composição do líquido magmático fracionado. A amostra, então, é levada a uma etapa de pré-britagem quando é reduzida à uma fração compatível ao processamento do britador. Isso se faz, preferencialmente, com uma prensa hidráulica do tipo *cutrock* ou, alternativamente, com um martelo. A superfície de impacto do martelo deve ser livre de tinta e a sua fragmentação, com indesejável incorporação de fragmentos à amostra, pode ser minimizada pela imposição de impactos pouco numerosos e energéticos. A seguir, a amostra é britada e depois se passa à etapa de seleção arbitrária antes do quarteamento desse volume britado. A granulometria de saída do britador deve ser tal que permita ao analista uma visualização fácil das britas para a seleção arbitrária que será realizada na próxima etapa, quando apenas fragmentos visivelmente destituídos de fenocristais e o menos alterados possível são separados. Essa etapa gera dois volumes distintos de analitos: um idealmente destituído de fenocristais e, por conseguinte, constituído da matriz da rocha e representativa da composição do líquido magmático, e outro com volume abundante de fenocristais, representativo da composição do sólido em equilíbrio com o líquido, e que pode servir a procedimentos de separação mineral potencialmente utilizáveis em análises geocronológicas, por exemplo, bem como à confecção de lâminas para análise sob microssonda eletrônica. Esta etapa é essencial para garantir que as curvas dos diagramas de variação representam verdadeiras *liquid lines-of-descent*, com dispersão mínima. As frações livres de fenocristais são então lavadas sob água destilada ou deionizada, secas ao ar, embrulhadas em papel toalha absorvente branco ou em estufa a cerca de 110°C por pelo menos 12 horas. A seguir as amostras são moídas, envasadas e secas em estufa a cerca de 110°C por pelo menos 12 horas para perda de água de adsorção. Vale ressaltar que processos de contaminação cruzada podem ser minimizados com procedimentos simples e cautelosos que incluem o agrupamento de tipos litológicos previamente à britagem e moagem e a assepsia total dos equipamentos entre britagens e moagens consecutivas. Os grupos litológicos são britados e moídos um de cada vez. Na etapa de moagem, uma primeira fração de pó produzida após a mudança de grupo litológico deve ser descartada (rinsagem). Cautela também deve ser aplicada na abertura e fechamento da porta da estufa pois o deslocamento de ar é potencialmente capaz de levantar frações finas de amostras dentro do equipamento, promovendo contaminação cruzada após a decantação das partículas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsa de iniciação científica (PIBIC/UFRuralRJ/CNPq) para Osvaldo Rodrigues Lopes e financiamento do projeto de pesquisa EDBSM (processo 471093-01-7).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COX, K.G.; BELL, J.D. & PANKHURST, R.J. 1979. *The interpretation of igneous rocks*. London, George Allen & Unwin, 450p.

MONTEIRO, H.J.L. 2003. *Estudo petrológico comparativo das suítes de baixo-TiO do Enxame de Diques da Serra do Mar*. Rio de Janeiro, UFR-RJ, 55p. Monografia de graduação. Inédita.

POTTS, P.J. 1992. *A handbook of silicate rock analysis*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 890p.

VENDEMIATTO, M.A. & ENZWEILER, J. 2001. Onde erramos na análise de silicatos? *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 8. Resumos Expandidos. Curitiba, SBG, CD-Rom.

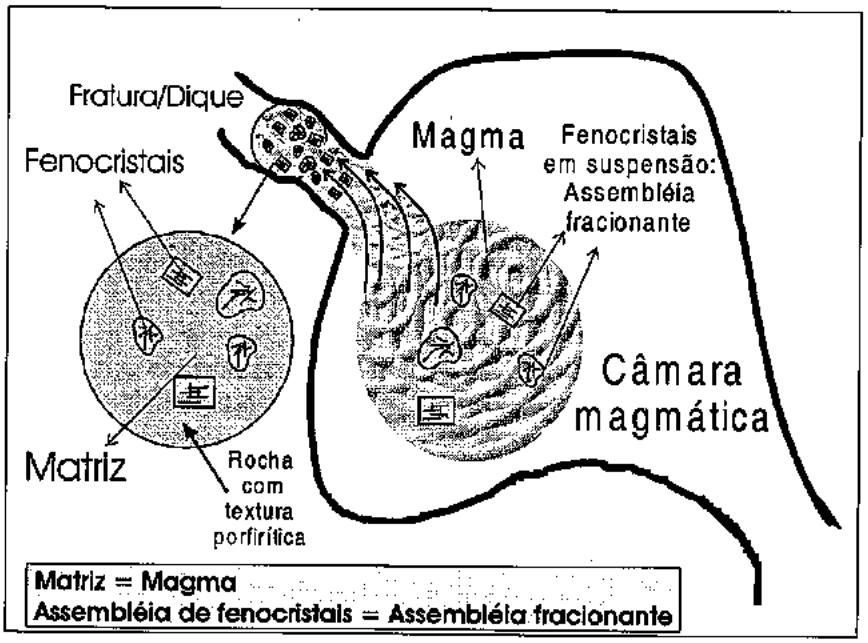


Figura 1. Esquema de câmara magmática sob fraturamento indicando a relação entre magma, matriz, assembléia fracionante e de fenocristais.

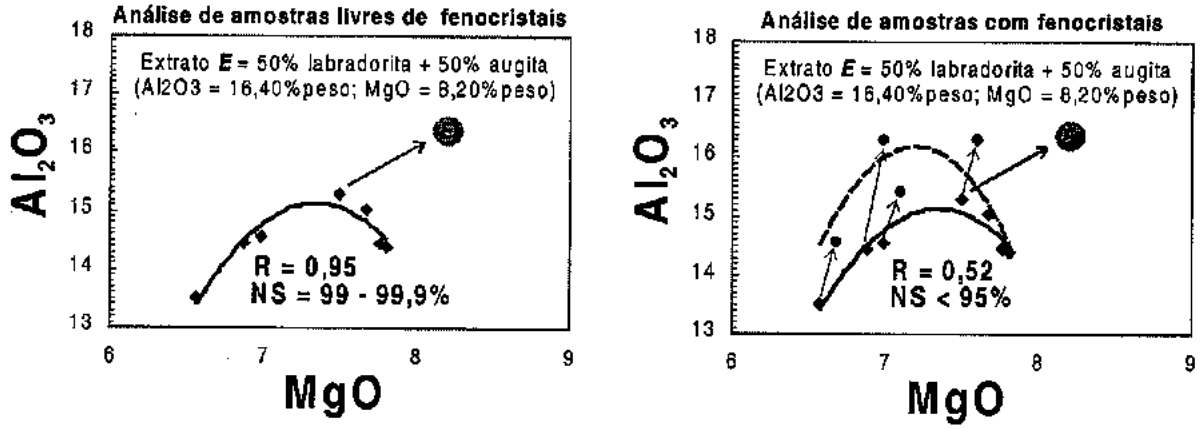


Figura 2. Diagramas de variação para os diabásios da suíte Búzios do Enxame de Diques da Serra do Mar (Monteiro, 2003) indicando os deslocamentos composicionais em direção à composição do extrato no caso em que amostras com fenocristais são analisadas. R é o coeficiente de correlação de Pearson e NS é o nível de significância associado a R para o número de amostras inseridas na função.

DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NOS MINÉRIOS DE FERRO DE ALEGRIA, QUADRILÁTERO FERRÍFERO (MG)

Veríssimo, C.U.V.[1]; Hasui, Y.[2]; Zanardo, A.[2]; Parente, C.V.[1]; Nogueira Neto, J.A.[1] & Fernandes, N.H.[1]

[1]DEGEO/UFC. Fortaleza-CE. verissim@ufc.br; [2]DPM/IGCE/UNESP. Rio Claro-SP. azanardo@unesp.rc.br

ABSTRACT

The REE content of Alegria's itabirites are very low if compared to the presented by the several Precambrian iron formations. However, the distribution pattern of those elements when normalized by NASC is similar to the exhibited by the great majority of the Paleoproterozoic and Arquean BIFs from several parts of the world, where the pronounced positive europium (Eu) anomaly represents a characteristic feature.

The REE patterns obtained for to the samples of Alegria resemble those ones from the Lake Superior-type Paleoproterozoic formations of Hamersley, Gunflint, Sokoman and Hotazel. The less expressive positive Eu anomalies may suggest varied degree of dilution of the REE enriched fluids in the seawater resulting in intermediate patterns among them presented by submarine hydrotermal fluids and for the oceanic waters.

INTRODUÇÃO

O Quadrilátero Ferrífero representa uma área clássica da geologia do precambriano brasileiro, economicamente conhecida por conter importantes depósitos de minério de ferro. As maiores reservas pertencem à Formação Cauê, porção intermediária do Grupo Itabira (Supergrupo Minas) com idade entre 2,42 e 2,52 Ga (Babinski *et al.*, 1995) cronocorrelatas às ocorrências mundialmente conhecidas de Transvaal (Africa do Sul) e Hamersley (Austrália).

A Mina de Alegria localiza-se na porção leste do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, próximo ao eixo da estrutura sinclinal de Alegria (Figura 1). Os minérios de ferro são representados por formações ferríferas bandadas metamorfizadas – "itabiritos" e por corpos de minério de ferro de alto teor – "hematitas".

Baseado na composição mineralógica, os itabiritos são classificados em martíticos, goethíticos, especulariticos, magnetíticos e anfibolíticos. As hematitas, geradas a partir de transformações supergênicas e tectono-metamórficas dos itabiritos, podem ser martíticas, especulariticas e, mais raramente, anfibolíticas. Conforme o grau de compacidade itabiritos e hematitas diferenciam-se, ainda, em compactos, friáveis e pulverulentos (Hasui *et al.*, 1994; Veríssimo *et al.*, 1998).

A maioria dos minérios itabiríticos corresponde a formações ferríferas bandadas facies óxido, com exceção dos itabiritos goethíticos e anfibolíticos os quais representam um fácies silicato ou óxido-silicato contendo impurezas carbonáticas. Os grandes bolsões e lentes de itabiritos martíticos pulverulentos constituem, provavelmente, uma fácies mais aluminosa com pequena contribuição vulcânica (Veríssimo *et al.*, 2002).

GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os teores absolutos dos ETR presentes nos itabiritos de Alegria são, em geral, baixos se comparados aos apresentados pelas diversas formações ferríferas pré-cambrianas, com a somatória total variando entre 3,66 e 26,82 ppm. Entretanto, o padrão de distribuição desses elementos, quando normalizados pelo NASC (Taylor & McLennan, 1985), é semelhante aos exibidos pela grande maioria das formações ferríferas arqueanas e paleoproterozóicas de diversas partes do mundo, nos quais a anomalia positiva pronunciada de Eu representa uma feição característica.

Analisando-se os diferentes itabiritos, hematitas e rochas associadas da jazida de Alegria, pode-se separar, a grosso modo, dois grandes grupos caracterizados pelo aumento gradativo do fracionamento dos ETR, do Lutécio (Lu) em direção ao Lantânio (La) (Figura 2).

O primeiro grupo, com somatórias totais de ETR muito baixas (entre 3,66 e 4,23 ppm), inclui itabiritos martíticos compactos, friáveis e pulverulentos, e itabiritos magnetíticos, todos representantes da fácies óxido. Neste grupo, à exceção da amostra de itabirito pulverulento que apresenta uma anomalia fracamente negativa de Európio ($Eu_N/Eu^* = 0,88$), todas as demais exibem anomalias moderadamente positivas ($Eu_N/Eu^* = 1,11$ a $1,64$).

O segundo grupo possui somatória total de ETR mais elevada que o grupo anterior (entre 14,31 e 26,82 ppm), e inclui itabiritos anfibolíticos e goethíticos representantes, provavelmente, da fácies óxido-silicato e/ou silicato, hematitas friáveis a pulverulentas e filitos ferruginosos ocres alterados. Todas amostras, sem exceção, exibindo anomalia positiva fraca a moderada de európio ($Eu_N/Eu^* = 1,20$ a $1,29$) (Figura 2).

A figura 3 ilustra os padrões de distribuição dos ETR de diversas formações ferríferas conhecidas de idade arqueana e paleoproterozóica, a maioria exibindo anomalia positiva, moderada a forte de európio. Os exemplos analisados foram agrupados considerando a intensidade da anomalia de európio e as concentrações de ETR. Nestes podem se distinguir três grupos. Um primeiro, representado pelas formações ferríferas aluminosas (shaley bifs - SBIF) contendo importante contribuição pelítica, concentrações elevadas e fracionamento pouco pronunciado de ETR, bem como anomalias positivas moderadas a fortes de európio ($Eu_N/Eu^* = 1,67$ a $1,93$) (Figura 3A). Outro, exibindo

anomalia positiva de európio (Eu_N/Eu^* = 2,65 a 4,39) e pequeno fracionamento dos ETR, à exceção de Michipicoten, que mostra valores anômalos de Lantânio (La) e Cério (Ce) (Figura 3B). E um terceiro, diferente sobremaneira dos anteriores, caracterizado pelo enriquecimento dos ETRP em relação aos ETRL e pelas anomalias positivas pouco pronunciadas de európio (Eu_N/Eu^* = 1,01 a 1,44) (Figura 3C).

Os padrões de ETR obtidos para as amostras de Alegria (Figuras 2 e 3) assemelham-se aos das formações paleoproterozóicas tipo Lago Superior de Hamersley, Gunflint, Sokoman e Hotazel.

As concentrações médias de ETR dos itabiritos de Alegria (Média 1 - fácies óxido e Média 2 - fácies óxido-silicato) foram plotadas junto aos dados existentes para outras formações ferríferas fácies óxido do Supergrupo Minas (Grupo Itabira), Supergrupo Rio das Velhas (Grupo Nova Lima - Fazenda Cachoeira) e fácies óxido-silicato do *greenstone belt* do Morro do Ferro – Fortaleza de Minas, MG (Figura 3D).

Os itabiritos de Alegria mostram anomalias positivas fracas de európio comparativamente às formações ferríferas arqueanas de Nova Lima e de Fortaleza de Minas, para as quais a contribuição de fonte vulcânica durante a precipitação química dos sedimentos ferríferos foi evidente.

CONCLUSÕES

Os elementos terras raras de diferentes minérios de ferro e rochas associadas foram analisadas por espectrometria de plasma de argônio com acoplamento indutivo (ICP) nos laboratórios da Lakefield Geosol Ltda em Belo Horizonte, MG. Os padrões de distribuição dos elementos terras raras observados nos itabiritos de Alegria assemelham-se aos de outras formações ferríferas paleoproterozóicas do tipo Lago Superior do Canadá, Austrália e África do Sul. As anomalias positivas menos expressivas de Eu sugerem uma posição distal à fonte hidrotermal de ETR, resultando em padrões intermediários entre os apresentados por fluidos hidrotermais submarinos e pelas águas oceânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABINSKI, M.; CHEMALE, Jr., F. & VAN SCHMUS, W.R. 1995. The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian. Res.*, 72: 235-245.

HASUI, Y; ZANARDO, A.; HACKSPACHER, P.C.; VERÍSSIMO, C.U.V.; FEITOSA, V.M.N. & COELHO, L.H. 1994. Mina de Alegria (Porção Ocidental). Parte I: Tipologia dos constituintes da jazida de ferro. *Geociências*, São Paulo, 13(1):101-119.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its composition and evolution.* Oxford, Blackwell Scientific Publications, 312p.

VERÍSSIMO, C.U.V.; HASUI, Y.; ZANARDO, A.; FEITOSA, V.M.N.; DOMINGUES COSTA, A.G. 1998. Origem das Hematitas e Itabiritos de Alegria - Quadrilátero Ferrífero - Mariana, MG. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 40. Anais. Belo Horizonte, SBG-MG:155.

VERÍSSIMO, C.U.V.; SCHRANK, A.; PIRES, F.R.M.; HASUI, Y.; ZANARDO, A. & PARENTE, C.V. 2002. Geochimical Study of the Itabirite Iron Ores of the Alegria Mine - Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Iron Ore 2002 Conference.* Proceedings. Perth, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy: 95-105.

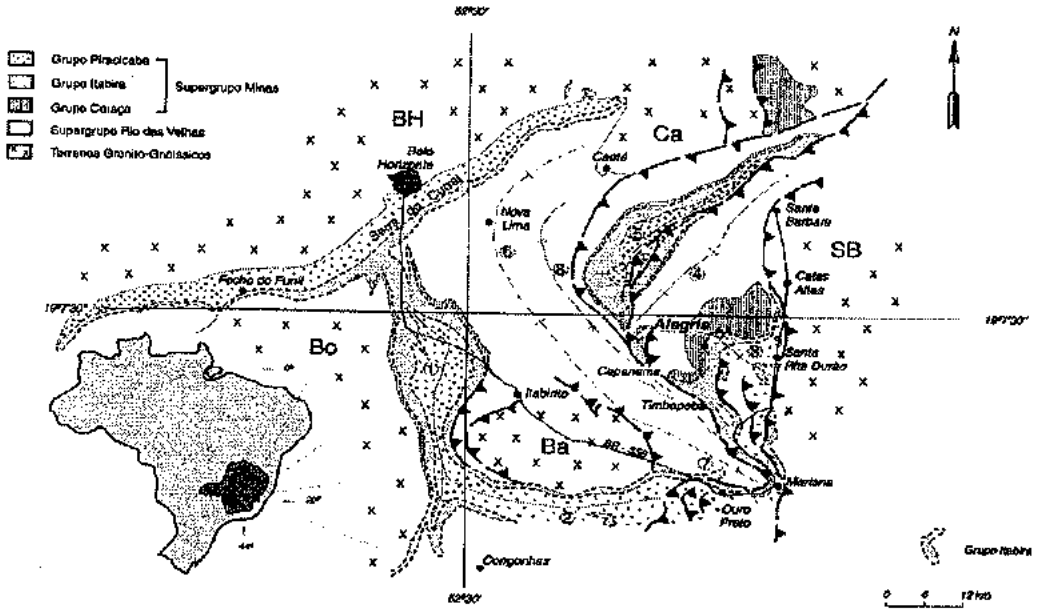


Figura 1. Localização da área de estudo e contexto geológico regional. BH - Complexo Belo Horizonte; Ca - Complexo Caeté; SB - Complexo Santa Bárbara; Bo - Complexo Bonfim; Ba - Complexo Bação; 1 - Sinclinal Moeda; 2 - Sinclinal Dom Bosco; 3 - Sinclinal de Alegria; 4 - Anticlinal de Conceição; 5 - Sinclinal do Gandarela; 6 - Soerguimento Rio das Velhas; 7 - Anticlinal de Mariana; 8 - Sinclinal Vargem do Lima.

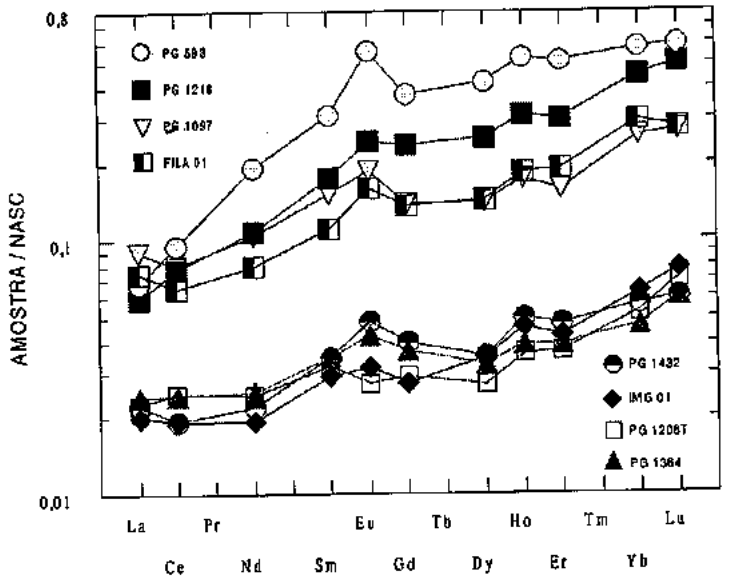


Figura 2. Concentração relativa dos ETR para os minérios de ferro de Alegria normalizados pelo padrão NASC (Taylor & McLennan, 1985). **PG 1432** - itabirito martítico friável, **IMG 01** - itabirito magnetítico friável, **PG 1208T** - itabirito martítico pulverulento, PG 1364 - itab. martítico compacto, **PG 593** - itab. goethítico friável, **PG 1218** - itabirito anfibolítico friável, **PG 1097** - hematita friável a pulverulenta, **FILA 01** - filito ferruginoso ocre

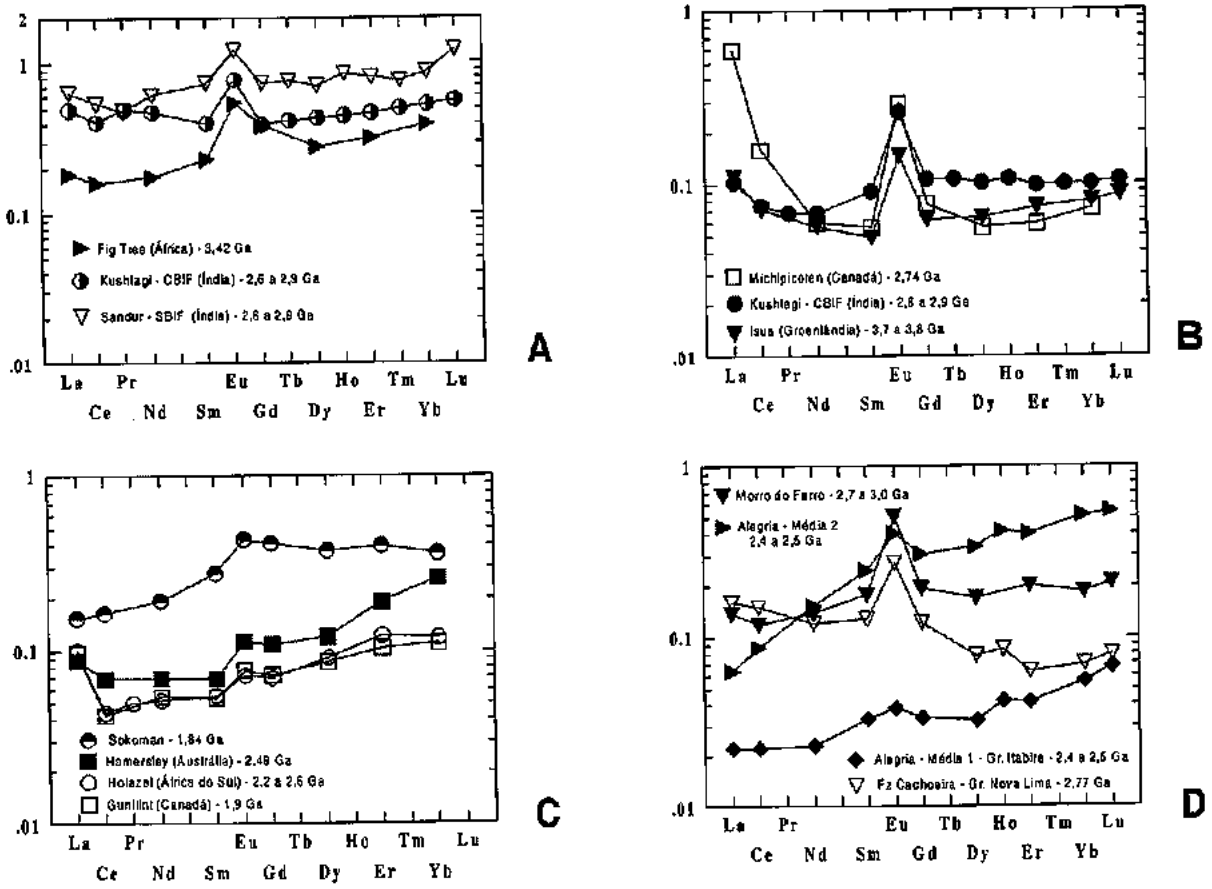


Figura 3. Distribuição dos elementos de terras-raras normalizados pelo padrão NASC (Taylor & McLennan, 1985) para diversas formações ferríferas arqueanas e paleoproterozóicas. A - formações ferríferas aluminosas (*shaley bifs*). B - formações ferríferas arqueanas (tipo Algoma). C - formações ferríferas paleoproterozóicas (tipo Lago Superior). D - formações ferríferas arqueanas e paleo-proterozóicas de Minas Gerais.

EXPERIMENTAL AND NATURAL POLYCRYSTALLINE DIAMOND SYSTEMS: A CASE STUDY FOR CARBONADO GENESIS

Martins, M.[1]; Petrovsky, V.A[2]; Samoilovich, M.A.[3]; Filippov, V.N.[2]; Karfunkel, J.[1] & Sukharev, A.Ye.[2]

[1]Universidade Federal de Minas Gerais; Depto. de Geologia (IGC). Belo Horizonte-MG. maximilianomartins@bol.com.br; [2]Institute of Geology of Komi Scientific Center, Ural Division of RAS, Syktyvkar, Russia; [3]USEISMR, Alexandrov, Russia

ABSTRACT

The origin of a polycristalline aggregate variant of diamond, the carbonado, is discussed. We suggest a model of a mantle silicate melt with metallic phases, which can provide a source of a thin metallic layer (e.g. TiO_2), through which a diffusion of carbon to the aggregates of diamond microcrystalls occurs. The theoretical and experimental modelling are supported by natural carbonados from the Macaúbas river basin, Minas Gerais state, Brazil, studied by scanning electron microscopy and micropobe analyses.

INTRODUCTION

Until recently, carbonado was considered to be syngenetic to diamond crystals in kimberlite rocks. However, the lack of typical carbonados in the kimberlites, isotope signature, and metamorphic minerals as inclusions in carbonados, suggest a hypothesis of non-kimberlitic origin for carbonados (Samoilovitch *et al.*, 1985, Kaminskiy, 1987, Petrovsky *et al.*, 2002).

We assume, that in nature, as well as in synthetic diamond systems, metal films occurr due to heterogeneous formation of nucleuses and filling of the "emptinesses" by metals, which are the result of significant difference in specific densities of graphite and diamond. The experiments have been carried out in hard phase apparatus in containers made of lithographic stone (the main component is $CaCO_3$) at high pressures (3.7 - 4.5 GPa) in an anvil camera with spherical deepenings at temperatures ranging from 1370 to 1570 K, during 300 - 3600 sec. The method of spontaneous diamond crystallization was used under conditions of its thermal dynamic stability in a "metal – graphite" system. The size of the synthesized crystals was up to 2 mm. Experimental data analyses concerning generation and growth kinetics, as well as investigations of inner and outer morphology of synthetic crystals are evidence of essential non-balanced conditions, verified during different stages of diamond crystalization.

It is possible to explain the occurrence of microcrystalline aggregates in similar systems within the framework of two basic models: 1) alternation of stable growth in conditions of strong morphological degeneration (starvation); 2) formation of new nucleuses and simultaneous crystallization of diamond and graphite.

RESULTS

The natural carbonados from the Macaúbas river basin were studied by scanning electron microscopy and micropobe analyses (Figure 1). They contain numerous small mineral inclusions, which generated a porous structure of aggregates during leaching processes. Thus, the surface interplay of the aggregates is much smaller than a total surface of carbonado grains, due to a penetration of oxidizing solutions. Furthermore, the part of pore solution is stagnant, as not all pores intercomunicate freely with each other, and part of pores (presumedly gas bubbles) are closed syngenetically trapped by the process of diamond formation (Figure 2). Thefore, in one carbonado sample it was possible to detect impure oxidated zones, which are related to decomposition during the formation of friable crystallite masses. Some parts of the crystalites which were not affected by these oxidation processes, are cemented by metal-catalist (Figure 3). Other parts are affected by components of secondary cementation with metamorphic minerals and pyrolyticly decomposed organic compounds (isotopic signatures of carbonados from this region are situaded between $\delta^{13}C$ -21 and -27 $^{o}/_{oo}$).

CONCLUSIONS

Presence of native metals detected by our analyses (Ag, Fe, Fe-Cr, Fe-Cr-Ti, TiO_2, AgS_2, $PbCl_2$, Ni-Cu-Zn) are related to a reducing environement during mineral formation, (see also Makeev & Filippov, 1999). These conditions are characteristic for diamond crystal genesis in abyssal zones. This conclusion is supported by the identified luminescence spectra in carbonados (Martins *et al.*, 2003; see this volume).

BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

KAMINSKIY, F.V. 1987. Genesis of carbonado-polycrystalline aggregate of diamond. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 294:439-440.

MAKEEV, A.B. & FILIPPOV, V.N. 1999. Metallic films on natural diamonds (Ichet'yu Deposit, Middle Timan). *Dokl. Akad. Nauk*, 368(6):808-812.

MARTINS, M.; PETROVSKY, V.A.; LUTOEV, V.P.; GLUKHOV, Yu.; ISAENKO, S.I.; RAKIN, V.I.; FILIPPOV, V.N.; SUKHAREV, A.Ye. & KARFUNKEL, J. 2003. Luminescence and photoluminescence spectra of diamonds and carbonados from Macaúbas river basin (MG): preliminary results. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9. Belém. No prelo.

PETROVSKY, V.A.; KARFUNKEL, J.; FILIPPOV, MARTINS, M. & SUKHAREV, A.YE. 2002. Alternative models of carbonados formation. *International Mineralogical Seminar, New ideas and conceptions in mineralogy, 3.* Proceedings. Syktyvkar, Russia, p.174.

SAMOILOVITCH, M.I.; KOMOV, I.L.; PETROVSKY, V.A.; SHILOV, Y.A. 1985. *The formation of diamonds in natural and experimental systems. In: Native of element formation in endegenous processes.* Works of an all-Union Conference, Yakutsk, p.62-65 (in Russian).

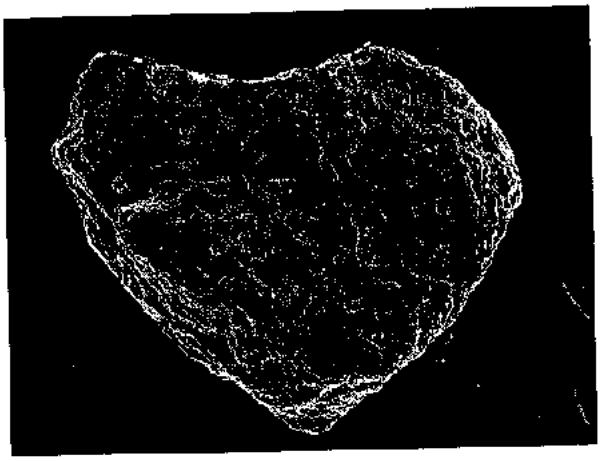


Figure 1. Carbonado sample MGC0 from Macaúbas basin river (2.54ct).



Figure 2. Microcrystallite of diamond in carbonado mass.

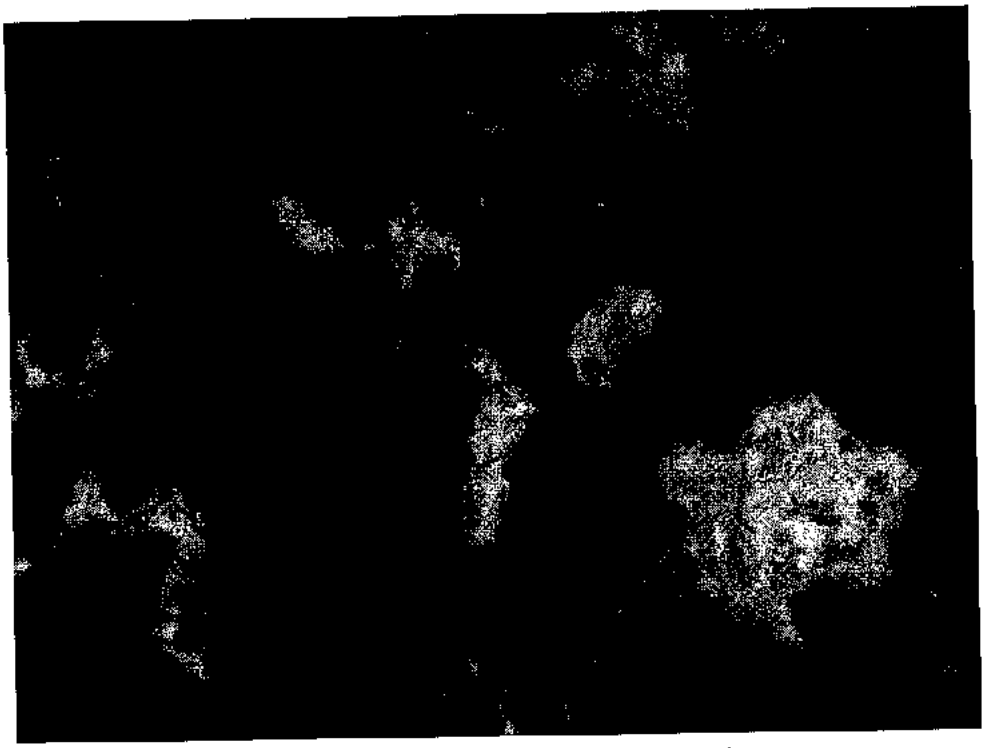


Figure 3. Metallic phase of TiO_2 (white regions) in carbonado (dark regions) (image by secondary electrons).

Table 1. Chemical data of metallic phase (TiO_2) in carbonado sample.

Element	Spectroscopy Type	% Element	% Atomic	Chemical Phase
Al	EDS	1.54	1.78	Al_2O_3
Si	EDS	0.89	0.99	SiO_2
P	EDS	0.26	0.27	P_2O_5
S	EDS	0.16	0.15	SO_3
Ti	EDS	45.69	29.74	TiO_2
V	EDS	0.07	0.04	V_2O_5
Fe	EDS	0.66	0.37	Fe_2O_3
Zr	EDS	0.73	0.25	ZrO_2
O	EDS	34.07	66.41	
Total		84.07	100.00	

LUMINESCENCE AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF DIAMONDS AND CARBONADOS FROM MACAÚBAS RIVER BASIN (MG): PRELIMINARY RESULTS

Martins, M.[1]; Petrovsky, V.A.[2]; Lutoev, V.P.[2]; Glukhov, Yu.[2]; Isaenko, S.I.[2]; Sukharev, A.Ye.[2] & Karfunkel, J.[1]

[1]Federal University of Minas Gerais, IGC/Geology Departament. maximilianomartins@bol.com.br
[2]Geology Institute of Komi Scientific Center, Ural Division of RAS, Syktyvkar, Russia

ABSTRACT

Based on the property of luminescence and photoluminescence spectra, some single crystals of diamonds are compared with polycrystalline variety of diamond - carbonado. Although the results and conclusions are considered preliminary by the authors, two distinct populations of diamonds and carbonados were recognized (types 1 and 2; low intensities and high intensities of luminescence and photoluminescence spectra, respectively). For diamonds, it is possible determine two generations of crystals. The same thing is not aplicable to carbonado once time that it genesis is considered more complex.

INTRODUCTION

The Macaúbas River, a northwest tributary of the Jequitinhonha River, is located in central-north Minas Gerais State (MG), being the only place in the State in which carbonados occur in notable quantities together with diamonds.

Until recently carbonado (a cryptocrystalline or microgranular aggregates of diamonds) apriori was considered to be syngenetic to crystals of diamond in kimberlite rocks. However, such attributes as, lack of typical carbonados in the kimberlites, unsually "facilitated" isotope structure, finding as inclusions in carbonados of metamorphic minerals stimulate development of a hypothesis non-kimberlitic to the origin of carbonados (Kaminskiy, 1987).

Many diamonds crystals become luminescent when exposed to the influence of ultra-violet light, cathode rays, X-rays or gamma rays, fast-particle radiation, or even when heated or placed in an electric field. Depending on the exciting agent, the luminescence may differ both as to intensity and as to spectral composition. Most of the researcher's attention has been devoted to photoluminescence - luminescence excited by irradiation with ultraviolet rays. The luminescent colors shown by diamonds under ultraviolet radiation may be blue, yellow, yellow-gree, pink, orange, orange-red or bluish, sometimes almost perfectly white (Orlvov, 1977).

Based on this property, it was studied 9 diamonds samples (single crystals) and 4 carbonados samples from Macaúbas River Basin. The results and conclusions can be considered preliminary once time that researches are continuous.

The conditions of registration of X-ray excited luminescence (XL) were obtained by luminescence device consisting of single blocks (monochromator AAS-1, Carl Zeiss Jena), source of X-ray (YPC-1.0), cathod voltage (50kV), current 14mA, photomutiplier (model 106). Spectra were scanned in the range of 230-800nm and corrected by spectral sensitivity of technique. Sample temperature is room temperature (300K).

Photoluminescence spectra (PL) were registered by the same apparatus with the diapson of 395-700nm. Excitation was carried out by filtered UV emission of mercury lamp.

RESULTS

The results are summaryzed on the Tables 1 and 2 and Figure 1.

Bands and systems of X-ray and photoluminescence (XL, PL) of diamond monocrystal of different nitrogen defects were registered. The luminescence spectra is realized on both recombination and emission-reabsorption mechanism: broad bell-shaped A-band (~ 450nm), N3 system (N3V, association of free nitrogen atoms with carbon vacancy) consisting of zero-phonon sharp peak 415nm and satellite vibronic replicas in 429, 439 and 451nm (including bands of reabsorption in XL spectra) and weak-structured band 500-520nm (that can be connected with the defect types as H3, H4 and S1 precisely diagnosed at 77K).

Carbonado XL-spectra have a specfic major feature which show difference from monocrystals. T-centers (NV - association of nitrogen atom with structural vacancy) are responsible for the carbonado luminescence in the orange-red spectral range. T-system is represented by a composition of a sharp zero-phonon peak 575nm and a long-wave broad-band phonon wing. This is the only spectrum of carbonado (sample namber 2) including a band 500-520nm.

CONCLUSIONS

According to the brightness of the components in XL and PL spectra it is possible to single out two types of monocrystals of diamonds. Type 1 is widely representd by crystals 7 and 8 and they are characterized by low intensities of luminescence. Type 2 includes XL and PL spectra of single diamond (sample number 6) with the highest intensities of A-band and N3-system (band 500-520nm is absent). According to PL spectra in Type 1 diamonds it can be single out two sub-types: sub-type 1a (samples 1, 4, 5, 8, 9) with intensive band 500-520nm and sub-type 1b with weak or absent luminescence in yellow-green spectral range (samples 3 and 7). Also it is possible to note a specific XL spectrum in diamond number 5, in which emission components of N-3 system and band 500-520nm are recovered with the A-band. The revealed tendencies can be well explained

by a possible crystal differentiation on concentrations of nitrogen impurities and crystal specialization of base parent types (C, A, B1, B2), that show mantle and sedimentary history of diamonds.

In carbonados, according with spectral components (sharp zero-phonon peak 575 nm and long-wave broad-band phonon wing, including 500-520nm), it is possible to subdivide correspondingly the carbonados in two types. Inside type 1 (spectra with T-system) it is possible to single out subtype 1a (samples 1 and 3) with an intensive XL spectra, and subtype 1b (samples 0 and 4) with a weak XL spectra. Obviously, the base nitrogen defects (C, A) may be parent for defects which are visible in these XL spectra. So, specialization of the XL spectra of carbonados may be explained by accumulation and natural forming conditions of the base defects as well as activity of some vacancy generation processes.

BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

FIELD, J.E. 1997. *The properties of natural and synthetic diamond.* Harcourt Brace & Co. Publishers/Academic Press, 710p.

KAMINSKIY, F.V. 1987. Genesis of carbonado-polycrystalline aggregate of diamond. *Doklady Akademii Nauk*, 294:439-440.

LUTOEV, V.P.; GLUKHOV, Yu.V. & ISAENKO, S.I. 2000. Epigene defects and metallic films on the surface of diamonds from Middle Timan Region. *Doklady Earth Sciences*, 375(8):1251-1254. Translated from *Doklady Akademii Nauk*, 375(2):229-232.

ORLOV, Yu. L. 1977. *The mineralogy of diamond. Izdatel'stva Nanka. Translated from Russian Geology and Geophysics.* New York, Wiley, J. & Sons, 235p.

Table 1. Luminescence characteristics of diamonds monocrystals.

Sample Number	X-ray luminescence: Peak intensity of A-band 450nm, a.u.	X-ray luminescence: Additional spectra	X-ray luminescence: Intensity of peak 415nm Components	Photoluminescence: Intensity of band N3-system	Photoluminescence: 500-520nm	
1		100	-	2		7
2		150	-	-		0
3		150	N3 415nm reabsorption	15	5	
4		150	-	5		5
5		100	500-520nm N3 415nm	30	5	
6		500	-	80		0
7		100	N3 415nm reabsorption	5	0.2	
8		150	N3 415nm reabsorption	15	2	
9		150	N3 415nm reabsorption	20	3	

Table 2. Characteristics of spectra of carbonado X- ray luminescence.

Sample number	Peak intensity in 575nm T-system a.u.	Intensity in the band 500-520nm, a.u.
0	1	0
1	2	0
2	0	2
3	5	0
4	1	0

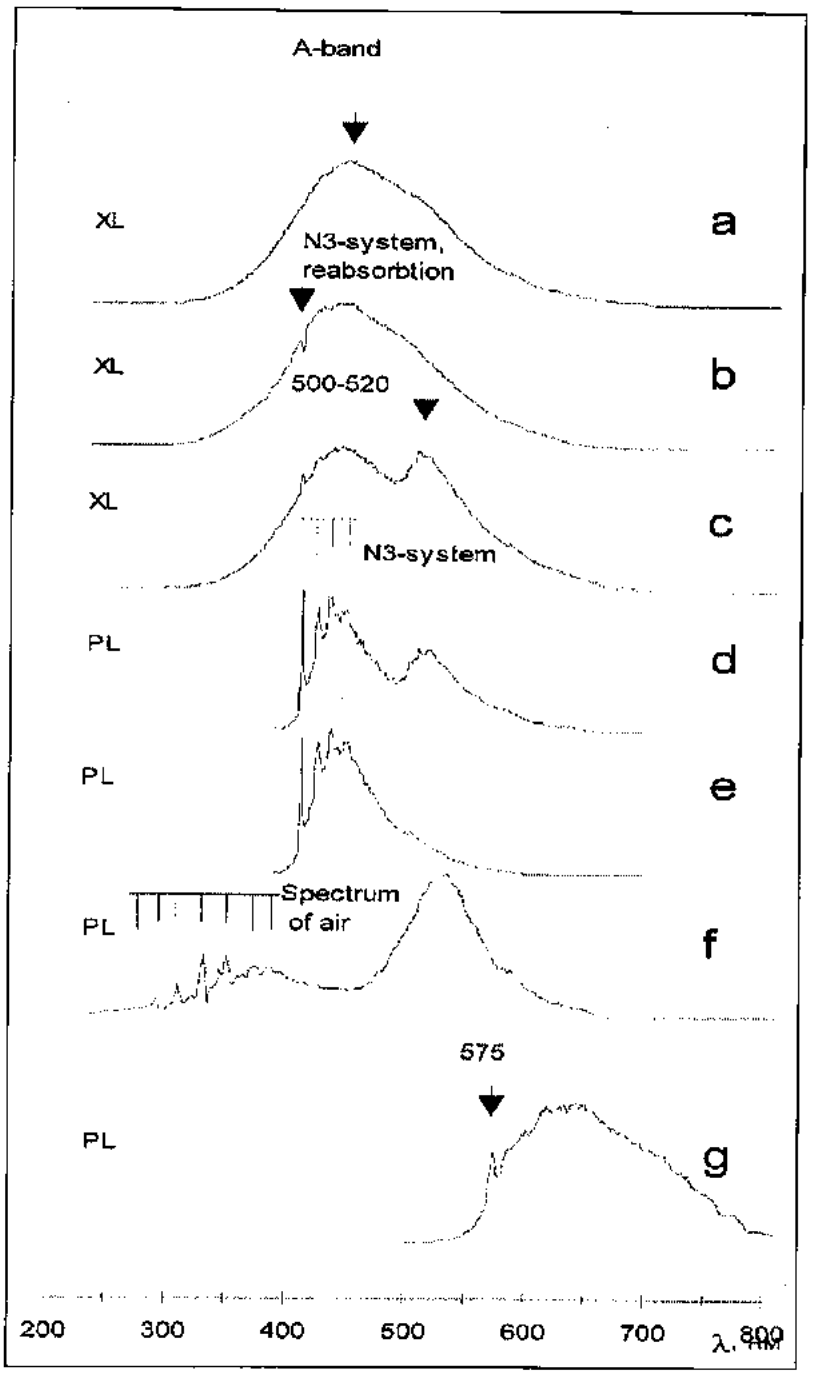


Figura 1. Spectra of X-ray and photoluminescence of diamond crystals and carbonados (300 K): a,e – diamond nº 6, b - diamond nº 9; f - carbonado nº 2, g - carbonado nº 3

APLICAÇÃO DE DIAGRAMA NORMATIVO K% E F% À ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO FLÚOR NA FAIXA MÓVEL SERIDÓ (RN)

Sallet, R.[1]; Albuquerque, R.C.L.[1]; Moritz, R.[2]; Souza, L.C.[1]; Sabatier, H.[3] & Caponi, E.[2]

[1]Departamento de Geologia (UFRN). Natal-RN. sallet@geologia.ufrn.br; [2]Departamento de Mineralogia, Universidade de Genebra, Suíça; [3]Departamento de Petrologia, Universidade Paris VI, França.

ABSTRACT

At the Serido Fold Belt Neoproterozoic biotite-schists were intruded at 555 Ma by the calcalkaline pluton of Acari. Later peraluminous pegmatoid granites (523 Ma) and pegmatites (510 Ma) were emplaced in tension gashes. Biotite records the F/OH ratio of fluids and is used to study the fluorine behaviour during regional and contact metamorphism. Normative method is applied to calculate the F contents of biotites using rock K and F contents. Data from regional and detail schist-granite contacts sampling are plotted in a K% vs F% diagram. Isopleths of F biotite contents allow the discrimination of biotites reequilibrated with pegmatitic fluids. Biotites from the contact with the Acari pluton show F contents similar to that prevailing at the regional scale. Microprobe data show fractal behaviour of F biotite contents with similar range at the mineral and fold belts scales. Mean temperatures obtained by the F/OH biotite-apatite thermometer (440 – 650C) agree well with that of the biotite-garnet thermometer (490 – 650 C). The estimated log fH_2O/fHF of 4,0 to 4,5 associated with pegmatitic fluids is similar to that usually recorded by peraluminous granitic rocks. The Acari pluton contact zone show high log fH_2O/fHF, 4.5 e 5.5 or low F contents, similar to that recorded at the regional scale.

INTRODUÇÃO

Os minerais hidroxilados, em particular biotita e apatita, podem ser utilizados como marcadores de composição de F, Cl e OH de fluidos. As três espécies aniônicas substituem-se no sítio hidroxila dos minerais. Nas rochas ígneas e metamórficas a dosagem da substituição F – OH na biotita e apatita aplica-se à geotermometria, petrogênese assim como à caracterização de fluidos (Sallet, 2000).

No centro-sul do Rio Grande do Norte a faixa móvel Seridó oferece uma situação favorável para o estudo da geoquímica de F. Os biotita-xistos da Formação Seridó foram intrudidos (555 Ma; Legrand *et al.*, 1991) por granitóides cálcio-alcalinos formando o plúton de Acari. Granitos pegmatóides e pegmatitos peraluminosos ocorrem em intrusões mais recentes (523 e 510 Ma; Baumgartner *et al.*, 2002).

No presente trabalho, os teores de F e K nas rochas e minerais, em particular biotita, são aplicados para discriminar a influência de sucessivos fluidos de origem metamórfica, granítica e pegmatítica. As temperaturas do metamorfismo são estimadas aplicando os termometros biotita-granada e biotita-apatita. O último também permitindo a avaliação da fugacidade relativa de H_2O e HF (log fH_2O/fHF) dos fluidos

MATERIAIS E MÉTODOSA

A amostragem de biotita-xistos ocorreu ao longo de perfis transversais à Faixa Seridó com um intervalo de amostragem de aproximadamente 3km (Figura 1). Pontos de detalhe destinaram-se à caracterização de fluidos graníticos e pegmatíticos em zonas de contato dos biotita-xistos com granitóides do Maciço Acari assim como em enclaves e contatos de biotita-xistos nos corpos pegmatóides e pegmatíticos.

De acordo com a composição mineralógica dos biotita-xistos, os teores de F das biotitas são calculados por método normativo a partir dos teores de K e F da rocha. Biotita e acessoriamente apatita são os únicos minerais dos biotita-xistos contendo flúor. Biotita e apatita são ainda os únicos minerais contendo respectivamente K e P. O teor de K da rocha permite o cálculo da quantidade de biotita da rocha. O teor de F da biotita é calculado considerando este mineral como o único portador de F. A correção do teor de F da biotita calculado levando em conta F da apatita mostra-se em geral negligenciável. A confiabilidade do método normativo utilizado foi testada por comparação com dosagem de F em concentrados de biotita (Tabela 1). Os resultados são apresentados em diagrama K% vs F% dos biotita-xistos com isopletas do teor de F normativo das biotitas (Figura 2).

Os teores de F dos biotita-xistos foram determinados por íon específico nos Laboratórios Geosol-Lakefield, Belo Horizonte e os de K por fluorescência de raios-X na Universidade de Genebra. Biotitas, apatitas e granadas foram analisadas por microssonda eletrônica no Camparis, Universidade Paris VI.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No diagrama F% vs K% (Figura 2) isópletas do teor de F normativo permitem à análise das variações da composição de F de fluidos que interagiram com as biotitas. Nos enclaves de biotita-xisto e em zonas de contato com granitos pegmatóides e pegmatitos as biotitas caracterizam-se por altos teores de F. Nas zonas de contato com o plúton Acari as biotitas apresentam teores similares à maioria dos biotita-xistos distantes de intrusões graníticas.

Os teores de F dosados por microssonda eletrônica nas biotitas mostram uma forte variação de F (Figura 2). Este comportamento contrasta com a relativa constância composicional de F em biotitas de rochas ígneas (Sallet, 200). A variação pode ser explicada por equilíbrios químicos em mozáico das biotitas durante sucessivos episódios térmicos. A

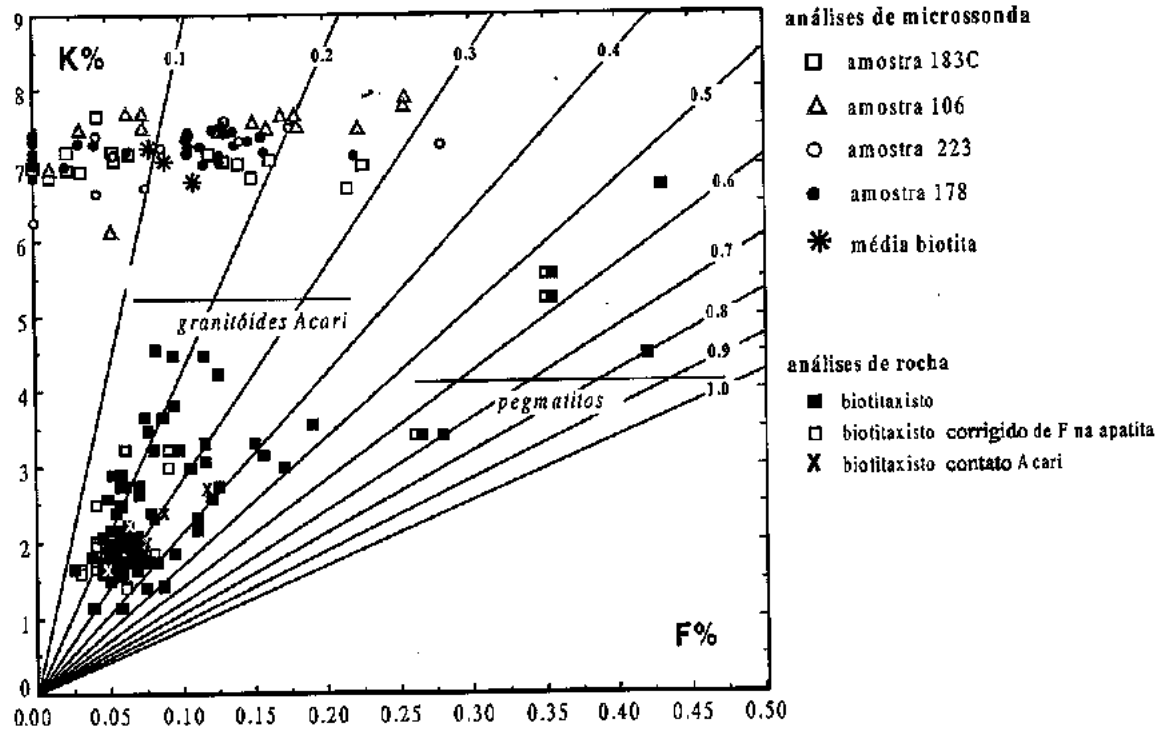


Figura 2. Diagrama F% vs K%. As retas representam isópletas do teor normativo de F das biotitas.

THE METAL-GRAPHITE SYSTEM AND ITS ROLE IN THE PROCESS OF DIAMOND FORMATION

Petrovsky, V.A.[1]; Samoilovich, M.A.[2]; Martins, M.[3] & Karfunkel, J.[3]

[1]Institute of Geology of Komi Scientific Center, Ural Division of RAS, Syktyvkar, Russia; [2]USEISMR, Alexandrov, Rússia; [3]Universidade Federal de Minas Gerais, IGC/Departamento de Geologia. Belo Horizonte-MG. maximilianomartins@bol.com.br

ABSTRACT

The mechanisms and properties of synthetic diamonds grown in a metal-graphite system are investigated. Our proposals are based on characteristics of synthetic diamonds and allocation of metallic phases, which can serve as a source of occurrence of thin metallic layers (Cr, Fe, Ni, Cu, Mg, etc), through which occurs a diffusion of carbon to the diamond crystall (aggregate of microcrystalls). It is supposed, that in nature, as well as in experiment, the occurrence of metallic layers is connected to heterogeneous nucleating. The metal phases filled "hollows" due to a considerable difference in specific densities of graphite and diamond.

INTRODUCTION

The mechanisms and conditions of diamond growth in nature have many similarities with those of synthetic diamond genesis.

The discovery of metal films (including gold-palladium) on natural diamonds (Makeev *et al.*, 1999) are correlated with the data of diamond synthesis from the solutions in metal fusion at high P-T parameters.

Samoilovich *et al.* (1985, 2000) advocated that the extraction of metal phases of different compositions from silicate fusion can be the source of metal film development, through which carbon diffusion occurs. According to the data of neutron activating analyses of diamonds, in which nitrogen exists in non-segregated form, such kinds of metals could be mainly Cr, Fe, Ni, Cu, Mg. The lack of these metal inclusions in diamonds, containing segregated forms of nitrogen, is a result of their diffusion on diamond surface during post-growth annealing periods at high P-T parameters, as well as low rates of diamond growth in nature. A thin metal film (border layer) plays a distinctive role in diamond synthesis ("crystallization yard").

Taking into account the actuality of the problem, in this report we represent the results of our investigations in this sphere. The experiments were carried out in Joint Stock

similaridade da gama de variação de F na escala da faixa móvel e de um cristal de biotita define um padrão de tipo fractal.

A aplicação do termômetro F/OH biotita-apatita indica temperaturas médias entre 440 e 650 C, similares às obtidas com o termômetro biotita-granada (490 - 650 C) para as mesmas amostras e àquelas indicadas por Lima (1983). Para o intervalo de temperatura considerado log fH_2O/fHF situa-se entre 4.5 e 5.5 regionalmente e no contato com o plúton Acari. Estes valores são altos e indicam equilíbrio das biotitas com fluidos pobres em F (Sallet, 2000). Os valores prevalecendo durante um eventual metamorfismo anterior à intrusão do plúton Acari não podem ser diferenciados daqueles relacionados ao metamorfismo de contato (Figura 2). Os fluidos pegmatóides e pegmatíticos, mais ricos em F, caracterisam-se por valores relativamente elevados de log fH_2O/fHF entre 4,0 e 4,5. típicos de magmatismo do tipo peraluminoso (Sallet, 2000).

CONCLUSÕES

A aplicação do método normativo permite de inferir o teor de F de biotitas a partir dos teores de K e F das rochas sem a necessidade de dosar sistematicamente F em concentrados ou por microssonda eletrônica. A aplicação do método na Faixa Seridó permitiu discriminar biotitas afetadas pelo metamorfismo regional e/ou de contato relacionado à intrusão do maciço Acari e biotitas reequilibradas por fluidos relacionados à intrusões pegmatóides e pegmatíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUMGARTNER, R.; MORITZ, R.; ROMMER, R.L. & SALLET, R. 2001. Mineralogy and U/Pb geochronology of beryl and columbite-tantalite pegmatites in the Seridó pegmatite district, northeastern Brazil. In: PIESTRZYNKI, *et al.* (eds.). *Mineral Deposits at the Beggtnning of the 21st*. CenturySwets & Zeiltlinger Publishers Lisse, p. 371-375.

LIMA E.S. 1986. *Methamorphism and Tectonics Evolution in the Serido Region, Northeastern Brazil*. Los Angeles, University of California, 215p. PhD Thesis.

LEGRAND, J.M.; DEUTSCH, S. & SOUZA, L.C. 1991. Datações U/Pb e granitogênese do Maciço de Acari, RN. *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 14. Recife, SBG:276-297.

SALLET, R. 2000. Fluorine as a tool in the petrogenesis of quatz bearing magmatic associations: applications of a improved F-OH biotite-apatite thermother grid. *Lithos*, 50:241 –253.

Tabela 1. Teores de F normativo de biotitas comparado com teores dosados em concentrados de biotita.

amostra	paj2	ppp3	ppp5	ppp8	pcnw8
F% normativo	0,15	0,17	0,18	0,16	0,70
F% concentrado	0,14	0,17	0,165	0,21	0,64

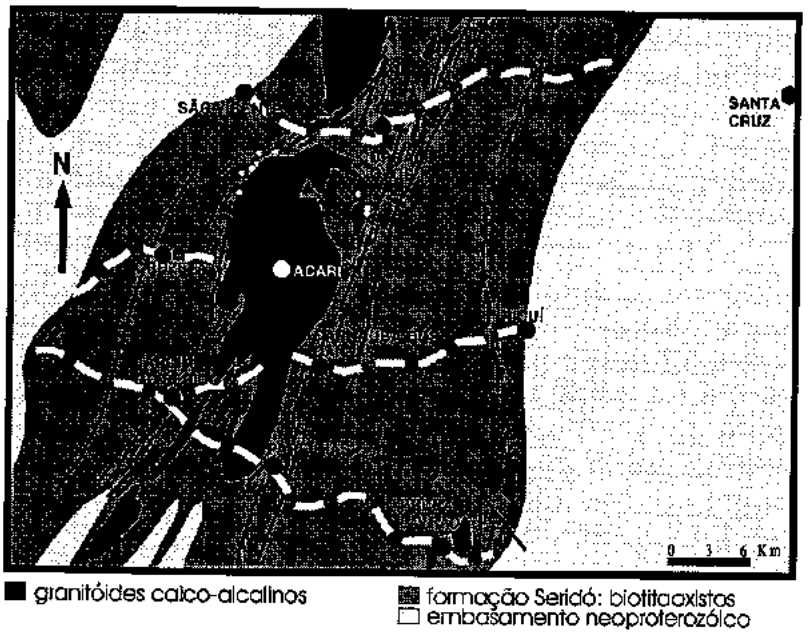


Figura 1. Mapa geológico simplificado da Faixa Móvel Seridó. Granitos pegmatóides e pegmatitos não representados nesta escala. Perfis de amostragem em tracejado. Amostragem no contato do Maciço Acari em círculos brancos.

similaridade da gama de variação de F na escala da faixa móvel e de um cristal de biotita define um padrão de tipo fractal.

A aplicação do termômetro F/OH biotita-apatita indica temperaturas médias entre 440 e 650 C, similares às obtidas com o termômetro biotita-granada (490 - 650 C) para as mesmas amostras e àquelas indicadas por Lima (1983). Para o intervalo de temperatura considerado log fH_2O/fHF situa-se entre 4.5 e 5.5 regionalmente e no contato com o plúton Acari. Estes valores são altos e indicam equilíbrio das biotitas com fluidos pobres em F (Sallet, 2000). Os valores prevalecendo durante um eventual metamorfismo anterior à intrusão do plúton Acari não podem ser diferenciados daqueles relacionados ao metamorfismo de contato (Figura 2). Os fluidos pegmatóides e pegmatíticos, mais ricos em F, caracterisam-se por valores relativamente elevados de log fH_2O/fHF entre 4,0 e 4,5. típicos de magmatismo do tipo peraluminoso (Sallet, 2000).

CONCLUSÕES

A aplicação do método normativo permite de inferir o teor de F de biotitas a partir dos teores de K e F das rochas sem a necessidade de dosar sistematicamente F em concentrados ou por microssonda eletrônica. A aplicação do método na Faixa Seridó permitiu discriminar biotitas afetadas pelo metamorfismo regional e/ou de contato relacionado à intrusão do maciço Acari e biotitas reequilibradas por fluidos relacionados à intrusões pegmatóides e pegmatíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUMGARTNER, R.; MORITZ, R.; ROMMER, R.L. & SALLET, R. 2001. Mineralogy and U/Pb geochronology of beryl and columbite-tantalite pegmatites in the Seridó pegmatite district, northeastern Brazil. In: PIESTRZYNKI, *et al.* (eds.). *Mineral Deposits at the Begginning of the 21st*. CenturySwets & Zeiltlinger Publishers Lisse, p. 371-375.

LIMA E.S. 1986. *Methamorphism and Tectonics Evolution in the Serido Region, Northeastern Brazil*. Los Angeles, University of California, 215p. PhD Thesis.

LEGRAND, J.M.; DEUTSCH, S. & SOUZA, L.C. 1991. Datações U/Pb e granitogênese do Maciço de Acari, RN. *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 14. Recife, SBG:276-297.

SALLET, R. 2000. Fluorine as a tool in the petrogenesis of quatz bearing magmatic associations: applications of a improved F-OH biotite-apatite thermother grid. *Lithos*, 50:241 –253.

Tabela 1. Teores de F normativo de biotitas comparado com teores dosados em concentrados de biotita.

amostra	paj2	ppp3	ppp5	ppp8	pcnw8
F% normativo	0,15	0,17	0,18	0,16	0,70
F% concentrado	0,14	0,17	0,165	0,21	0,64

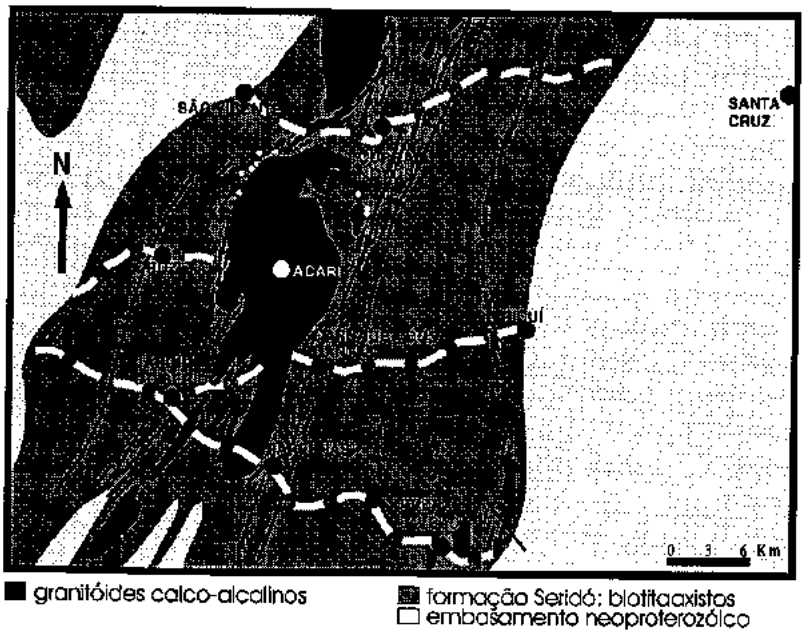


Figura 1. Mapa geológico simplificado da Faixa Móvel Seridó. Granitos pegmatóides e pegmatitos não representados nesta escala. Perfis de amostragem em tracejado. Amostragem no contato do Maciço Acari em círculos brancos.

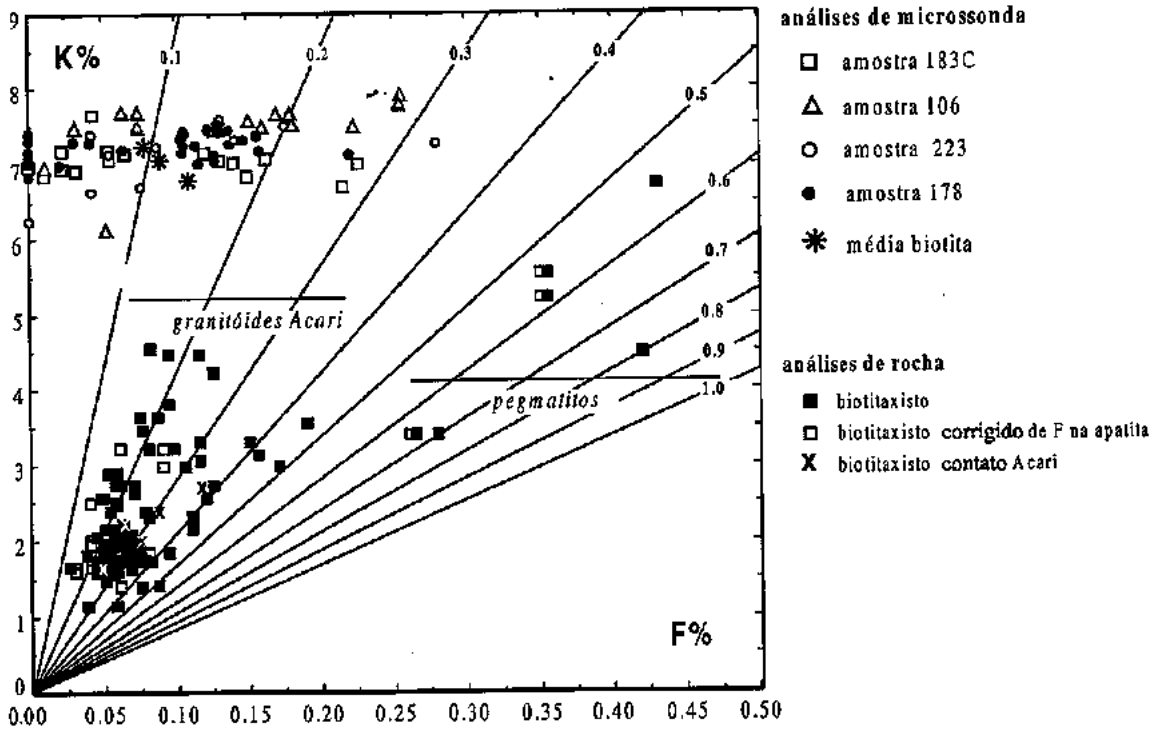


Figura 2. Diagrama F% vs K%. As retas representam isópletas do teor normativo de F das biotitas.

THE METAL-GRAPHITE SYSTEM AND ITS ROLE IN THE PROCESS OF DIAMOND FORMATION

Petrovsky, V.A.[1]; Samoilovich, M.A.[2]; Martins, M.[3] & Karfunkel, J.[3]

[1]Institute of Geology of Komi Scientific Center, Ural Division of RAS, Syktyvkar, Russia; [2]USEISMR, Alexandrov, Rússia; [3]Universidade Federal de Minas Gerais, IGC/Departamento de Geologia. Belo Horizonte-MG. maximilianomartins@bol.com.br

ABSTRACT

The mechanisms and properties of synthetic diamonds grown in a metal-graphite system are investigated. Our proposals are based on characteristics of synthetic diamonds and allocation of metallic phases, which can serve as a source of occurrence of thin metallic layers (Cr, Fe, Ni, Cu, Mg, etc), through which occurs a diffusion of carbon to the diamond crystall (aggregate of microcrystalls). It is supposed, that in nature, as well as in experiment, the occurrence of metallic layers is connected to heterogeneous nucleating. The metal phases filled "hollows" due to a considerable difference in specific densities of graphite and diamond.

INTRODUCTION

The mechanisms and conditions of diamond growth in nature have many similarities with those of synthetic diamond genesis.

The discovery of metal films (including gold-palladium) on natural diamonds (Makeev *et al.*, 1999) are correlated with the data of diamond synthesis from the solutions in metal fusion at high P-T parameters.

Samoilovich *et al.* (1985, 2000) advocated that the extraction of metal phases of different compositions from silicate fusion can be the source of metal film development, through which carbon diffusion occurs. According to the data of neutron activating analyses of diamonds, in which nitrogen exists in non-segregated form, such kinds of metals could be mainly Cr, Fe, Ni, Cu, Mg. The lack of these metal inclusions in diamonds, containing segregated forms of nitrogen, is a result of their diffusion on diamond surface during post-growth annealing periods at high P-T parameters, as well as low rates of diamond growth in nature. A thin metal film (border layer) plays a distinctive role in diamond synthesis ("crystallization yard").

Taking into account the actuality of the problem, in this report we represent the results of our investigations in this sphere. The experiments were carried out in Joint Stock

Company "Orbita-Almazinstrument" (Syktyvkar) and in VNIISIMS (Alexandrov), Russia.

Some peculiarities of diamond growth in the presence of main metal dissolvers Ni, Mn (1:1) were investigated. The experiments were made in hard phase apparatus in containers made of lithographic stone (the main component is $CaCO_3$) at high pressure (3,7 - 4,5 GPa) in anvil camera with spherical deepenings under the temperature ranging from 1370 - 1570 K with the duration of process 300 - 3600 sec. The method of spontaneous diamond crystallization was used under conditions of its thermal dynamic stability in "metal – graphite" system. The size of the synthesized crystals was up to $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$m. Experimental data analyses concerning generation and growth kinetics as well as investigations of inner and outer morphology of synthetic crystals is evidence of essential non-balanced conditions, verified during different times of diamond crystalization.

RESULTS

The first formation of diamond crystals occurs in the central part of metal layer adjoining to graphite. The first step is to achieve the temperature of metal melting and the necessary supersaturation of carbon dissolved in it. With increasing duration of the process, crystals appear along the borderline of graphite-metal division with density, depending upon specific conditions the synthesis process. The growth of diamonds occurs mostly to the side of the nearest carbon source in accordance with symmetry of feeding medium. In this case a growing diamond is always situated inside of the metal fusions that, from the side of the nearest graphite layer give rise to a comparatively thin film, separating diamond from a carbon source. Besides, simultaneously with the diamond growth (duration not less than 300 sec) in metal fusions the formation and growth of monocrystal graphite phase occurs, allowing the co-crystallization of diamond and graphite.

Experimental researches have shown that, while increasing the crystal size, the metal film thickness increases as a rule too. The reason for this phenomenon may be the difference in specific densities of initial carbon in the form of graphite and the final carbon - in the form of diamond ($r_a > r_g$) (Figure 1).

Zonality of diamond is fixed by color and morphological variants of crystals and determined by temperature gradient in the chamber, that controls variation in supersaturation. In the centre of the chamber dark green crystals of octahedral shape are formed, while closer to the periphery by black cubic crystals are generated. Most bright colors and form zonalities are traced along vertical section of the chamber, caused considerably by more significant temperature drop on this axis. According to our observations, the top part of the cake is saturated with the faceted crystals (Figure 1a, b). Crystals are surrounded by a metal-containing laminating films. Structure of a metal film is heterogeneous (see the table). There are areas consisting of Mn, Ni, Ca, Si, with variable content of Mn and Ni. Duplex crystals occur downwards the cake. The film on the graphite phase side (3) is more blurred (Figure 1f). The cube faces of several crystals abound with defects (Figure 1d), are represented by calcium containing component (see the table). Growth layers are split (Figure 1a).

CONCLUSIONS

It is possible to assume, that in nature, as well as at synthetic diamond systems, metal film occurr due to heterogeneous formation of nucleuses and filling the "emptinesses" by metal, which are the result of significant difference in specific densities of both graphite and diamond.

Experimental data during the end of the decade 1960, attempts have been made to synthesized diamond in noble metals (e.g. gold and palladium), which showed that the structures of these melts and features of carbon solubility in them, do not allow to synthesize diamonds. The systems that contain gold and palladium shoul be examined only in combinations with such metals as Ni, Mn, Fe and Co, because even little concentrations of the latters can provide "favorable conditions" for diamond growth.

BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

MAKEEV, A.B. & FILIPPOV, V.N. 1999. Metallic films on natural diamonds (Ichet'yu Deposit, Middle Timan). *Dokl. Akad. Nauk*, 368(6):808-812.

PETROVSKY, V.A.; KARFUNKEL, J.; FILIPPOV, MARTINS, M. & SUKHAREV, A.YE. 2002. Alternative models of carbonados formation. *International Mineralogical Seminar*, 3. New ideas and conceptions in mineralogy. Syktvykar, Russia:174.

SAMOILOVITCH, M.I.; KOMOV, I.L.; KUTYEVESh.; KUTYEVA, G.V. & SLODKEVICH, V.V. 1985. *To formation of diamonds in natural and experimental systems. In: Native of element formation in endegenous processes: Works of an all-Union Conference.* Yakutsk, p.62-65. (In Russian).

SAMOILOVITCH, M.I.; PETROVSKY, V.A.; SHILOV, Y.A. & KHITUNIN, V.P. 2000. Experimental simulation of natural diamond growth. *International Geological Congress*, 31. Abstracts. Rio de Janeiro, CD-Rom.

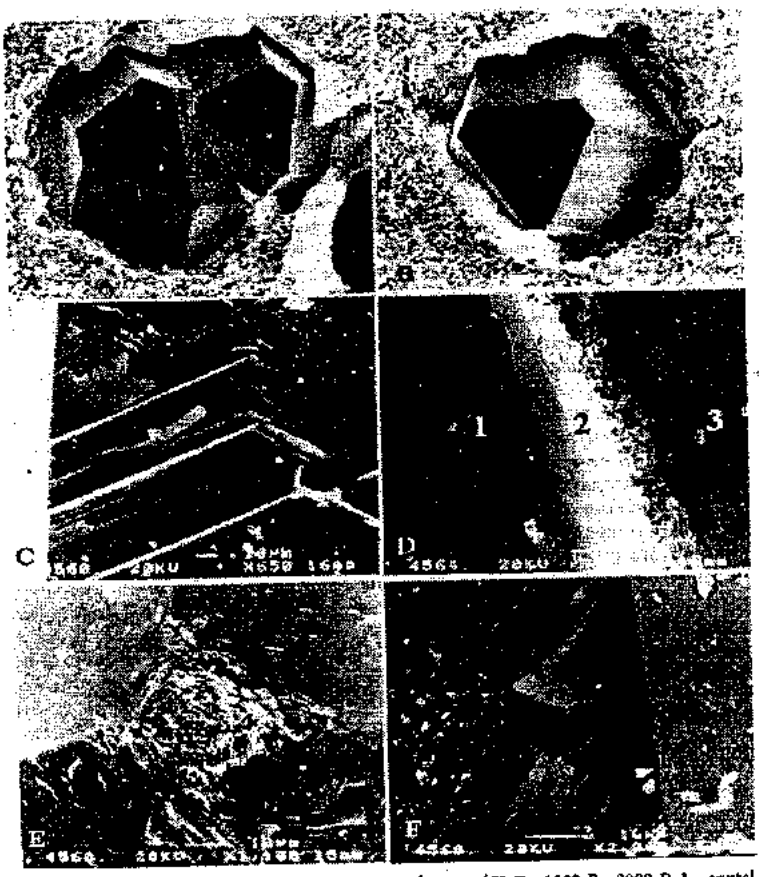


Figure 1. Morphological features of synthetic diamonds. Increase (sec.): A, B – 120; C – 650; D – 450; E – 1100; F – 2000; D: 1 – crystal, 2 – a metal film, 3 – graphite.

Table 1. Chemical compound of metal films on synthetic diamonds.

Number of a sample	Elements, %						
	Ni	Mn	Ca	Si	Fe	Al	K
1	6.11	10.25	1.84	10.62	.33	12.05	0.19
2	19.21	78.56	–	–	2.23	–	–
3	0.42	17.53	10.83	10.74	0.39	3.45	–
4	5.51	42.23	0.11	0.15	1.42	–	0.11
5	45.69	34.9	0.16	0.14	1.00	–	–
6	7.17	37.71	1.24	0.40	2.44	–	–
7	23.83	22.70	–	1.48	0.65	–	–
8	13.93	83.00	–	0.49	2.38	–	–
9	10.00	86.46	–	–	2.86	0.44	–
10	–	72.16	–	–	–	–	–
11	–	65.42	–	–	–	–	–
12	0.55	1.07	48.21	–	–	–	–
13	58.98	39.42	–	1.08	1.13	–	–
14	0.64	96.08	0.60	1.71	0.69	–	–
15	37.29	60.03	–	0.87	1.80	–	–

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DE DIQUES MESOZÓICOS A NORDESTE DE RIO BRANCO DO SUL (PR)

Vanzela, G.A.; Vasconcellos, E.M.G.[1]; Mesquita, M.J.M.[1]; Reis Neto, J.M.[1] & Pinese, J.P.P.[2]

[1]Departamento de Geologia, Centro Politécnico (UFPR). vasconce@geologia.ufpr.br
[2]Departamento de Geociências, Centro de Ciências Exatas (UEL). Londrina (PR).

ABSTRACT

Mesozoic dykes are found in the northeast region of Rio Branco do Sul (PR). Petrografically these rocks can be divided in four litotypes: Basalt, Microgabbro, Microdiorite and Dacite. These litotypes are composed essentially by plagioclase ranging from oligoclase, andesine to labradorite; augite, and quartz in the acid rocks. Quimically they are classified as: tholeiites, andesi-basalts and riodacites. The geochemistry of major and trace elements indicate the differentiated andesi-basalt derivation from less evolved andesi-basalt. In turn, riodacite from the more evolved andesi-basalt. These changes are tested through fractional crystallization mass-balance models based on the trace and major elements. The study of spidergram, base on trace elements, shows high affinity of all studied rocks with only changes in anomaly intensities.

INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo o estudo petrográfico e geoquímico dos diques básicos Mesozóicos que ocorrem a nordeste de Rio Branco do Sul (PR), entre as coordenadas UTM 7116000 a 7123000 e 674000 a 679000. Visando desenvolver o modelo petrogenético de formação dos mesmos, são definidas as suas composições e variações petrográficas e geoquímicas; obtidos cálculos de balanço de massas a partir de dados geoquímicos; e definidos os prováveis modelos de formação petrogenética.

Os métodos empregados para a realização deste trabalho foram: levantamento bibliográfico; etapas de campo para identificação dos corpos intrusivos básicos; análise petrográfica de nove seções delgadas; análises geoquímicas de rocha-total obtidas no laboratório de Fluorescência de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro, SP (IGCE-UNESP), para elementos maiores e traço.

GEOLOGIA DA ÁREA

No Brasil, em contraste com as demais regiões do mundo, os enxames de diques máficos fanerozóicos são mais abundantes que os enxames pré-Cambrianos (Oliveira e Montes, 1984, Sial *et al.*, 1987). Ressaltam-se aqueles de idade mesozóica que apresentam os dois maiores enxames conhecidos, Cassiporé (região norte) e Ponta Grossa (região sul).

No arco de Ponta Grossa a maior concentração dos diques é observada no setor central do arqueamento, entre os alinhamentos São Jerônimo-Curiúva e Rio Alonzo. Estes diques, alojam-se tanto em rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino como em rochas sedimentares paleozóicas-mesozóicas da bacia do Paraná, preferencialmente direcionados N40-60°W.

Na região de Rio Branco do Sul os diques cortam os seguintes litotipos: filitos indiferenciados, quartzitos e metabasitos da Formação Votuverava e os metacalcários dolomíticos, filitos da Formação Capiru. Ambas Formações pertencentes ao Grupo Açungui de idade proterozóica superior, além de xistos e quartzitos da Formação Perau do Grupo Setuva de idade proterozóica inferior. As espessuras variam de 5 a 150 metros. Espessuras estas inferidas por fotointerpretação ou a partir de observações de campo.

PETROGRAFIA

As amostras coletadas foram divididas e descritas conforme classificação de Le Maitre (1989), em 4 litotipos: microdiorito, microgabro, basalto e dacito que podem ser reunidas em 3 grupos principais: básico, intermediário e ácido. A tabela 1 resume os dados mineralógicos modais de cada litotipo descrito. A seguir, serão apresentados de maneira geral os quatro litotipos encontrados na área de estudo:

Basalto: de granulação muito fina, possui textura subofítica e estrutura maciça. A assembléia mineral predominante é representada por cristais de labradorita e augita, além de minerais opacos. Saussurita e clorita ocorrem subordinadamente e constituem a paragênese de alteração hidrotermal.

Microgabro: cinza-médio a claro, constituído predominantemente por labradorita e augita. Possui textura inequigranular porfirítica em matriz subofítica formada por fenocristais de piroxênio envolvidos pela matriz da rocha ou textura subofítica, com estrutura maciça. Quartzo, hornblenda e biotita ocorrem subordinadamente.

Microdiorito: apresenta granulação média, com textura variando de subofítica a inequigranular porfirítica com matriz subofítica, definida por duas fases de cristalização de andesina e augita. Em porcentagem subordinada ocorrem quartzo, hornblenda e biotita, minerais acessórios são apatita e zircão (inclusões).

Dacito: cinza-médio, granulação fina, textura inequigranular porfirítica com matriz intergranular, definida por fenocristais, microfenocristais tanto de oligoclásio como de augita. Este último ainda possui uma fase anterior de cristalização,

representada por cristais finos inclusos em fenocristais de oligoclásio. Cristais de quartzo constituem a matriz da rocha, juntamente com oligoclásio e augita.

GEOQUÍMICA

Foram analisados 10 elementos maiores e 7 traços por fluorescência de raios-X. Os cálculos de norma CIPW indicam a superssaturação em SiO_2.

Conforme o diagrama R1R2 de De La Roche *et al.* (1980) as rochas básicas e intermediárias são classificadas como toleítos e andesibasaltos, já as ácidas correspondem a quartzo-latito e riodacito. Pode-se observar no diagrama R1R2 (Figura 1) que as amostras seguem uma tendência de cristalização com aumento em sílica, caracterizando uma série toleítica, corroborada no diagrama AFM.

No diagrama MgO*vs*TiO_2 (Figura 2A) observa-se que as rochas são agrupadas em três campos distintos: rochas com TiO_2<2%, rochas com 2%<TiO_2<3% e rochas com TiO_2 > 3%, o mesmo observado por Pinese (1989).

Todos os diagramas de variação são compatíveis com o modelo de cristalização fracionada a partir do toleíto até o andesibasalto com "gap" que pode indicar contaminação crustal a partir do andesibasalto até o riodacito/quartzo-latito.

A diminuição em CaO (Figura 2C), FeO e MgO indica o fracionamento de piroxênio, já diminuição de TiO_2 indica o fracionamento de magnetita. O aumento de Na_2O e K_2O indica a cristalização de plagioclásio mais sódico e ortoclásio. O alumínio é praticamente constante com leve enriquecimento, sendo compatível com a cristalização de feldspatos. Já o aumento de SiO_2 indica a cristalização de quartzo.

Os diagramas de variação MgO*vs*FeO (Figura 2B), MgO*vs*Al_2O_3 e MgO*vs*SiO_2, permitiram observar que o toleíto não obedece ao *trend* existente. Apesar de apresentar o índice de diferenciação baixo quando comparado com as demais rochas, ele possui teor de SiO_2 maior que o andesibasalto menos diferenciado. Isto está provavelmente relacionado a uma contaminação com a rocha encaixante (filito).

O diagrama Zr/*Y*vsZr (Figura 2D) indica dois *trends* de cristalização fracionada, confirmando os diagramas anteriores.

Normalizadas pelo manto primordial de Wood *et al.* (1979 *apud* Rollinson 1983), todas as rochas analisadas, em diagrama multielementar, apresentam assinatura semelhante, com pouco fracionamento entre andesi-basaltos, que possuem padrão "flat" e pequena anomalia negativa em Sr, enquanto para os riodacitos o fracionamento é maior definindo rochas mais evoluídas com anomalia negativa em Sr (fracionamento de plagioclásio) e Ti (fracionamento de ilmenita) e enriquecimento em Rb, K, Nb, Zr e Y.

Com base nos cálculos de balanço de massa os fracionamentos foram confirmados a partir das razões calculado/observado (C/O) dos elementos-traço, utilizando-se as equações de Rayleigh e de Equilíbrio (Cox *et al.*, 1979).

Utilizando os elementos maiores e traço é possível derivar das rochas mais básicas até as mais ácidas, porém esta passagem não é direta. Tanto os resultados de C/O obtidos pela equação de Rayleigh como a de Equilíbrio, foram bastante satisfatórios nos dois casos, prevalecendo a equação de Equilíbrio.

Cristalização fracionada sem assimilação é melhor definida do andesibasalto menos diferenciado até andesibasalto mais diferenciado. Entre este último e o riodacito é possível.

CONCLUSÕES

Este estudo, portanto, sugere um modelo petrogenético para a geração das diferentes composições dos diques Mesozóicos encontrados na região a nordeste de Rio Branco do Sul (PR), com duas fases de cristalização fracionada sem assimilação, a partir de uma mesma fonte magmática. A contaminação de alguns corpos intrusivos é possível, dependendo da composição da rocha encaixante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COX, K.G.; BELL, J.D. & PANKHURST, R.J. 1979. *The Interpretation of the Igneous Rocks*. George London, Allen & Unwin, 450p.

DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, J.; GRANDCLAUDE, P. & MARCHAL, M. 1980. A Classification of Volcanic and Plutonic Rocks Using R1R2 – Diagram and Major Element Analyses – Its Relationships with Current Nomenclature. *Chem. Geol.* 29: 183-210.

LE MAITRE, R.W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms*. 2.ed. Blackwell Scientific Publications, 193p.

OLIVEIRA, E.P. & MONTES, M.L. 1984. Os enxames de diques máficos do Brasil. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 33. Anais. Rio de Janeiro, SBG, 1: 4137-4154.

PINESE J.P.P. 1989. Caracterização Petrológica e geoquímica dos diques do Arco de Ponta Grossa. São Paulo, USP/Inst. Astronômico e Geofísico, 196p. Dissertação de mestrado.

ROLLINSON H.R. 1993. *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific & Technial, 352p.

SIAL, A.N.; OLIVEIRA, E.P. & CHOUDHURI, A. 1987. Mafic Dyke Swarms of Brazil, In: HALLS, H.C. & FAHRIG, W.F. (ed.). *Mafic Dyke Swarms*. Geological Association of Canada, 34:467-481.

Tabela 1. Porcentagens modais da assembléia mineralógica de cada amostra:

Amostra	Litotipo	Augita	Plagioclásio	Hornblenda	Quartzo	Biotita	Clorita	Opacos	Outros Minerais*
RB-05	Microdiorito	40,00	50,00		Traços		Traços	5,00	5,00
RB-06	Microdiorito	35,00	45,00	Traços	Traços	5,00	Traços	5,00	10,00
RB-07	Microdiorito	35,00	45,00	Traços	Traços	Traços	Traços	5,00	15,00
RB-04	Microdiorito	40,00	45,00	Traços	Traços		Traços	5,00	10,00
RB-03	Microgabro	40,00	45,00					5,00	10,00
RB-01	Microgabro	45,00	45,00	Traços	Traços	Traços		5,00	5,00
RB-02	Basalto	30,00	45,00				Traços	10,00	15,00
RB-09	Dacito	20,00	40,00	Traços	25,00			5,00	10,00
RB-08	Dacito	20,00	45,00	Traços	20,00			5,00	10,00

* Porcentagens variadas de óxido/hidróxidos de ferro, argilominerais, apatita, zircão, epidoto, sericita, saussurita, etc...

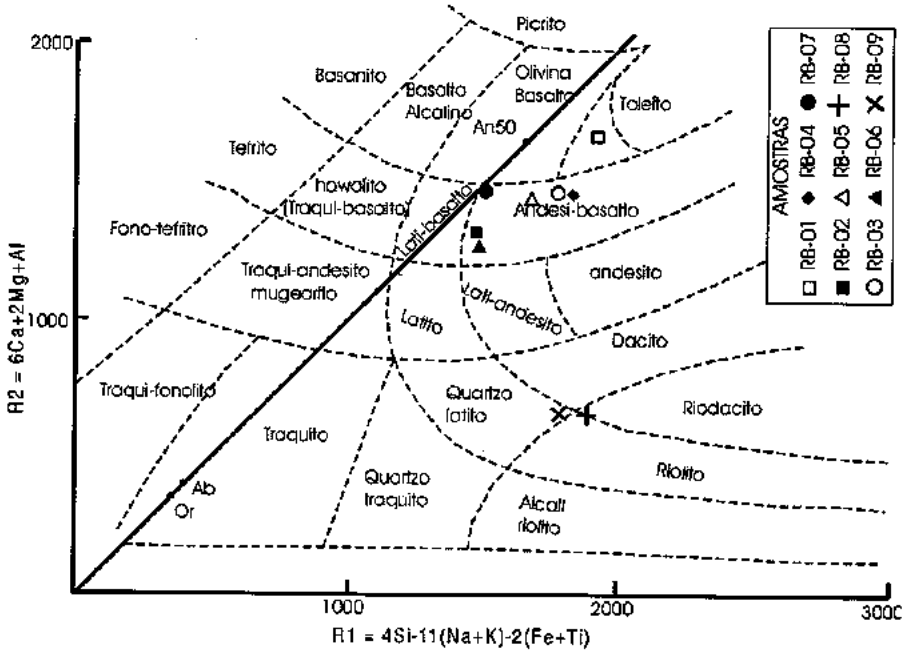


Figura 1. Diagrama R1R2 (De La Roche *et. al.* 1980) com as amostras estudadas.

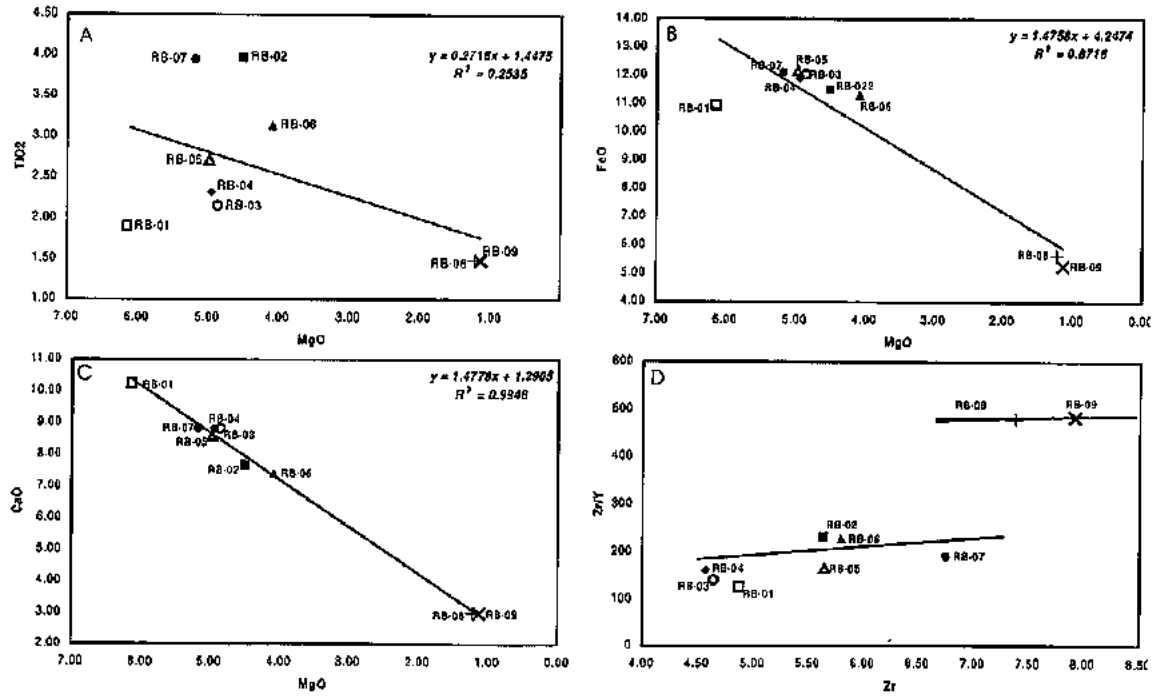


Figura 2. Diagramas de variação para as rochas estudadas.

ESTUDO PETROGRÁFICO E GEOQUÍMICO DE SILLS ENCAIXADOS NAS ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO IRATI NO ESTADO DO PR*

Vasconcellos, E.M.G.[1]; Petersohn, E.[2] ; Barbosa, M.A.D.[3] ; Vanzela, G.A.[4] ; Mancini, F. [1]; Pinese, J.P.P.[5] & Cândido, A.G.[2]

[1]Departamento de Geologia, Centro Politécnico (UFPR). vasconce@geologia.ufpr.br; [2]Bolsista de Iniciação Científica (UFPR); [3]Pós-graduando do Curso de Geologia (UFPR); [4]Geofind, Geologia e Meio Ambiente; [5]Departamento de Geociências, Centro de Ciências Exatas-UEL. Londrina -PR

*Apoio CNPq/CTPETRO – Projeto 460430/01-7

ABSTRACT

In the State of Paraná many basic sills intruded in the Irati Formation are found. These intrusions are concentrated in the northern region, between the Piquiri and São Jerônimo-Curiúva lineaments. Nearby the cities of Reserva, Prudentópolis, Irati and Rebouças, the sills are mostly of an andesi-basaltic affiliation but also show basaltic, latitic and dacitic compositions. The main structure is massive and the textures are ophitic, intergranular, aphyric and porphyritic. The great majority of the sills pertain to the high TiO2 group (> 2% TiO2), but few are classified in the low TiO2 group (< 2% TiO2). The variation trends, using SiO2 as a differention index, show a fractionation process for these rocks.

INTRODUÇÃO

As rochas vulcânicas da bacia do Paraná foram estudadas sob diversos aspectos, porém estudos petrográficos e geoquímicos mais abrangentes foram realizados por Bellieni *et al.* (1984), Piccirillo *et al.* (1987) Piccirillo e Melfi (1988) e Nardy *et al.* (1993) revelando variações regionais importantes pertencentes à distribuição e geoquímica dos diferentes tipos vulcânicos.

As análises químicas obtidas por Piccirillo *et al.* (1987) e Piccirillo e Melfi (1988) os levaram a distinguir duas suítes toleíticas principais em função do teor de TiO_2: (A) **suíte de baixo TiO_2** (< 2% em porcentagem peso), caracterizada também pelo empobrecimento em P, Sr, Ba, La, Ce, Zr e Y em relação à suíte B; (B) **suíte de alto TiO_2** (> 2%), caracterizada pelo enriquecimento em elementos incompatíveis (Rb, Th e U) e maior razão álcalis/sílica.

Os sills que ocorrem intercalados às rochas da Formação Irati localizam-se na região ao norte do lineamento rio Piquiri, definida por Piccirillo e Melfi (1988) como região norte da bacia do Paraná, caracterizada por extensivos afloramentos de sills e pela alta concentração de diques.

Segundo Piccirillo e Melfi (1988) os sills apresentam composição basáltica e possuem quimismo distinto dependendo da sua distribuição regional e são enriquecidos em elementos incompatíveis, apresentam maior concentração de álcalis em relação a sílica, e pertencem à família de alto TiO_2. Para Bellieni *et al.* (1984) as feições químicas e mineralógicas dos sills são similares às das vulcânicas básicas contemporâneas da Formação Serra Geral.

Os sills estudados foram divididos em quatro grupos, dependendo de sua localização geográfica: 1) Sill de Reserva, que ocorre no município de Reserva, PR, entre as coordenadas 7.288.718 e 7.267.922 de latitude sul e 509.014 e 525.506 de longitude oeste; 2) Sill de Prudentópolis, a leste da cidade de Prudentópolis, (coordenadas 7.212.818 e 7.207.999; 512.320 e 522.932); 3) Sill de Irati, entre as cidades de Irati, ao sul e Imbituva, a norte (coordenadas 7.206.446 e 7.179.784; 521.612 e 540.589); 4) Sill de Rebouças, que ocorre ao sul de Irati e ao norte de Rebouças, entre as coordenadas 7.179.595 e 7.162.969 e 535.334 e 550.172.

PETROGRAFIA

As rochas dos sills são basaltos que ocorrem, preferencialmente, nos contatos com as encaixantes e microgabros, excepcionalmente gabros, descritos nas porções mais centrais dos sills. Os basaltos e/ou microgabros são cinza escuros, de granulação fina (basaltos) a média (microgabros), compondo-se por plagioclásio e piroxênio, com estrutura maciça e textura subofítica, raramente porfirítica. São rochas homogêneas e suas variações foram verificadas na interface sill – folhelho, onde exibem granulação muito fina a fina e textura afanítica. À medida que se distanciam desta interface suas granulações aumentam tornando a rocha um microgabro.

Ao microscópio são descritos cristais de labradorita e augita e, subordinadamente, minerais opacos, olivina ou quartzo, carbonato, clorita, biotita, apatita, sericita e argilominerais. As rochas exibem estrutura maciça e, ocasionalmente, amigdaloide ou fluidal. Apresentam texturas holocristalinas intergranulares, ou ofíticas e subofíticas e, ainda, subafírica ou porfirítica.

Os plagioclásios (identificados como labradorita) ocorrem como fenocristais ou matriz, são prismáticos, ripiformes; preferencialmente inalterados, porém em rochas mais alteradas, os cristais estão argilizados ou sericitizados. Ocorrem, ainda, sob a forma de esferulitos e em intercrescimento mirmequítico com o quartzo.

Os cristais de augita são prismáticos, anédricos a subédricos, intersticiais à labradorita; preferencialmente inalterados, porém com cristais em processo de alteração para clorita e biotita, além dos minerais opacos.

Os cristais de olivina raramente ultrapassam 5% da composição total da rocha, são anédricos, arredondados, submilimétricos, freqüentemente associados à augita.

O quartzo ocorre subordinado, representando fases finais de cristalização, ocorrendo em intercrescimento mirmequítico ou intersticial aos demais cristais.

A clorita dispõe-se como agregados fibrorradiados, freqüentemente intersticiais aos demais cristais, preenchendo amígdalas ou microfraturas. Associadas à clorita ocorrem lamelas de biotita, as quais são submilimétricas e inequigranulares.

Apatita é o principal acessório das rochas, ocorrendo em cristais hexagonais, euédricos e submilimétricos, como inclusões em labradorita, ou na matriz da rocha.

Os minerais opacos exibem formas quadradas ou retangulares, o que permite defini-los como sulfetos ou magnetita, às vezes aciculares definidos como ilmenita.

As amígdalas são arredondadas ou subarredondadas, submilimétricas a milimétricas, preenchidas por clorita e carbonato.

GEOQUÍMICA

Das amostras coletadas, 31 foram analisadas por fluorescência de raios-X, no laboratório do Instituto de Geociências da Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro, SP (IGCE-UNESP), para elementos maiores e traço.

Utilizando-se o diagrama classificatório TAS ($(Na_2O+K_2O)/SiO_2$) de Le Maitre (1989) observa-se que a maioria das rochas é definida como basaltos, sendo que no sill de Prudentópolis, um ponto corresponde a um traquiandesito basáltico e um ponto a traquibasalto; no sill de Irati, uma amostra é classificada como dacito; e no sill de Reserva, além dos basaltos, tem-se um traquiandesito e um traquiandesito basáltico.

No diagrama R1 *vs.* R2 de De La Roche *et al.* (1980) as rochas variam desde basaltos andesíticos até lati-basaltos, lati-andesitos, andesitos, latitos e quartzo-latitos, sendo que o dacito do diagrama TAS é classificado como riolito (Figura 1).

A análise de diagramas de variação, considerando o SiO_2 como índice de diferenciação, mostra uma grande variedade para as rochas estudadas, que possuem correlações negativas para Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, MnO, MgO e CaO e positivas para Na_2O, K_2O e P_2O_5, sendo que as rochas mais primitivas (menor SiO_2) são aquelas das bordas dos corpos e as mais evoluídas (maior SiO_2) correspondem a rochas de porções mais centrais dos sills. O diagrama SiO_2/P_2O_5 separa o sill de Reserva dos demais, com teores mais elevados para P_2O_5 que nos outros três sills.

Com relação aos teores de TiO_2 (Figura 2), quando comparados com os dados de Piccirillo e Melfi (1988), à exceção de uma amostra de Prudentópolis, duas de Reserva, três de Rebouças e o riodacito de Irati, todas as demais rochas são definidas como alto TiO_2, que varia de 2,01 a 4,16%. As rochas com baixo TiO_2 possuem teores entre 0,73 e 1,94 %.

Para os elementos-traço, as correlações com SiO_2 são positivas para Zr e Y e negativas para Cr e Sr. Nos diagramas para Ni, Cu, Zn, Rb e Nb observa-se uma grande dispersão dos pontos. O diagrama Zr/Y *vs.* Y mostra um *trend* principal, compatível com o modelo de cristalização fracionado em todos os sills analisados.

CONCLUSÃO

Tanto as análises de campo, petrográficas e geoquímicas indicam que os sills de Reserva, Prudentópolis, Irati e Rebouças possuem composições muito semelhantes, com pequenas variações para elementos maiores e traços. As variações texturais, com rochas mais finas nos contatos com as encaixantes, que variam para rochas de granulação média a grossa no centro dos corpos, indicam uma cristalização gradativa, com maior tempo de resfriamento no centro dos sills. A análise de elementos maiores e traços, comparando as variações entre basaltos, microgabros e gabros, indica processos de cristalização fracionada a partir dos contatos com as rochas encaixantes (rochas mais finas) até as rochas de granulação mais grossa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELLIENI, G.; BROTZU, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; ERNESTO, M.; MELFI, A.; PACCA I.G. & PICCIRILLO, E.M. 1984. Flood basalt a rhyolite suites in the Southern Paraná plateau (Brazil): paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications. *J. Petrology*, 25 (3):579-618.

DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, J.; GRANDCLAUDE, P. & MARCHAL, M. 1980. A Classification of Volcanic and Plutonic Rocks Using R1R2 – Diagram and Major Element Analyses – Its Relationships with Current Nomenclature. *Chem. Geol.* 29: 183-210.

LE MAITRE, R.W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of terms*. Great Britain, Blackwell Sci. Pub., 193p.,

NARDY, A.J.R.; PICCIRILLO, E.M.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MELFI, A.J.; BELLIENI, G. & OLIVEIRA, M.A.F. 1993. Caracterização litoquímica e aspectos petrológicos de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral: região centro-sul do Estado do Paraná. *Geociências*, São Paulo, 12 (2):275-313.

PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A.J. 1988. *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic e geophysical aspects*. São Paulo, USP/Instituto Astronômico e Geofísico, 600p.

PICCIRILLO, E.M.; RAPOSO, M.I.B. & MELFI, A.J.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLIENI, G.; CORDANI, U.G. & KAWASHITA K. 1987. Bimodal fissural volcanic suites from the Paraná Basin (Brazil): K-Ar age, Sr-isotopes and geochemistry. *Geoch. Brasil.*, 1 (1):53-69.

ESCOLA DE MINAS BIBLIOTECA

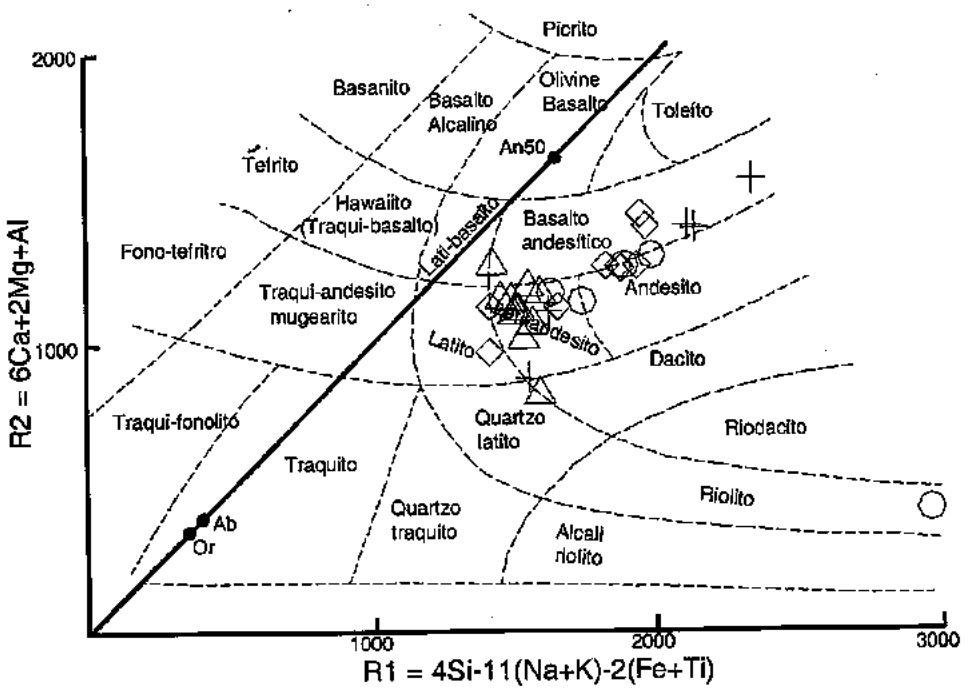


Figura 1. Diagrama R1 *vs.* R2 de De La Roche *et al.* (1980) para as rochas dos sills de Reserva, Prudentópolis, Irati e Rebouças (Símbolos: triângulo=Reserva; losângulo=Prudentópolis; círculo=Irati; cruz=Rebouças).

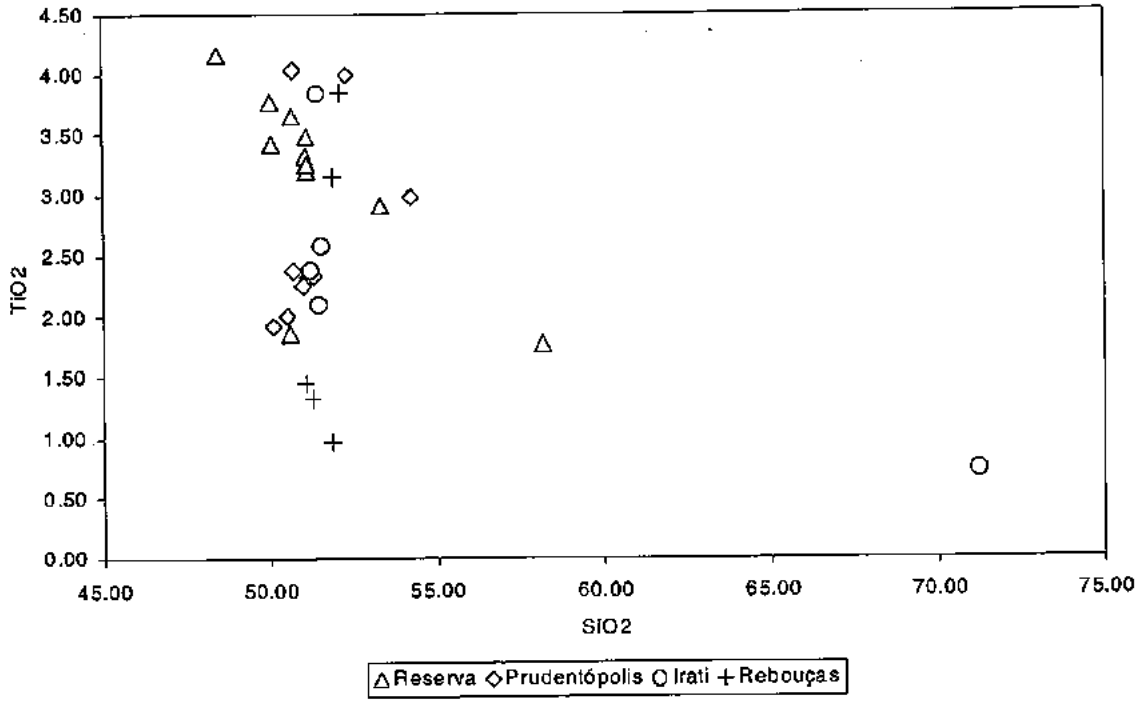


Figura 2. Diagrama SiO_2 *vs.* TiO_2 para as rochas dos sills de Reserva, Prudentópolis, Irati e Rebouças.

GEOQUÍMICA E SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DOS GRANITÓIDES DA REGIÃO DE IBARÉ SUDOESTE DO ESCUDO SUL-RIOGRANDENSE, RS

Renner, L.C.[1]; Fernandes, G.A.[1]; Pulz, G.M.[1] & Torres, G.S.[1]

1 Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. leorenner@bol.com.br; gustavo.af@ibest.com.br; genova@portoweb.com.br; gustavostorres@hotmail.com

ABSTRACT

Petrographic, geophysic and geochemical data were applied to discrimate Ibaré granites, in the southwest of the Sul-Riograndense Shield, south Brazil. Santa Rita Monzogranite distinguishes of the Jaguari Sienogranite by relative Fe-enrichment and magnetic susceptibility values (> 5 x 10^{-3} uSI).

INTRODUÇÃO

Estudos petrográficos, geofísicos e geoquímicos foram realizados nos granitóides de Ibaré, os quais situam-se entre os paralelos 30°43'20" e 30°53'00" de latitude sul e os meridianos 54°20'30" e 54°10'00" de longitude oeste, no Escudo Sul-Riograndense (Figura 1). Em cerca de 50 estações geofísicas foi determinada a susceptibilidade magnética aparente (kap) dos granitóides estudados, com o equipamento Kappameter KT3. Em cada estação foram realizadas, em média, três medidas de kap, ao longo de uma malha de 300 a 600 m de distância entre os pontos.

Neste trabalho são apresentados os resultados dos experimentos de susceptibilidade magnética aparente (kap) dos granitóides de Ibaré, os quais combinados com dados litogeoquímicos auxiliam na caracterização destes litótipos.

GEOLOGIA LOCAL

Na área estudada ocorrem duas unidades graníticas de dimensões batolíticas, denominadas de Suíte Intrusiva Jaguari e Monzogranito Santa Rita, em contato tectônico com as rochas do Complexo Ibaré (Naumann *et al.*, 1984). A Suíte Intrusiva Jaguari é constituída por sienogranitos metaluminosos, de afinidade alcalina (Gastal & Nardi 1992). Dados radiométricos Pb-Pb e Rb-Sr indicaram idades de 544 ± 23 Ma e 537 ± 10 Ma, respectivamente, para este granitóide (Gastal & Lafon, 1998). O Monzogranito Santa Rita forma um batólito alongado segundo o Lineamento de Ibaré, separando espacialmente as rochas supracrustais dos complexos Palma e Ibaré. Datações Rb-Sr deste granitóide forneceram uma idade de 646 ± 52 Ma e razão inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,705 (Naumann 1984).

PETROGRAFIA

Amostras do Sienogranito Jaguari apresentam cor vermelha, textura equigranular e são compostas por feldspato alcalino (50-55 %), quartzo (35-40 %), plagioclásio (8-10 %) e biotita (1 %). Os minerais acessórios (<1 %) incluem titanita, zircão, epidoto, clorita, apatita e minerais opacos. Grãos de feldspato alcalino, com diâmetro maior de 3 mm, são intergranulares e contêm inclusões de biotita, clorita, epidoto, apatita, titanita e minerais opacos. Os grãos de quartzo, com até 4 mm de diâmetro maior, formam agregados intergranulares, com inclusões de minerais opacos. Os grãos de plagioclásio têm até 4 mm de diâmetro maior, com inclusões de minerais opacos, epidoto e clorita. Lamelas de biotita, com 2 mm de diâmetro maior, apresentam inclusões de zircão, minerais opacos, epidoto e quartzo e, por vezes, mostram-se cloritizadas. Em geral, grãos de biotita ocorrem dispersos nos interstícios da matriz, assim como em agregados ou inclusões nos feldspatos. Os minerais opacos ocorrem em duas variedades representadas por grãos <0,1 mm e » 0,3 mm de diâmetro maior, os quais ocorrem junto à biotita ou como inclusões nos demais minerais da paragênese da rocha.

Amostras do Monzogranito Santa Rita são inequigranulares, constituídas por quartzo (35-40 %), feldspato alcalino (35-40 %), plagioclásio (25-30 %), biotita (3 %), anfibólio (2 %) e minerais opacos (1 %). Em quantidades traços ocorrem titanita, clorita, epidoto, zircão e apatita. Grãos de quartzo com até 5 mm de diâmetro maior, ocorrem em agregados intersticiais e apresentam inclusões de minerais opacos, epidoto e anfibólio. Grãos de feldspato alcalino têm 4 mm de diâmetro maior, ocorrem dispersos nos interstícios da matriz e contêm inclusões de plagioclásio, biotita, anfibólio, titanita, epidoto e minerais opacos. Grãos de plagioclásio possuem 3 mm de diâmetro maior, ocorrem de forma isolada intergranular, mostrando contatos planares a irregulares com a matriz. Inclusões de biotita, anfibólio, zircão, titanita, epidoto e minerais opacos são comuns neste feldspato. A biotita é intergranular, com 1,5 mm de diâmetro maior, está por vezes cloritizada e possui inclusões de minerais opacos, zircão e anfibólio. Grãos de anfibólio têm 1 mm de diâmetro maior, ocorrem de forma isolada intergranular e possuem inclusões de minerais opacos. Os minerais opacos têm granulação de até 0,5 mm de diâmetro maior. Estes ocorrem tanto nos interstícios da matriz, em agregados ou isolados, como em inclusões nos minerais ferromagnesianos, feldspatos e quartzo.

PROPORÇÃO DE FE_2O_3

Amostras do Monzogranito Santa Rita estão enriquecidas em Fe em relação ao Sienogranito Jaguari. As razões Fe/Mg e Fe/

Ti do Monzogranito Santa Rita e do Sienogranito Jaguari apresentam valores distintos (Tabela 1). Em geral, há uma baixa razão Fe/Ti e alto Fe/Mg no Monzogranito Santa Rita em relação ao Sienogranito Jaguari.

SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA APARENTE (KAP)

A distribuição de freqüência dos valores de kap separa duas populações de granitos (Figura 2). Cada uma delas apresenta distribuição polimodal, o que é comum em granitos com kap > 1 x 10^{-3} uSI (Borradaile & Henry 1997). A média aritmética dos dados de kap do Sienogranito Jaguari é de 2,27 x 10^{-3} uSI, enquanto o desvio padrão é de 1,28 x 10^{-3} uSI. A média aritmética dos dados de kap do Monzogranito Santa Rita é de 10,15 x 10^{-3} uSI e o desvio padrão é de 4,35 x 10^{-3} uSI.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo sugerem que os valores de kap acima de 5 x 10^{-3} uSI são característicos do Monzogranito Santa Rita, enquanto valores menores são típicos do Sienogranito Jaguari. Este limite é deduzido a partir da distribuição dos valores de kap, os quais no Sienogranito Jaguari estão concentrados entre 1 e 3,5 x 10^{-3} uSI e no Monzogranito Santa Rita entre 5,8 e 14,5 x 10^{-3} uSI.

As diferenças de kap entre estes litótipos podem estar relacionadas à influência de minerais com propriedades magnéticas distintas, isto é com a presença de minerais ferrimagnéticos e paramagnéticos na paragênese (Borradaile & Henry, 1997). A proporção de Fe, Mg e Ti pode ser correlacionada com a presença de minerais máficos nos litótipos estudados. No Monzogranito Santa Rita, a proporção modal de biotita, anfibólio e minerais opacos atinge 6%, ao passo que no Sienogranito Jaguari a biotita representa 1% do volume modal. Portanto, a quantidade de minerais magnéticos no granitóide Santa Rita é, possivelmente, superior àquela presente no Sienogranito Jaguari. Por isso, os diferentes valores de kap auxiliam na distinção dos granitóides estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à PROPESQ/UFRGS e CNPQ pelas bolsas de estudo. À FAPERGS-PADCT-FINEP (proc. 01/1517-8) pelo financiamento desta pesquisa. Ao Serviço Geológico do Brasil – CPRM/POA pelo empréstimo do Kappameter KT3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORRADAILE, G.J. & HENRY, B. 1997. Tectonic applications of the magnetic susceptibility and its anisotropy. *Earth Sci. Rev.*, 42:49-93.

GASTAL, M.C.P.& NARDI, L.V.S. 1992. Petrogênese e evolução do Granito Jaguari: um típico representante metaluminoso da Suíte Intrusiva Alcalina Saibro, RS. *Geochim. Brasil.*, 6(2): 169-190.

GASTAL, M.C.P. & LAFON, J.M. 1998. Gênese e evolução dos granitóides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do Escudo sul-rio-grandense: Geoquímica e isótopos de Rb-Sr e Pb-Pb. *Rev. Bras. Geoc.*, 28(1): 11-28.

NAUMANN, M.P.; HARTMANN, L.A.; KOPPE, J.C. & CHEMALE Jr., F. 1984. Seqüências supracrustais, gnaisses graníticos, granulitos e granitos intrusivos da região de Ibaré-Palma, RS: Geologia, aspectos estratigráficos e considerações geotectônicas. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 33. Anais. Rio de Janeiro, SBG, 5:2417-2425.

Tabela 1. Síntese das medidas de kap e litogeoquímica dos granitóides de Ibaré. Os dados químicos foram obtidos por ICP-MS na Lakefield Geosol Ltda.

	Monzogranito Santa Rita	*Sienogranito Jaguari*
kap média aritmética	10,15 x 10^{-3} uSI	2,27 x 10^{-3} uSI
kap desvio padrão	4,35 x 10^{-3} uSI	1,28 x 10^{-3} uSI
Fe %	2,7	1,8
Ti %	0,26	0,07
Mg %	0,62	0,05
Fe/Ti	10,38	25,71
Fe/Mg	36	4,35

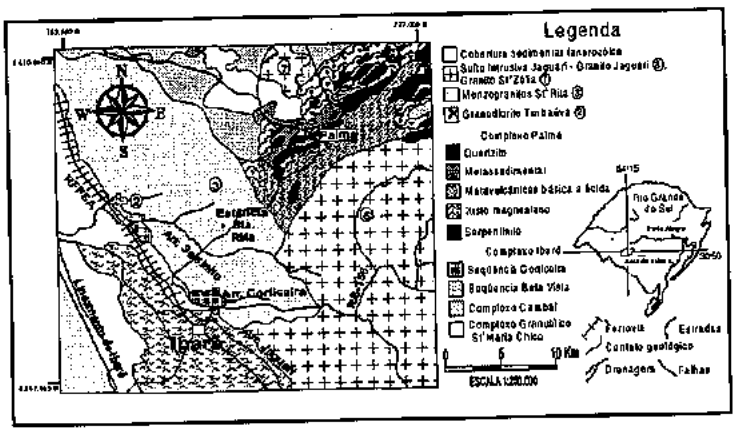


Figura 1. Mapa geológico da região de Ibaré, modificado de Naumann (1985).

GEOQUÍMICA DA ALTERAÇÃO HIDROTERMAL A SW DO COMPLEXO GRANÍTICO SÃO SEPÉ, SÃO SEPÉ (RS)

Mattos, I.C.[1]; Mexias, A.S.[2] & Formoso, M.L.L.[2]

[1]Pós-Graduação em Geociências (UFRGS); [2]Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq).

ABSTRACT

The SW portion of the São Sepé Granitic Complex (SSGC) encloses a sequence of schistic rocks from volcanic sedimentary association of Bossoroca Sequence. The texture, framework and paragenesis were changed by thermal metamorphism during the emplacement of the granite. After this event, the peripheric portion of the SSGC and its host rocks were submitted to hydrothermal alteration. A study is presented of the minerals that characterizes this hydrothermal alteration and the thermal metamorphism. The alteration in the granite occur as stockworks veins composed by quartz+white mica (phengitic) + locally auriferous pyrite and are distributed for approximately 1 km. This is the only veinning system with auriferous mineralization in the granite. The remobilization, concentration and precipitation of gold are directly related to the hydrothermal convective system in the peripheric São Sepé granite with the host rocks as potential auriferous.

INTRODUÇÃO

A intrusão do Complexo Granítico São Sepé (CGSS) (Sartori, 1978) a SW do município homônimo gerou uma auréola de metamorfismo de contato nas rochas encaixantes da porção sul. As elevadas condições de temperatura desta intrusão originaram um sistema hidrotermal envolvendo o granito e suas encaixantes. Foram determinadas as diferentes fases minerais resultantes da alteração hidrotermal, assim como os mecanismos e condições de geração de fluidos, suas relações com as transformações químicas dos minerais, estabelecendo os eventos hidrotermais formadores da mineralização de ouro.

ARCABOUÇO GEOLÓGICO

O Complexo Granítico São Sepé (CGSS) situa-se no extremo norte da porção ocidental do Escudo Sul-Riograndense, apresenta forma alongada para sudoeste da cidade de São Sepé, numa área de 50km². Possui fácies de granulação fina, tendendo a microgranitos, ocorrem geralmente junto à borda externa, no contato com as rochas do Cinturão Metavulcano-Sedimentar (Seq. Bossoroca) e das Coberturas Vulcano-Sedimentares. O CGSS é formado na porção centro-sul por um monzogranito fino, na parte centro-norte, por um granito porfirítico de composição monzonítica e, envolvendo estes, ocorre um granito equigranular com diminuição da granulação em direção às bordas, de composição subalcalina, segundo Sartori (1978) (Figura 1).

As rochas do CGSS variam de monzo a sienogranitos, com feldspato alcalino granito subordinados, possuindo teores elevados de SiO_2. São rochas metaluminosas de afinidade alcalina e apresentam maior diversidade textural que química. O granito periférico, um ortoclásio granito, difere dos corpos graníticos centrais por apresentar maior abundância de feldspatos alcalinos em relação aos plagioclásios (Gastal *et al.*,1995). As idades do sienogranito periférico alcalino de 559-542 Ma, posiciona-o entre os granitóides tardi a pós-orogênicos.

Rochas Encaixantes - a SW do CGSS - A Seqüência Bossoroca é representada por intercalações de metagrauvaques, metatufos, metassedimentos clásticos e químicos, metavulcânicas básicas e, subordinadamente, metapelitos e quartzitos. A faixa de metamorfismo de contato varia de dezenas a centenas de metros de largura, gerada pela intrusão do Complexo Granítico São Sepé. São rochas básicas, com intercalações de porções pelíticas e quartzo-feldspáticas, com suas estruturas originais preservadas.

QUÍMICA MINERAL

Rochas Cornubianíticas

O estudo da química mineral foi realizado sobre os minerais da alteração hidrotermal a partir do metamorfismo térmico. Os dados geoquímicos permitiram mostrar que a clorita associada com as rochas básicas possui teores mais elevados de Mg^{2+} e Fe^{2+}, maiores razões Mg^{2+}/Fe^{2+} e teores mais baixos de Al_{total}.

A mica branca está relacionada à fase hidrotermal devido à sua associação com os veios de quartzo. As análises revelam uma composição fengítica e formação a temperaturas mais altas. Quando locadas no diagrama triangular de Velde (1985) juntamente com as micas brancas do granito, mostram pequena dispersão, indicativa de que estejam relacionadas ao mesmo evento hidrotermal. A fengita das rochas cornubianíticas apresenta composições homogêneas, com pequenas variações representadas nas fórmulas estruturais:

$K_{0,9}\ [Al_{1,79}\ (Fe^{2+}_{0,15}\ Mg^{2+}_{0,11})]\ (Si_{3,08}\ Al_{0,92})\ O_{10}\ (OH)_2$ (substituindo feldspato)

$K_{0,78}\ [Al_{1,73}\ (Fe^{2+}_{0,17}\ Mg^{2+}_{0,16})]\ (Si_{3,28}\ Al_{0,72})\ O_{10}\ (OH)_2$ (substituindo biotita)

A cloritização das biotitas é pseudomórfica. As análises revelam, num mesmo cristal, uma transição na composição da biotita para clorita, em que se identificam biotita com teores elevados de Fe^{2+} e clorita com quantidades anômalas de K^+ e Ti^{4+}.

O epidoto ocorre como inclusão em lamelas de biotita alterada

e apresenta composição de clinozoisita, conforme Deer *et al.* (1966). O epidoto ocorre também, preenchendo microfraturas, e juntamente com a clorita, caracterizam o estágio de alteração propilítica nos cornubianitos.

Granito Periférico

Os principais minerais analisados por microssonda, associados ao evento hidrotermal no granito, foram mica branca, clorita e biotita cloritizada.

Mica Branca - A variação se reflete na forma de sua ocorrência: (1) substituindo a clorita, são enriquecidas em Mg^{2+} e Al^{3+}, algumas levemente empobrecidas em K^+; (2) as próximas ao K-feldspato, com hábito lamelar e fibro-radiado, são enriquecidas em K^+ e (3) as micas em veios de quartzo são levemente enriquecidas em Al^{3+} e K^+. Através do diagrama de classificação de Velde (1985), a mica branca quando intercrescida com clorita, apresenta-se mais rica em $R^3(Al^{3+})$ e empobrecida em R^2 (Fe^{2+} e Mg^{2+}), mas quando ocorre em veios, apresenta valores próximos ao pólo MR^3 (K^+). Dentro da série muscovita-celadonita as substituições $Si^{IV}+(R^{2+}) <=> Al^{IV}+Al^{VI}$ são chamadas de substituições fengíticas (Velde, Op. cit.). Na figura 2 estão locados os dados geoquímicos da fengita no sistema $MR^3 - 2R^3 - 3R^2$. A que coexiste com a clorita na alteração fílica, tende ao pólo da pirofilita por apresentar maior vacância interlamelar (menos K^+). A fengita associada ao K-feldspato está sobre a linha muscovita-celadonita, como mostra a figura 2.

As variações químicas são observadas pelas fórmulas estruturais médias:

$K_{0,78}\ [Al_{1,81}\ (Fe^{2+}+Mg^{2+})_{0,23}]\ (Si_{3,29}\ Al_{0,71})\ O_{10}\ (OH)_2$
(substituindo a clorita)

$K_{0,92}\ [Al_{1,79}\ (Fe^{2+}+Mg^{2+})_{0,20}]\ (Si_{3,26}\ Al_{0,74})\ O_{10}\ (OH)_2$
(substituindo o K-feldspato)

Cloritas - Utilizando a classificação proposta por Foster (1962), as cloritas, na sua grande maioria, caem no campo da chamosita. Os dados apresentam um *trend* na composição de acordo com os minerais associados (mica branca, biotita, feldspatos). Ou seja: (i) clorita intercrescida com feldspato apresenta um empobrecimento em Fe^{2+}, além de contaminação de K^+; (ii) clorita substituída por mica branca mostra menor teor de Mg^{2+} e maior de Fe^{2+}, quando comparada à (iii) clorita que substitui a biotita.

Biotitas - A composição química da biotita primária mostra uma variação entre o conteúdo de Fe^{2+} e Al^{VI} que pode indicar uma correlação de substituição entre os íons do octaedro (Al^{VI}). O teor de Ti^{4+}, relativamente elevado, indica que esta biotita tem uma origem magmática e, portanto, de alta temperatura (Bailey, 1984). A variação entre teores de Al^{VI} e $Mg/(Mg+Fe^{2+})$, mostra que a biotita do granito tende a termos aníticos.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Cornubianitos Metabásicos e Metapelíticos - As soluções que percolaram essas rochas durante o evento hidrotermal estão materializadas nos veios, estes são associados com a química dos minerais formadores das rochas: Os metapelíticos - são cortados por um grande número de veios de quartzo. A interação mineral-fluido hidrotermal gerou as seguintes reações: (i) cloritização da biotita próximo a estes veios; (ii) formação de mica branca em cristais de biotita e sobre andaluzita (iii) formação de mica branca no feldspato da matriz. Os metabásicos - veios de actinolita bem desenvolvida, são de espessura variada e cortados por veios de epidoto. A pirita é substituída pela ilmenita (FeS_2 => $FeTiO_3$). Essa transformação ocorre raramente, mas pode significar um aumento da fugacidade de oxigênio (fO_2) dos fluidos. Os processos de oxidação são muito importantes na evolução de um sistema hidrotermal, pois a elevação da fugacidade de oxigênio pode levar à precipitação do Au transportado na forma de complexos sulfetados.

Granito Periférico – O granito de borda do CGSS apresenta clorita como produto da alteração da biotita relacionada a um evento pós-magmático com elevação da temperatura após a cristalização da biotita. A diversidade de ocorrência da clorita pode explicar a relação de disponibilidade dos elementos, como teor de Mg^{2+} mais elevado na clorita associada à biotita em relação à clorita próxima à mica branca ou ao feldspato.

Nas biotitas cloritizadas, alteradas para mica branca, ocorre a cristalização de fluorita próximo à titanita, ilmenita e quartzo. A formação de minerais opacos relaciona-se ao processo de alteração da biotita para clorita e desta para mica branca, em que ocorre a expulsão do Ti^{4+} da estrutura da biotita ao alterar-se para clorita e do Fe^{2+} da estrutura da clorita, ao alterar-se para mica branca, formando titanita, ilmenita ($FeTiO_3$) e magnetita.

A maioria dos cristais de pirita apresenta fraturas, aspectos de corrosão e inclusões de mica branca no seu interior, além de veios tardios de pirita cortando cristais de pirita euédrica (Figura 3). Estas observações evidenciam um segundo estágio de percolação de fluidos após a cristalização de pirita precoce, dentro da fase de alteração fílica. As fraturas nos cristais de pirita precoce podem ter contribuído para a remobilização de Au (abrindo a estrutura dos sulfetos e reconcentrando Au), principalmente, sob condições físico-químicas favoráveis: pH ácido, fO_2 alta e temperaturas em decréscimo, em complexos sulfetados (Hemley & Hunt, 1992).

A alteração hidrotermal a SW do CGSS concentra-se, basicamente, em zonas filonianas, sendo a alteração fílica predominante e representada por veios distribuídos como *stockwork* e formados por quartzo, mica branca (fengítica) e pirita.

A ausência de CO_2 indica que os fluidos podem ter origem em níveis crustais rasos ou que tenham sofrido contaminação por águas subterrâneas, caracterizando um sistema hidrotermal convectivo. A remobilização, a concentração e a precipitação do ouro estão diretamente relacionadas ao sistema hidrotermal convectivo no granito São Sepé com as encaixantes, por estas serem potencialmente auríferas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, S.W. 1984. Micas. Reviews in Mineralogy. *Mineral. Soc. Am.*, 13, 584 p.

DEER, A.W.; HOWIE, A.W. & ZUSSMAN, J. 1966. *Minerais Constituintes das Rochas – uma Introdução*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 556p.

FOSTER, M.D. 1962. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *Geological Survey Professional Paper*, 414-A.

GASTAL, M.C.P.; NARDI, L.V.S., LAFON, J.M. 1995. Classificação dos granitóides pertencentes à Suite Intrusiva Saibro (SIS), RS. *Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*, 6; *Encontro de Geologia do Cone Sul*, 1. Porto Alegre, SBG. p. 72-76.

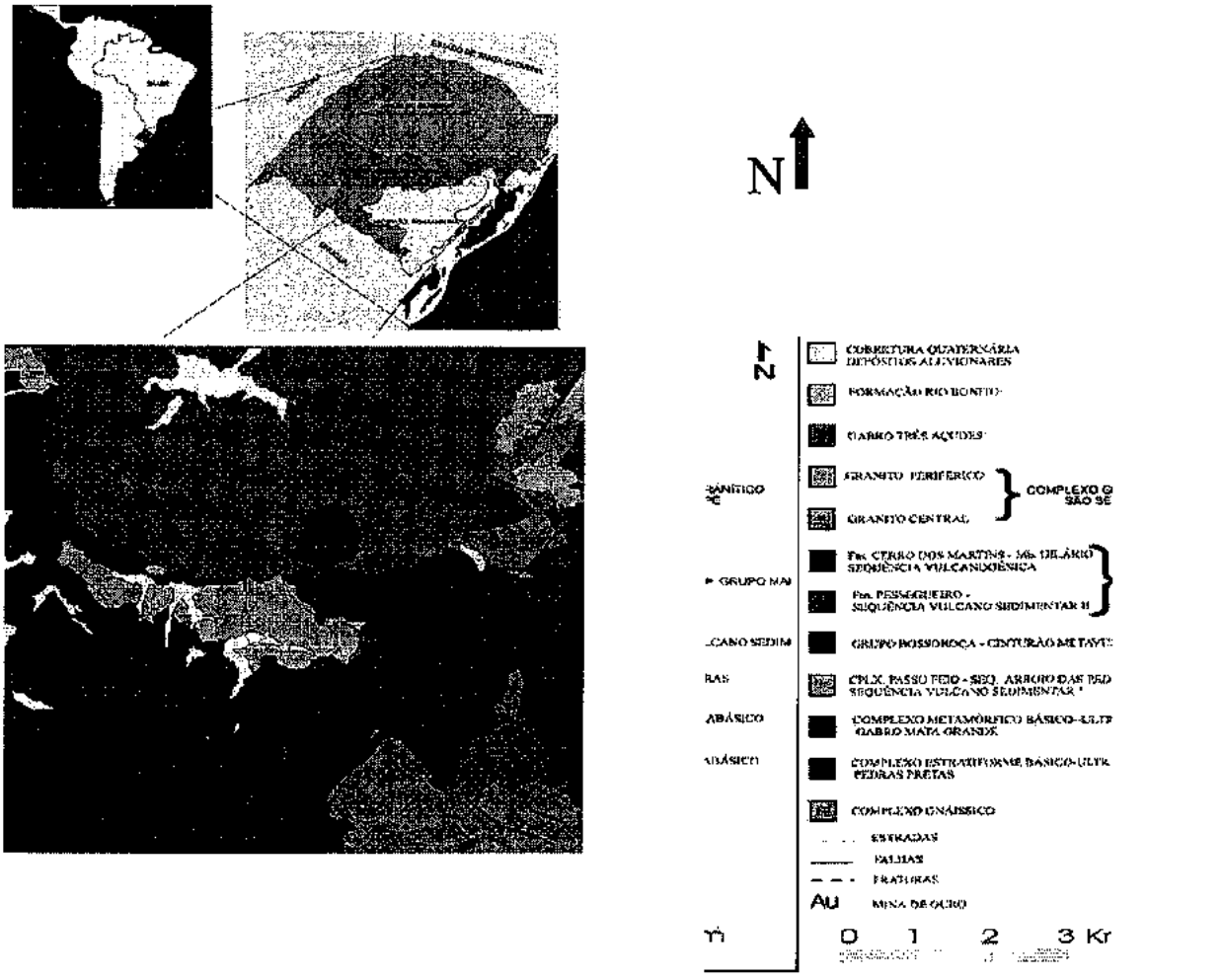
HEMLEY J.J. & HUNT, J.P. 1992. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: II Some general geologic applications. *Econ. Geol.*, 87:23-43.

MATTOS, I.C. 1997. *Estudo da Alteração Hidrotermal na Porção Sudoeste do Complexo Granítico São Sepé (São Sepé - RS)*. UFRGS, Curso de Pós-Graduação em Geociências, 158p. Dissertação de mestrado.

SARTORI, P.L.P. 1978. *Petrologia do Complexo Granítico de São Sepé, RS. Modelo Evolucional de Granitos do Sul do Brasil*. São Paulo, USP/Pós-Graduação em Geociências, 196p. Tese de doutorado.

VELDE, B. 1985. *Clay Minerals: a Physico-chemical Exploration of their Occurrence*. Amsterdam, Elsevier, 425 p.

Figura 1. Mapas de Localização e Geológico do Complexo Granítico São Sepé (CGSS).



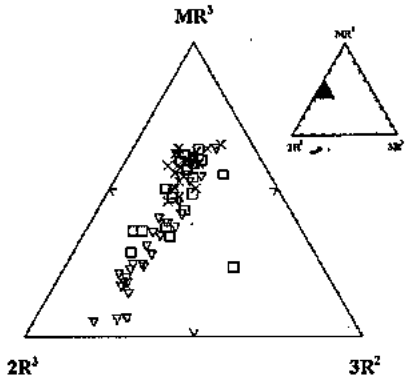


Figura 2. Diagrama Ternário de Velde (1985) para classificação das micas brancas fengíticas formadas no granito com diferentes origens: substituindo cloritas (▽), em lamelas com K-feldspato (X)e em veios ( ). Os polos correspondem a R^3 (Al^{3+} e Si^{4+}) e R^2 (Fe^{2+} e Mg^{2+}) e MR^3 (K^+). MU = Muscovita e CE = Celadonita.



Figura 3. Fotomicrografia de veio de pirita quebrando cristais de pirita cúbica anteriormente formada. PiE = Pirita Euédrica e PiV = Pirita em Veio. Luz Refletida.

CAUSA DE COR E ELEMENTOS TRAÇO NO CORÍNDON DE BARRA VELHA, SANTA CATARINA

Chodur, N.L.[1]; Svisero, D.P.[2]; Liccardo, A.[3]; Addad, J.E.[3]; Oliveira, E.F.[4]; Vlach, S.[2] & Bueno Dias, G.[3]

[1]Departamento de geologia (UFPR); [2]Departamento de Mineralogia (USP); [3]Instituto Ambien. Vila Velha-ES. liccardo@ambienteimagem.com.br; [4]CDTN. Belo Horizonte-MG

ABSTRACT

Corundum deposits (ruby and sapphire types) occurs distributed near Barra Velha, northeastern portion of Santa Catarina State, in colluvial-alluvial sediments. The crystals are totally free of rock-matrix and its genesis is not completely clear. Several signs point to a paragenetic relationship with granulitic rocks present in the region. Chemical analysis had been proceeded in samples from these deposits by electron microprobe, INAA and ICP, resulting in Cr and Fe presences as main causes of color. The positive relationship between Cr and Ga indicates a metamorphic genesis to this mineral. Others elements detected were Ti, V, Mn, Na and La in very low proportions. In function of Fe contents, a specific heat treatment can results in enhancement of this gemstones, modifying the colors by reduction of brown tonalities.

INTRODUÇÃO

Depósitos de coríndon, nas variedades rubi e safira, ocorrem distribuídos nas proximidades da cidade de Barra Velha, região nordeste do Estado de Santa Catarina. O coríndon é encontrado em depósitos sedimentares inconsolidados localizados ao longo da bacia de drenagem do rio Itapocu, tendo sido detectadas ocorrências também na porção norte da bacia de drenagem do rio Itajaí Açu, a aproximadamente 40km a sul da cidade de Barra Velha. Ao todo, os depósitos e suas ocorrências menores cobrem uma área de aproximadamente 800km², possivelmente a maior extensão de ocorrência de coríndon no Brasil.

Análises químicas foram realizadas para caracterização desse material e para associação com possíveis mecanismos de causa de cor. Relações entre alguns elementos-traço apontam indícios sobre o modelo genético do coríndon, o que assume importância especial em depósitos secundários como esses, sem a presença da rocha que originou o mineral.

A geologia regional é representada pelo Complexo Granulítico de Santa Catarina, caracterizado por um contexto essencialmente metamórfico de alto grau, onde estão presentes gnaisses granulíticos, rochas ultramáficas, quartzitos fuchsíticos e formações ferríferas bandadas (Chodur, 1997). O coríndon ocorre em depósitos colúvio-aluvionares quaternários, concentrados nos flancos dos morros locais (rampas coluviais), distribuídos também nas planícies regionais. Os cascalhos são constituídos principalmente por seixos e calhaus de quartzo leitoso, quartzito e fragmentos líticos quartzo-feldspáticos, distribuídos em uma matriz areno-argilosa de coloração cinza. Esses fragmentos apresentam-se angulosos, sugerindo condições de sedimentação via fluxos gravitacionais de encosta, com transporte pequeno a ausente. Os minerais pesados associados são representados principalmente pelas fases magnetita, ilmenita, hematita, rutilo, zircão, monazita, hiperstênio, hornblenda e epidoto, cuja origem está relacionada aos litotipos que ocorrem na região.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de coloração rosa e vermelho, provenientes das margens do rio Itapocu, em Barra Velha, foram submetidas a análises por microssonda eletrônica (USP), ICP(Geosol) e ativação neutrônica (CDTN) para um estudo dos principais elementos menores e traço. Os resultados obtidos em microssonda mostram a presença marcante de Cr e Fe (ver Tabela 1). A ativação por nêutrons (INAA) foi utilizada para a quantificação precisa dos elementos-traço presentes e o ICP foi complementar para os elementos V, Mn e Ti, sendo os resultados mostrados na tabela 2.

RESULTADOS

O coríndon ocorre na forma de cristais euédricos, subédricos e de fragmentos irregulares, principalmente na cor vermelha (rubi), e em menor freqüência nas cores branca, rósea, cinza e preta (safiras). Apresenta hábito em barrilete característico, transparência limitada e dimensões que vão desde alguns milímetros até exemplares com 10cm de comprimento. Os cristais exibem partição romboédrica pronunciada em função da ocorrência de diásporo nos planos de geminação polissintética.

Apesar de o coríndon não ter sido encontrado ainda em sua rocha matriz, as evidências de campo e os dados obtidos em laboratório apontaram uma derivação a partir dos terrenos granulíticos subjacentes aos depósitos (Chodur, 1997). Os levantamentos realizados mostraram que os gnaisses granulíticos contendo intercalações de rochas ultramáficas e quartzitos, constituem os litotipos predominantes na região. A ausência de arredondamento exibida pelo coríndon e demais constituintes dos cascalhos indica que os depósitos originaram-se a partir dos granulitos. Os minerais pesados, representados por fases compatíveis com os granulitos reforçam essa hipótese. As inclusões sólidas identificadas no interior dos cristais de coríndon, são representadas por minerais compatíveis com o metamorfismo de sedimentos pelíticos antigos submetidos a metamorfismo de grau médio a alto. As inclusões fluidas, essencialmente carbônicas, são também compatíveis com ambiente anidro, necessário para a geração das rochas granulíticas regionais (Chodur, 1997). As características exibidas pelas inclusões fluidas observadas no coríndon de Barra Velha, são similares àquelas reportadas para os depósitos do Sri Lanka (Dahanayake *et al.*, 1980), onde o coríndon é derivado de granulitos regionais.

Estudos realizados em várias regiões produtoras de rubi e safiras no mundo (Schwarz & Stern, 2000; Sutherland & Schwartz, 2001) sugerem que a composição química do mineral, principalmente no que se refere aos elementos-traço, pode apontar fortes indicativos sobre o tipo de gênese do coríndon nessas regiões. Relações de Cr/Ga positivas apontam normalmente um modelo genético metamórfico e relações negativas, em geral indicam uma origem a partir de rochas ígneas ou por processos de escarnitização. Análises químicas foram realizadas no material proveniente de Barra Velha, resultando na discussão sobre sua origem.

Do ponto de vista químico, o coríndon é constituído essencialmente de Al_2O_3 (96 a 99% em peso) contendo "impurezas" de Cr, Fe e outros elementos em proporções menores. O Cr é o principal elemento cromóforo em amostras vermelhas ou róseas, enquanto o Fe influi nas colorações escuras e saturação das cores.

CONCLUSÕES

As análises por microssonda mostraram a influência quantitativa do Cr como causa primária da coloração vermelha no coríndon de Barra Velha. A variação de Cr_2O_5 encontrada foi de 0,13 a 0,43% em amostras rosadas e de 0,29 a 0,83%. Essa técnica, entretanto, não apresenta sensibilidade suficiente para a detecção de elementos em teores abaixo de 100ppm.

Os resultados em ativação neutrônica e ICP mostraram a presença de Na, La, V, Mn e Ti nessas amostras em teores muito baixos. A presença de teores elevados de Fe (2036 a 4239ppm), maiores que os de Cr (307 a 3456ppm) nas amostras analisadas possivelmente cause as tonalidades castanhas desse material. Em função desses teores de Fe, um tratamento térmico específico, modificando a valência desse elemento, pode resultar em modificação da coloração dessas gemas, por eliminação dos tons castanhos (Themelis, 1992).

A relação positiva entre os teores de Cr e Ga corrobora outros estudos laboratoriais sobre a origem metamórfica desse coríndon, conforme postulado para outras ocorrências (Schwarz *et al.*, 1996; Schwarz & Stern, 2000; Sutherland & Schwartz, 2001). Essa relação é importante em casos de jazimentos secundários de coríndon, onde a gênese do mineral não é totalmente esclarecida, como é o caso de Barra Velha.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FAPEMIG por parte do suporte financeiro dessa pesquisa e aos laboratórios de Microssonda Eletrônica da USP e Ativação Neutrônica do CDTN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHODUR, N.L. 1997. *Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina.* São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 210p. Tese de doutorado.

DAHANAYAKE, K.; LIYANAGE, A.N.; RANASINGHE, A.P. 1980. Genesis of sedimentary gem deposits in Sri Lanka. *Sediment. Geol.*, 25: 105-115.

SCHWARZ, D ; PETSCH, E.J. & KANIS, J. 1996. Sapphires from Andranondambo Region, Madagascar. *Gems&Gemmology*, 32: 80-99.

SCHWARZ, D. & STERN, W.B. 2000. Chemical Fingerprinting as a tool for the Characterisation of Gem Corundums from different genetic environments. *International Geological Congress*, 31. Rio de Janeiro. CD-Rom.

SUTHERLAND, F.L. & SCHWARTZ, D. 2001. Origin of gem corundums from basaltic fields. *Austral. Gemmol.*,.21(1):30-33

THEMELIS, T. 1992. *The heat treatment of ruby and sapphire*. 1.ed. USA, Gemlab Inc., 236p.

Tabela 1. Resultados obtidos em microssonda eletrônica para os principais elementos químicos em coríndon de Barra Velha de cor rosa a vermelho. (% em peso).

	Cr_2O_3	V_2O_5	Fe_2O_3	TiO_2	Ga_2O_3
BAV-Rosa	0,13-0,43	0,01	0,12-0,68	0,00-0,08	0,01
BAV-Vermelha	0,29-0,83	0,01	0,12-0,35	0,01-0,43	0,01-0,02

Tabela 2. Resultados obtidos em INAA e ICP (*) para elementos menores e traços em coríndon de Barra Velha de cor rosa a vermelho (em ppm).

Elemento Incerteza (%)	Cr (2)	Fe (5)	Ga (2)	Na (3)	La (4)	*V	*Mn	*Ti
BAV-1 (rosa)	941	4239	89	85	4	35	30	30
BAV-2 (rosa)	515	2036	103	80	2	39	35	35
BAV-3 (verm)	3456	3581	70	124	3	-	-	-
BAV-4 (rosa)	835	4060	95	96	2	-	-	-
BAV-5 (rosa)	307	3875	87	88	3	-	-	-

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS DIQUES BÁSICOS MESOZÓICOS DE NATUREZA TOLEÍTICA DA COSTA SUDESTE DO BRASIL

Marques, L.S.[1]; Piccirillo, E.M.[2]; Bellieni, G.[3]; Figueiredo, A.M.G.[4] & De Min, A.[2]

[1]Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (USP). São Paulo-SP. leila@iag.usp.br; [2]Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Trieste. Trieste – Itália; [3]Dipartimento di Mineralogia e Petrologia, Università di Padova. Padova, Itália; [4]Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP). São Paulo-SP

ABSTRACT

A detailed geochemical characterization of mesozoic tholeiitic dykes located in the coastal area of São Paulo and Rio de Janeiro States is presented. The dykes are mainly represented by high-titanium (ATi; TiO_2 > 3%) basic rocks, also enriched in incompatible elements. Scarce basaltic dykes with low contents of titanium (BTi; TiO_2 < 2%), which are very similar to the low-Ti flows from Southern Paraná Magmatic Province, were found in a restricted area. The ATi dykes may be divided in three groups according to their geochemical features; two of them are similar to the high-Ti flows from Northern and Southern Paraná Magmatic Province, respectively. The dykes belonging to the third group present geochemical signatures (Sr > 550 ppm; Ti/Y < 500) not encountered in Paraná flows and their distinct composition can be the result of crustal contamination processes, which significantly modified the characteristics of high-Ti magmas similar to those from Southern Paraná flows. The slight alkaline tendency also observed in those dykes (lati-andesites) may be due to a lower degree of mantle partial melting.

INTRODUÇÃO

O enxame de diques Santos - Rio de Janeiro localiza-se na costa dos Estados de São Paulo e Rio de Janeiro, estendendo-se até o vale do Paraíba. Os diques são verticais a subverticais e suas espessuras variam de poucos a até várias dezenas de metros. A direção predominante é N40 - 50°E, que coincide com aquela das estruturas do embasamento pré-cambriano (Almeida, 1986).

As informações disponíveis indicam que os diques são em sua grande maioria de composição básica e natureza toleítica (Comin-Chiaramonti et al., 1983; Garda, 1995; Marques, 2001). Os estudos revelaram também que estes litotipos são caracterizados por altos teores de TiO_2, geralmente superiores a 3%. Diques mais diferenciados (SiO_2 entre 58 e 68%) foram identificados em uma área restrita do litoral norte de São Paulo (Bellieni *et al.*, 1990).

Datações ^{40}Ar-^{39}Ar indicam que esse magmatismo intrusivo ocorreu predominantemente entre 133 e 130 Ma (Turner *et al.*, 1994; Deckart *et al.*, 1998). Algumas idades ^{40}Ar-^{39}Ar e K-Ar, recentemente obtidas, evidenciaram que parte dos diques é bem mais antiga, sendo registradas idades entre 148 e 192 Ma (Guedes *et al.*, 2002), indicando que o magmatismo mesozóico na região iniciou no Jurássico.

os Diques toleíticos do Enxame santos - rio de janeiro

Uma extensa amostragem foi efetuada desde as proximidades do município de São Sebastião (litoral de São Paulo) até o município de São Sebastião do Paraíba, situado no vale do Paraíba (Rio de Janeiro). Nesses trabalhos, cerca de 60 amostras de diques básicos de natureza toleítica foram coletadas.

Os diques encontram-se em sua grande maioria orientados na direção N50 -65°E, sendo raramente registradas direções EW e NS-NW. Suas espessuras variam de 0,3 a 100 metros, sendo as mais comuns aquelas inferiores a 50 metros (85% dos diques investigados). As texturas são variadas, com predominância das afaníticas a faneríticas finas e médias, por vezes levemente porfiríticas. A mineralogia é dominada por plagioclásios (andesina-labradorita), clinopiroxênios (augita e subordinada pigeonita) e opacos (ilmenita e titano-magnetita), que ocorrem tanto como fenocristais e/ou microfenocristais, como também na matriz.

Métodos Analíticos Empregados

A técnica de fluorescência de raios X foi empregada na determinação das concentrações de elementos maiores, menores e alguns traços (Cr, Ni, Ba, Rb, Sr, La, Ce, Nd, Zr, Y e Nb). Estas análises foram realizadas no Dipartimento di Scienza della Terra da Universidade de Trieste (Itália), utilizando um espectrômetro Philips PW 1404. A precisão relativa dos dados obtidos varia entre 2 e 5%, para os elementos maiores, sendo inferior a 10% na determinação dos traços.

A técnica de ativação, com nêutrons térmicos e epitérmicos, foi empregada para a determinação de terras raras e dos elementos traços U, Th, Ta, Hf, Cs, Co e Sc. As irradiações e medidas da atividade gama induzida foram efetuadas no IPEN (CNEN/SP). As contagens da radiação gama foram realizadas em detetores de Ge hiper-puro, seguindo os procedimentos analíticos descritos em Figueiredo e Marques (1989). Medidas de 10 alíquotas do padrão BCR-1 (USGS) indicaram que os valores de precisão são inferiores 10%, enquanto os de exatidão variaram entre 0,6 e 8%.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Conforme a nomenclatura química proposta por De La Roche *et al.* (1980), os diques analisados são representados por andesi-basaltos toleíticos e lati-andesitos, ocorrendo, de modo muito subordinado, andesitos toleíticos e latitos. Portanto, na região investigada, o conjunto é fortemente dominado por rochas toleíticas.

As análises químicas realizadas mostram que a grande maioria dos diques possui conteúdo de TiO_2 acima de 3%, correspondendo a aproximadamente 85% dos litotipos investigados. Foram raramente encontrados diques com TiO_2 entre 2 e 3%. Somente em uma área relativamente restrita, nas proximidades de São Sebastião do Paraíba (RJ), foram encontrados diques toleíticos com TiO_2 inferior a 2%, perfazendo aproximadamente 10% dos diques amostrados.

Os diques toleíticos com baixo titânio

Os diques com baixo titânio (BTi; TiO_2 < 2%) apresentam conteúdo de MgO no intervalo entre 5,6 e 3,2%, sendo que a diminuição dos teores deste elemento é acompanhada de um aumento progressivo em SiO_2, K_2O e P_2O_5, e diminuição em CaO. Para TiO_2 e FeO_t ocorrem aumentos na concentração, até valores de MgO em torno de 4%, havendo uma diminuição para os litotipos mais evoluídos. As concentrações de Na_2O são aproximadamente constantes. Os elementos traços incompatíveis apresentam enriquecimento variável à medida que a concentração de MgO diminui. Os padrões de abundância dos elementos terras raras (ETR), normalizados em relação aos condritos, mostram um enriquecimento significativo de ETR leves em relação aos pesados (La/Yb_n= 4,1 - 4,6), além de leves anomalias negativas de európio (Eu/Eu*: 0,88 - 0,93). Ocorre um enriquecimento de todo o grupo, especialmente de ETR leves, com a diminuição de MgO.

O comportamento geoquímico de elementos maiores, menores e traços indica que a cristalização fracionada deve ter sido um processo importante na diferenciação dos magmas, sendo basicamente controlada pelo fracionamento de clinopiroxênios, plagioclásio e subordinadamente de opacos.

A similaridade geoquímica com os derrames com baixo titânio da região sul (BTi-S) da Província Magmática do Paraná, que sofreram significativos processos de contaminação crustal, sugere a ocorrência deste mesmo tipo de processo na gênese desses diques. As características geoquímicas indicam que os magmas que originaram estes diques foram gerados em fonte semelhante à que originou os derrames BTi-S da província (Piccirillo & Melfi, 1988; Marques *et al.*, 1989; Peate, 1992) e também aos basaltos da Bacia de Campos (Misuzaki *et al.*, 1992).

Os diques toleíticos com alto titânio

Os diques básicos com alto titânio (ATi; TiO_2 > 3%) apresentam uma variação ampla em termos de evolução (MgO entre 6 e 2%), ocorrendo uma quantidade significativa de diques com MgO < 3%. De modo geral, com o aumento do grau de evolução, há um aumento nas concentrações de SiO_2, Na_2O, K_2O e P_2O_5, e uma diminuição de CaO, TiO_2 e FeO_t, as quais são compatíveis com processos de evolução por cristalização fracionada de piroxênios, plagioclásios e opacos.

Uma parte significativa dos diques investigados (cerca de 42%) possui características semelhantes aos derrames com alto titânio que ocorrem na região norte (ATi-N) da província, enquanto cerca de 15% são geoquimicamente semelhantes aos derrames com alto TiO_2 que ocorrem na parte sul (ATi-S).

Os padrões de abundância de ETR apresentam fracionamento moderado a forte de ETR leves, com razões $(La/Yb)_n$ que variam de 5,5 a 11,9 e leves anomalias (positivas e negativas) de európio, os quais também podem ser divididos dois conjuntos, um semelhante aos dos derrames ATi-N e o outro similar aos dos ATi-S.

Entretanto, cerca de 28% dos diques analisados, representados quase que exclusivamente por lati-andesitos, possuem características geoquímicas diferentes (e.g. Sr > 550 ppm, Ti/Y < 500, conteúdos mais altos de SiO_2, K_2O e P_2O_5, e teores mais baixos de FeO_t e CaO) daquelas dos demais diques e também das observadas nos derrames ATi da Província Magmática do Paraná. Embora exista uma certa semelhança geoquímica com os derrames ATi-S, estes diques destacam-se por possuir concentrações mais elevadas de elementos incompatíveis, como Th (5,3 ±0 ,2 ppm), U (1,3 ± 0,1 ppm), Ta (1,3 ± 0,1 ppm) e La (56 ± 8 ppm), e apresentar anomalias fortemente negativas de Nb, em padrões de elementos incompatíveis normalizados em relação ao manto primordial (La/Nb_{PM} ~ 2.0).

As concentrações relativamente elevadas de elementos abundantes na crosta continental nos diques ATi indicam que os magmas podem ter sido afetados por diferentes graus de contaminação crustal. Entretanto, este processo parece ter sido muito mais significativo no grupo de diques que possui características geoquímicas nitidamente distintas daquelas dos derrames com alto titânio da Província Magmática do Paraná, para o mesmo grau de evolução (MgO > 4%). Neste caso, estas rochas intrusivas poderiam representar uma variedade "contaminada" dos magmas ATi-S. A leve tendência alcalina deste grupo (lati-andesitos) pode também ser resultante de fusão parcial de menor grau, envolvendo uma fonte mantélica similar à que originou os magmas ATi-S, ou ainda, de fontes levemente distintas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio financeiro das agências brasileiras FAPESP, PADCT-FINEP e CNPq, e italianas MURST e CNR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M. 1986. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós–paleozóico no Brasil. *Rev. Bras. Geoc.*,16(4): 325-349.

BELLIENI, G.; MONTES-LAUAR, C.R.; DE MIN, A.; PICCIRILLO, E.M.; CAVAZINNI, G.; MELFI, A.J. & PACCA, I.G. 1990. Early and Late Cretaceous magmatism from São Sebastião island (SE-Brazil). *Geochem. petrology. Geochim.* Brasil., 4(1): 59-83.

COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B.; PICCIRILLO, E.M. & RIVALENTI, G. 1983. High TiO_2 dikes in the coastline of São Paulo and Rio de Janeiro States. Neues Jahrb. *Mineral. Abh.*,146(2):133-150.

DECKART, K.; FÉRAUD, G.; MARQUES, L.S. & BERTRAND, H. 1998. New time constraints on dyke swarms related to the Paraná-Etendeka magmatic province, and subsequent South Atlantic opening, southeastern Brazil. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 80:67-83.

DE LA ROCHE, H; LETERRIER, P.; GRANDCLAUDE, P. & MARCHAL, M. 1980. A classification of volcanic and plutonic using R_1–R_2 diagram and major element analysis. Its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol.*, 29:183-210.

FIGUEIREDO, A.M.G. & MARQUES, L.S. 1989. Determination of rare earths and other trace elements in the Brazilian geological standards BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis. *Geochim. Brasil.*, 3: 1-8.

Garda, G.M. 1995. *Os diques básicos e ultrabásicos da região costeira entre as cidades de São Sebastião e Ubatuba, Estado de São Paulo*. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 306p. Tese de doutoramento.

GUEDES, E.; HEILBRON, M.; ALMEIDA, J.C.H.; TEIXEIRA, W.; VASCONCELOS, P.& VALERIANO, C. 2001. Os diferentes episódios magmáticos ocorridos na região sudeste do Brasil: novos dados geocronológicos. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41:1-381.

MARQUES, L.S. 2001. *Geoquímica dos diques toleíticos da costa sul-sudeste do Brasil: contribuição ao conhecimento da Província Magmática do Paraná*. São Paulo, USP/Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosférica, 86p. Tese de livre docência.

MARQUES, L.S.; PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A.J.; COMIN-CHIARAMONTI, P. & BELLIENI, G. 1989. Distribuição de terras raras e outros elementos traços em basaltos da Bacia do Paraná (Brasil Meridional). *Geochim. Brasil.*, 3:33-50.

MIZUSAKI, A.M.P.; PETRINI, R.; BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; DIAS, J.; DE MIN, A. & PICCIRILLO, E.M. 1992. Basalt magmatism along the passive continental margin of SE Brazil (Campos Basin). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111:143-160.

PEATE, D.W.; HAWKESWORTH, C.J. & MANTOVANI, M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas, South America. *Bull. Volcanol.* 55: 119-139.

PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A.J. 1988. *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects.* IAG - USP, 600p.

TURNER, S.; REGELOUS, M.; KELLEY, S.; HAWKESWORTH, C. & MANTOVANI, M. 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar-^{39}Ar geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121:333-348.

GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS BANDADAS NA REGIÃO DE ITAÚ DE MINAS, SUDOESTE DE MINAS GERAIS

Fernandes, N.H.[1]; Carvalho, S.G.[2]; Veríssimo, C.U.V.[3] & Parente, C.V.[4]

[1,3,4]Departamento de Geologia (UFC). Fortaleza-CE. nedsonhf@bol.com.br; [2]Departamento de Petrologia e Metalogenia (UNESP). Rio Claro-SP. carvalho@rc.unesp.br

ABSTRACT

The banded iron-formations in the facies oxide in the area of Itaú de Minas (MG), occur in a supracrustal alóctone sequence denominated Araxá Group intimately associated to the biotite schist, metalimestone and phosphorite layers. The medium concentrations of the trace-elements such as Y, Zr, Sc, Sr, Zn, Cu, Cr and Co are below the average of the oceanic crust. On the other hand, the values for Ba, Nb, Rb and Hf are above crustal average while the concentration of Ni is the same as the oceanic crust. The geochemical standard of ETR when normalized by NASC is characterized superficially by anomaly positive of Eu and negative of Ce and with Eu_n/Eu^* corresponding between 0.95 and 2.69. The medium geochemical standard of the trace-elements and the rare-earths seemed to be similar of the neoproterozoics glaciogenics iron-formations like Raptan's Types in Canada, inclunding nodular, hematitic sandstone, banded, hematita chert and pisolitic chert. This similarity is evidenced in the positive anomaly of Eu and negative of Ce. The intimated association with the metaphosphorite can test as well a glacial origin formation, once the phosphorite or phosphatic rocks are typically formed and associated to cold weather.

INTRODUÇÃO

As formações ferríferas bandadas da fácies óxido presentes na região de Itaú de Minas ocorrem intimamente intercaladas em uma seqüência alóctone de micaxistos, metacalcários e metafosforitos pertencentes ao Grupo Araxá de idade neoproterozóica. O Grupo Araxá na região cavalga as rochas do embasamento cristalino (Complexo Campos Gerais/ Barbacena) e está sotoposto às rochas autóctones do Grupo Bambuí.

As formações ferríferas da fácies óxido foi subdividida em dois tipos texturais principais (bandados e maciços). Petrograficamente os termos bandados são representados por hematita + especularita ± magnetita; hematita bandada; hematita + goethita + especularita ± magnetita; hematita + especularita + goethita e hematita + goethita bandada, enquanto que, os maciços são representados por especularita + hematita ± magnetita; hematita + goethita e hematita + especularita. O objetivo deste trabalho é a caracterização geoquímica dosados para elementos-traço incluindo Ba, Nb, Rb, Y, Zr, V, Sc, Sr, Hf, Ta, Zn, Cu, Cr, Ni e Co e terras raras incluindo La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu das formações ferríferas bandadas do Grupo Araxá.

ASPECTOS DA GEOLOGIA DA REGIÃO DE ITAÚ DE MINAS

O Grupo Araxá está inserido na Província Estrutural Tocantins de Almeida *et al.* (1981), limitada a noroeste e a leste pela Província São Francisco e a sul pela Província Mantiqueira. Representa uma seqüência metavulcano-sedimentar de natureza alóctone na porção sul do Cinturão Dobrado Brasília (CDB) cavalgando as rochas do embasamento cristalino e sotoposto ao conjunto autóctone do Grupo Bambuí na região de Itaú de Minas, Passos e Fortaleza de Minas.

De uma maneira geral o Grupo Araxá reúne essencialmente micaxistos, quartzitos micáceos, metagrauvacas, paragnaisses de composições variadas com biotita e hornblenda na base dos xistos, e subordinadamente metacalcários calcíticos e/ou dolomíticos, formações ferríferas bandadas, rochas cálcio-silicáticas, anfibolitos e metaultramafitos (Dardenne, 2000). Na porção sul da CDB, o Grupo Araxá sofreu metamorfismo da fácies xisto verde e anfibolito, com distribuição invertida das isógradas, e, em conjunto, foram deslocadas por uma zona de empurrão sobre os complexos gnáissicos-migmatíticos (Zanardo 1992; Morales *et al.* 1996a; Zanardo *et al.* 1996a).

GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS

Elementos-Traço

Os dados químicos para os elementos-traço nas formações ferríferas bandadas de Itaú de Minas mostraram uma concentração média muito baixa, similar à grande maioria das formações ferríferas bandadas arqueanas e proterozóicas do mundo (Eichler, 1976; Maynard, 1983). As concentrações médias dos elementos-traço foram normalizadas pela crosta oceânica de Taylor & McLenann (1985) (Figura 1). As concentrações de Y, Zr, V, Sc, Sr, Zn, Cu, Cr e Co estão abaixo da média da crosta oceânica. Por outro lado, os valores para o Ba, Nb, Rb e Hf estão acima da média crustal, enquanto que o valor do Ni é igual ao da crosta oceânica (Figura 1).

Quando os valores dos elementos-traço são comparados com outras formações ferríferas do mundo, observa-se uma forte afinidade entre as formações ferríferas de Itaú de Minas com às do Tipo Rapitan (bandada, nodular e arenito hematítico) de Klein & Beukes (1993). As de Itaú de Minas e as do Tipo Rapitan (nodular e arenito hematítico) apresentam-se

enriquecidas em Ba, Nb e Rb enquanto que a Rapitan bandada possui valor igual a da crosta oceânica. O Y, Zr, Sc, Sr, Zn, Cr e Co são empobrecidos nas de Itaú de Minas e nas do Tipo Rapitan (bandada, nodular e arenito hematítico). O Cu para o tipo Rapitan (nodular e arenito hematítico) é igual ao da crosta oceânica, enquanto que, Itaú de Minas e Rapitan bandada está empobrecida. Outra diferença significativa é em relação ao Ni igual ao da crosta oceânica para Itaú de Minas e empobrecido nas bandada, nodular e arenito hematítico. O Hf está acima e abaixo da média crustal respectivamente em Itaú de Minas e no Tipo Rapitan (arenito hematítico - Figura 1).

Elementos Terras Raras

As formações ferríferas pré-cambrianas (arqueanas e proterozóicas) de um modo geral apresentam anomalias positivas de Eu e negativas de Ce, além de significativo empobrecimento dos elementos terras raras leves (ETRL) e enriquecimento dos elementos terras raras pesados (ETRP) quando normalizados pelo NASC (Composição do Folhelho Norte-Americano) de Gromet *et al.* (1984). O enriquecimento do Eu é geralmente interpretado como decorrência da contribuição de soluções hidrotermais na água do mar durante a precipitação dos sedimentos ferríferos, conduzindo os pesquisadores a consubstanciar um modelo no qual o ferro e os ETR são provenientes, na maior parte, de sistemas hidrotermais submarinos (Graf, 1978; Fryer, 1983; Fryer *et al.*, 1979; Klein & Beukes, 1992).

As concentrações dos ETR nas formações ferríferas bandadas de Itaú de Minas são mais elevadas (entre 5,58 e 125,76 ppm) se comparadas com a maioria das outras formações ferríferas pré-cambrianas. O padrão geoquímico médio dos ETR nas de Itaú de Minas apresentam anomalias positiva de Eu e negativa de Ce e com Eu_n/Eu^* compreendido entre 0,95 e 2,69 (Figura 2). Um decréscimo contínuo na magnitude da anomalia do Eu nas formações ferríferas bandadas são devidas as suas idades, sendo maiores nas mais antigas e menores nas mais jovens, desaparecendo completamente na formação ferrífera nodular do Tipo Rapitan de idade neoproterozóica (Klein & Beukes, 1993).

A baixa amplitude da anomalia de Eu nas formações ferríferas estudadas são similares as do Tipo Rapitan (Figuras 2 e 3). Outra constatação que permite a correlação entre os dois tipos de formações ferríferas é a idade de 639 ± 11 Ma encontrados para as rochas do Grupo Araxá por Piuzana *et al.* (2003). Além disso a associação das formações ferríferas em Itaú de Minas com camadas de metafosforitos pode levar também a essa interpretação, já que, os fosfatos são formados em águas de climas frios, possivelmente associados a glaciações.

CONCLUSÕES

As concentrações de Y, Zr, Sc, Sr, Zn, Cu, Cr, e Co estão abaixo da média da crosta oceânica. Por outro lado, os valores para o Ba, Nb, Rb e Hf estão acima da média crustal, enquanto que o valor do Ni é igual. O padrão geoquímico dos ETR é caracterizado por anomalias superficial positiva de Eu e negativa de Ce. Quando comparadas a outras formações ferríferas mundiais, as de Itaú de Minas, parece correlacionar-se às formações ferríferas glaciogênicas neoproterozóicas do Tipo Rapitan do Canadá.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M.; BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R.A. 1981. Brasilian structural province: an introduction. *Earth. Sci. Rev.*, (17):1-29.

DARDENNE, M.A. 2000. The Brasilia Fold Belt. In: U. G. Cordani; E. J. Milani; A. Thomaz Filho; D. A. Campos (Ed.). *International Geology Congress*, 31: 231-263.

EICHLER, J. 1976. Origin of the Precambrian banded iron-formations, In: WOLF, K.H. (ed.). *Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits*. Ed. Elsevier, p. 157-201.

FRYER, B.J. 1983. Rare earth elements in iron-formations. In: TRENDALL, A.F. & MORRIS, R.C. (ed.). *Iron-Formations: Facts and problems*. Ed. Elsevier, p.345-359.

FRYER, B.J.; FYFE, W.S. & KERRICH, R. 1979. Archaean volcanogenic oceans. *Chem. Geol.*, (24):25-33.

GRAF, J.L. jr. 1978. Rare earth elements, iron-formations and sea water. Geochim. *Cosmochim. Acta*. (42):1845-1850.

GROMET, L.P.; DYMEK, R.F.; HASKIN, L.A.; KOROTEV, R.L. 1984. The North American Shale Composite: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (47):925-939.

KLEIN, C. & BEUKES, N.J. 1993. Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan iron-formation in Canada. *Econ. Geol.*, (88):542-565.

KLEIN, C. & BEUKES, N.J. 1992. Proterozoic iron-formations. In: KONDIE, K.C. (ed.). *Proterozoic Crustal Evolution*. Elsevier Science Publishers, p.383-418.

MAYNARD, J.B. 1983. *Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits*. New York, Springer-Verlag, 305 p.

MORALES, N.; HASUI, H. & ZANARDO, A. 1996a. Evolução tectônica do Grupo Araxá nas Serras do Chapadão e da Fortaleza, sudoeste do estado de Minas Gerais. *Geociências*, Rio Claro, (15):41-66.

PIUZANA, D.; PIMENTEL, M.M.; FUCK, R.A. & ARMSTRONG, R. 2003. Shrimp U-Pb and Sm-Nd data for the Araxa Group and associated magmatic rocks: constraints for the age of sedimentation and geodynamic context of the southern Brasilia Belt, central Brazil. *Prec. Res.*, (125):139-160.

TAYLOR, S.R; McLENNAM, S.M. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, p.312.

ZANARDO, A. 1992. *Análise petrográfica, estratigráfica e microestrutural da região de Guaxupé - Passos - Delfinópolis (MG)*. Rio Claro, IGCE/UNESP, p. 288. Tese de doutorado.

ZANARDO, A.; DEL LAMA, E.A.; MORALES, N.; OLIVEIRA, M.A.F. 1996a. Geologia da porção limítrofe entre os blocos São Paulo e Brasília. *Geociências*, Rio Claro, (15):143-168.

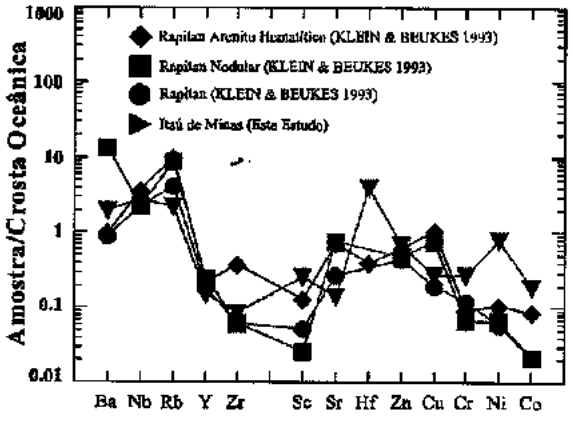


Figura 01: Padrão geoquímico dos elementos-traço para as formações ferríferas bandadas da região de Itaú de Minas (MG) e do Tipo Rapitan do Canadá

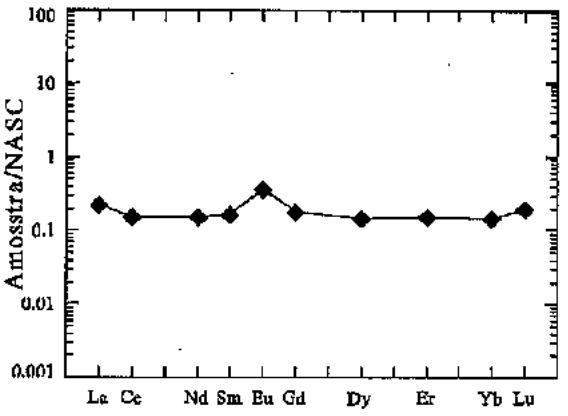


Figura 02: Padrão geoquímico médio dos elementos terras raras para as formações furríferas bandadas na região de Itaú de Minas (MG)

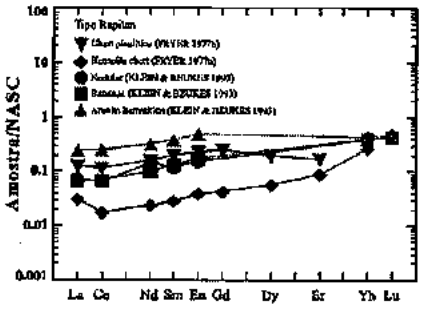


Figura 03: Padrão geoquímico médio dos elementos terras raras para as formações furríferas do Tipo Rapitan Canadá.

SAFIRAS COM EFEITO ALEXANDRITA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Liccardo, A.[1]; Addad, J. E.[1]; Oliveira, E.P.[2]; Bermanec, V.[3] & Simões, L.P.[4]

[1]Instituto Ambien. Vila Velha-ES. liccardo@ambienteimagem.com.br; [2]CDTN. Belo Horizonte-MG; [3]Departamento de Mineralogia, Universidade de Zagreb, Croácia; [4]DEGEO-UFOP. Ouro Preto-MG

ABSTRACT

Sapphires with alexandrite-effect are found in Brazil, in eastern portion of Minas Gerais State, in Indaiá, Sapucaia, Palmeiras and Sapo localities. Analysis by X-ray difractometer and chemical by INAA were made to characterize this material and identify the cause of optical effect. Normally attributed to Cr and V presence, this mechanism presents important differences to Sapo sapphires, because the Cr contents are very low. In Palmeiras, where sapphires co-exist with ruby, Cr contents are higher. In Sapucaia and Indaiá samples the Cr contents are similar and Ce and La are higher than others. The presence of ERR, mainly La is expressive and can suggests the existence of color centers in analyzed material. In Sapo samples Tb, Th and Ce are not detected. The variation of cell parameters can be related to the presence of Fe^{3+} and Cr^{3+} in substitution to Al^{3+} in corundum structure.

INTRODUÇÃO

Safiras são variedades gemológicas de coríndon que compreendem amplo espectro de cores, com exceção do vermelho que recebe a denominação rubi. Algumas safiras apresentam um raro efeito óptico conhecido como efeito-alexandrita, que consiste na mudança de coloração da gema conforme a luz incidente seja natural ou de fonte incandescente, sendo conhecidas ocorrências desse tipo de gema somente na Colômbia, Sri Lanka e Brasil (Epstein *et al.*, 1994).

No Brasil, a existência de safiras com essa mudança de coloração foi recentemente constatada na porção leste de Minas Gerais (Liccardo *et al.*, 2000; Liccardo *et al.*, 2001; Themelis,

1992), nas ocorrências de Indaiá, Palmeiras, Sapucaia e Sapo. Foram realizados estudos em amostras coletadas nesses depósitos para uma caracterização preliminar em relação aos possíveis elementos cromóforos do coríndon.

CONTEXTO

Na região entre Manhuaçu e Caratinga (cerca de 250km a NE de Belo Horizonte) estão localizados os depósitos de Indaiá, Sapucaia e Palmeiras em contexto geológico muito semelhante, com depósitos colúvio-aluvionares encaixados em terrenos de alto grau metamórfico (gnaisses paraderivados, migmatitos e charnoquitos). Esses depósitos apresentam safiras que variam de colorações azul, púrpura, violeta até o vermelho (rubi). Com gemas morfologicamente semelhantes (à exceção do rubi de Palmeiras), esses depósitos apresentam provavelmente um mesmo contexto genético (Liccardo *et al.*, 2001). O efeito-alexandrita ocorre em gemas de colorações púrpura e violeta, observadas sob luz natural, que sob luz incandescente mostram colorações mais avermelhadas, chegando ao tom vermelho-rubi. Sob luz ultravioleta de ondas longas essas gemas apresentam reação moderada para o vermelho.

No município de Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais (cerca de 280km a NE de Belo Horizonte) foram encontrados, em depósitos secundários, grãos de coríndon recuperados a partir de depósitos coluvionares de encostas de rochas paragnaissicas, associadas a anfibolitos e xistos miloníticos, nas proximidades da localidade de Sapo, em Conceição de Mato Dentro (Addad *et al.*, 2002). Os grãos de coríndon não apresentam feições de transporte, mantendo arestas agudas e hábito original, com cores variando do verde-acastanhado ao verde-acinzentado, eventualmente em zoneamentos concêntricos, translúcidos a opacos por acúmulo de inclusões, tamanho entre 2 e 5 mm. Esse material mostra um intenso efeito alexandrita, com uma coloração predominantemente verde sob a luz do dia e coloração violeta, às vezes púrpura, quando iluminada com luz incandescente. É marcante também o forte pleocroísmo, nas cores verde/verde escuro. Sob luz ultravioleta de ondas longas esse material apresenta reação moderada para o vermelho.

ANÁLISES

As amostras coletadas dessas quatro ocorrências foram identificadas por difratometria de raios X e seus parâmetros de cela foram calculados, mostrando variações em relação aos valores teóricos (a 4.750 e c12.980) conforme Tabela 1.

Resultados químicos foram obtidos através de análise por ativação neutrônica nos laboratórios do CDTN/CNEN, em Belo Horizonte. Duas amostras com efeito alexandrita de cada ocorrência foram pulverizadas, tratadas com ácidos (HCl, HNO_3 e HF) e lavadas, de modo a minimizar a interferência de inclusões e impurezas nos resultados. Cerca de 500mg do pó foram irradiados no reator TRIGA MARK-I IPR-R1 juntamente com amostras-padrão e os teores dos elementos foram obtidos com base na comparação dos espectros. A Tabela II mostra os resultados obtidos destas análises para os principais elementos menores e traços:

CONCLUSÕES

A composição química dessas amostras permite inferir a causa das colorações conforme já conhecido para safiras de outras ocorrências, ou seja, o Cr^{3+} substituindo o Al^{3+} na estrutura do mineral resulta em colorações avermelhadas e um mecanismo de transferência de cargas eletrônicas Fe^{2+} - Ti^{4+} ocasiona a cor azul. A presença de Fe^{3+} causaria a cor amarela no coríndon. Assim, possivelmente, as safiras de coloração violeta/púrpura apresentam os mecanismos Cr^{3+} e Fe^{2+} / Ti^{4+} interagindo.

A causa do efeito de mudança de cor, tipo alexandrita, normalmente atribuída à presença de Cr e V, considerados os principais causadores desse fenômeno, não é corroborada para o caso de Sapo, já que este apresenta baixos teores de Cr. Os teores de V não apresentam variação significativa, mostrando certa uniformidade para todas as amostras. As reações verificadas em luz UV de ondas longas também podem ser associadas aos teores de Cr e V em todas as amostras. Nas amostras de Sapucaia e Indaiá os teores de Cr são semelhantes e os de Ce e La também são maiores. Em Palmeiras, onde as safiras coexistem com rubi, os teores de Cr são maiores e em Sapo o teor de Cr é muito baixo. Os teores de Fe são sensivelmente mais elevados em amostras de Sapo, podendo as tonalidades esverdeadas das safiras de Sapo serem associadas ao elevado teor de ferro, sobrepondo-se os mecanismos de transferência de carga Fe^{2+}-Ti^{4+} e a presença de Fe^{3+} , o que resulta na mistura de azul e amarelo.

A presença de elementos Terras Raras principalmente La é expressiva e pode sugerir a existência de centros de cor no material analisado. Nas amostras de Sapo a presença de Tb, Th e Ce não foi detectada, ao contrário de todas as outras. A variação dos parâmetros de cela pode estar relacionada à presença dos elementos maiores como o Fe^{3+} e Cr^{3+} que substituem o Al^{3+} na estrutura do coríndon.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDAD, J.E.; LICCARDO, A.; CHODUR, N.L. & OLIVEIRA E.F. 2002. Caracterização e química preliminares do coríndon de Conceição do Mato Dentro, MG. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41. Anais. João Pessoa:585.

EPSTEIN, D.S.; BRENNAN, W. & CÉSAR-MENDES, J. 1994. The Indaiá Sapphire Deposists of Minas Gerais, Brazil. *Gems & Gemology*, 30(1):24-32.

LICCARDO, A. 1999. *Safiras de Indaiá, MG – Mineralogia, Geologia e Gemologia*. Ouro Preto, UFOP, 126p. Dissertação de mestrado.

LICCARDO, A; CHODUR, N.L & JORDT-EVANGELISTA, H. 2000. Caracterização Preliminar da Safira de Sapucaia, em Minas Gerais. *Simpósio Brasileiro de Tratamento e Caracterização de Gemas*, 1. Resumos. Ouro Preto:34.

LICCARDO, A. & JORDT-EVANGELISTA, H. 2000. Ocorrências de Coríndon na Porção Leste de Minas Gerais. *Geonomos*, 8(1): 39-45.

Tabela 1. Parâmetros de cela calculados por difratometria de raios X em amostras das ocorrências estudadas (Œ).

	A	C	V
PALMEIRAS	4.769(7)	12.990(4)	255.9(6)
SAPUCAIA	4.765 (1)	13.005(4)	255.6(1)
INDAIÁ	4.768(2)	13.007(7)	256.1(2)
SAPO	4.767 (3)	13.004 (5)	255.7 (2)

Tabela 2. Resultados obtidos em INAA para elementos menores e traços em coríndon com efeito-alexandrita (em ppm).

Elemento Incerteza (%)	Cr (2)	Fe (5)	Ga (2)	Na (3)	Tb (5)	Th (3)	Ce (10)	La (4)	V (10)
Palmeiras 1	596	2022	71	63	1	8	98	16	57
Palmeiras 2	697	2161	63	67	3	23	123	25	65
Sapucaia 1	299	2155	94	58	1	40	263	180	62
Sapucaia 2	280	2086	104	82	5	5	300	148	53
Indaiá 1	390	2626	93	78	3	29	145	81	44
Indaiá 2	215	2631	77	75	1	13	159	69	49
Sapo 1	83	4652	278	143	-	-	-	33	59
Sapo 2	102	3857	187	98	-	-	-	18	66

QUÍMICA MINERAL DE RETROECLOGITOS NO TERRENO ALTO MOXOTÓ: ÁREA QUEIMADAS – ITATUBA – ITABAINA, ESTADO DA PARAÍBA, NORDESTE DO BRASIL

Almeida, C.N.[1]; Toptisch, W.[1]; Guimarães, I.P.[2]; Beurlen, H.[3]

[1]Departamento de Geociências (UFPB); [2]Departamento de Geologia (UFPE);
[3]Departamento de Engenharia de Minas (UFPE). neysi@ufpe.br

ABSTRACT

Microtextural and mineral chemistry investigations on metamafic rocks from Itatuba – Itabaiana in the state of Paraíba are reported. Microtextural and field relationships suggest that the studied rocks were metamorphosed under eclogitic conditions and retrograded under granulitic, amphibolitic and green schist facies conditions. Omphacite was not recorded in the studied rocks. However, the presence of Mg- Ca-rich garnet, Fe-edenite as coronas in the garnet grains and tschermakitic amphiboles in the symplectitic intergrowths with plagioclase around clinopyroxene, suggest that these rocks were metamorphosed under eclogitic conditions and retrograde under lower temperature and pressure conditions.

INTRODUÇÃO

No Terreno Alto Moxotó, Província Borborema (NE Brasil) ocorre um *trend* de rochas metamáficas (Costa *et al.*, 1979), abrangendo anfibolitos bandados, anfibolitos maciços e relictos eclogíticos. Essas rochas estão associadas a anomalias gravimétricas emparelhadas positivo-negativas e possuem assinatura de arcos oceânicos, sendo interpretadas como prováveis remanescentes de uma zona de sutura (Beurlen *et al.*, 1992; Almeida *et al.*, 1997).

Neste trabalho serão discutidos os resultados preliminares de química mineral para os retroeclogitos de Queimadas e Itabaiana, e análises complementares para os retroeclogitos de Itatuba, visando uma melhor caracterização da evolução metamórfica dessas rochas.

ASPECTOS DE CAMPO E PETROGRAFIA

Os retroeclogitos estudados tem granulação média a fina, podendo exibir estrutura maciça ou bandada. Ocorrem como nódulos ou lentes dentro de anfibolitos ou gnaisses-migmatitos com idade U-Pb em zircão de 2,1 Ga (Brito Neves - comunicação pessoal) ou, sob a forma de blocos soltos nas proximidades dessas associações. Sua mineralogia é constituída por clinopiroxênio, granada, quartzo, olivina, espinélio, opacos e como fases retrometamórficas observa-se ortopiroxênio, hornblenda, plagioclásio e tremolita.

As feições microtexturais indicam que as rochas metamáficas estudadas foram submetidas a pelo menos quatro fases metamórficas:

uma fase eclogítica marcada pela presença de nódulos reliquiares de granada+clinopiroxênio+quartzo cristalizados em equilíbrio, presença de simplectitas de clinopiroxênio+plagioclásio e anfibólio+plagioclásio envolvendo granada e clinopiroxênio, e relictos de granada em equilíbrio com clinopiroxênio imersos em uma matriz constituída por plagioclásio; uma fase granulítica marcada pelas simplectitas de clinopiroxênio e anfibólio, e localmente, assembléias granada+plagioclásio+clinopiroxênio em equilíbrio; uma fase anfibolítica marcada pela substituição das assembléias anteriormente descritas por anfibólio e plagioclásio, que inicialmente ocorre de forma gradual até a formação de corpos totalmente anfibolitizados. Essa transição é marcada pela presença de anfibólio bordejando o clinopiroxênio, evoluindo para as simplectitas de anfibólio+plagioclásio até a recristalização total para anfibólio e plagioclásio; uma última fase na fácies xisto verde marcada pela associação tremolita, clorita e calcita.

QUÍMICA MINERAL

Análises pontuais em bordos e núcleos de granadas, piroxênios, anfibólios e plagioclásios foram realizadas no IG-USP, em uma microssonda tipo Jeol Superprobe.

Os plagioclásios são enriquecidos em anortita, mostrando variações composicionais com o tipo textural (Figura1). Aqueles que ocorrem associados com clinopiroxênio e granada, assembléias granulíticas, variam de andesina à labradorita (An_{40-67}); os associados com anfibólio ou clinopiroxênio formando simplectitas em volta de clinopiroxênio e granada, e aqueles associados ao anfibólio formando coroas em torno desses minerais, são extremamente enriquecidas em Ca, com composição An_{80-89}. Intercrescimentos simplectíticos de clinopiroxênio e plagioclásio ricos em Ca são uma feição comum de retroeclogitos, interpretadas como o resultado de desestabilização de clinopiroxênios onfacíticos (Winkstron 1970; Baker 1986).

De acordo com o diagrama Gro+And x Alm + Spess x Pyr, podem-se distinguir dois grupos de granada (Figura 2): as granadas do primeiro grupo são ricas em almandina (56-69 %mol) com quantidades razoáveis de grossulária (18.5-23.5 %mol) e de piropo (7-20%mol), e compreendem as granadas envoltas por coroas simplectíticas, e as granadas granulíticas. Esses resultados reforçam as feições petrográficas/texturais indicativas de retrogressão do fácies eclogito ao anfibolito, marcada pelo enriquecimento em Fe nesses minerais; as granadas do segundo grupo são enriquecidas em Ca (35-64% mol grossulária), e compreendem as granadas reliquiares em equilíbrio com clinopiroxênio inclusos em plagioclásio secundário que constituem a matriz dos granada piroxenitos, as quais poderiam representar granadas eclogíticas preservadas meta-estavelmente.

De acordo com a classificação de Morimoto (1968), os clinopiroxênios são cálcicos e mostram composição variando de $Wo_{25}En_{40}Fs_{35}$ a $Wo_{50}En_{10}Fs_{40}$ (Figura 3). Clinopiroxênio ricos em onfacita típicos da fácies eclogito não foram observados. Contudo, vale salientar que esses minerais apresentam texturas de desestabilização e substituição, não sendo portanto possível preservar a sua composição original. Clinopiroxênios cálcicos, são típicos de metamorfismo de condições mais moderadas (granulito e anfibolito), o que associado às feições de desequilíbrio anteriormente descritas, sugerem retrometamorfismo a partir da fácies eclogito.

Os anfibólios das rochas estudadas são essencialmente cálcicos (Figura 4), observando-se entretanto, ampla variação composicional segundo as características texturais. Os anfibólios dos intercrescimentos simplectíticos das granadas são Fe-edenitas com razões $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ variando entre 0,45 e 0,49, os que formam coroas em volta das granadas são tshermakitas com razões $Mg/(Mg+Fe^{2+}$ variando de 0,35 a 0,29. Anfibólios de composições semelhantes têm sido citados na literatura como típicos de anfibolitos formados a partir da retrogressão de eclogitos (Brueckner *et al.* 1997; Molina *et al.* 2002; Ungaretti *et al.* 1993). Mg-hornblendas e Mg-hastingsitas ocorrem como peseudomorfose de clinopiroxênios e, em equilíbrio com plagioclásio formados às expensas das simplectitas, sendo interpretadas como o resultado da total desestabilização de onfacitas, gerando anfibolitos em condições de baixas temperatura e pressão (Messiga *et al.* 1991).

CONCLUSÕES

Rochas metamórficas de alta pressão como eclogitos evidenciam processos de subducção relacionados a limites de placas convergentes. A identificação de retreclogitos em Floresta-PE (Beurlen, 1988), Custódia-PE (Melo, 1998), Itatuba, Queimadas, Salgado de São Félix e Itabaina (PB), associados à presença de anomalias gravimétricas positiva-negativas sugerem a presença de uma zona de colisão continental com direção geral NE-SW a E-W no Terreno Alto Moxotó, Província Borborema. (NE Brasil).

As análises petrográficas/texturais e de campo apontam que as rochas estudadas foram submetidas a metamorfismo de alto grau, podendo-se distinguir quatro fácies metamórficas indicando processos retrometamórficos a partir da fácies eclogito, passando para o granulito, anfibolito e, por último, a fácies xisto verde.

Ainda que os dados de química mineral não tenham indicado a presença de onfacitas, as relações texturais já indicam elevado estado de substituição desses minerais, o que dificultaria a detecção de remanescentes da fase eclogítica. As análises químicas revelaram a presença de granadas ricas em Ca e Mg, que poderiam representar relictos eclogíticos metaestáveis. As composições químicas dos anfibólios são mais um indício para

se validar uma evolução a partir de fases formadas em altas temperatura e pressão. Anfibólios ricos em Fe-edenita associados às coroas envolvendo granadas e anfibólios tschermakíticos associados aos intercrescimentos simplectíticos em volta de clinopiroxênios sugerem decréscimo de temperatura a partir do estágio eclogítico. Edenitas e Mg-hornblendas que foram identificadas para os anfibólios neocristalizados associados a plagioclásios e formados a partir das simplectitas indicam decréscimo de temperatura e pressão, favorecendo reequilíbrio na fácies anfibolito baixo e marcam a total desestabilização de clinopiroxênios onfacíticos.

A anfibolitização dessas rochas provavelmente está relacionada a processos de exumação da crosta, a exemplos de exposições superficiais de retroeclogitos em outras regiões do globo. As hipóteses propostas para explicar a exumação de assembléias de alto grau são a formação de falhas extensionais e/ou diferença de densidade (Ernst *et al.*, 1997). A Zona de Cisalhamento de Campina Grande com direção E-W a NE-SW que se estende ao longo desse alinhamento de máficas desde Queimadas até Itabaiana já apresentam indícios de tectônica transicional entre estágios dúctil-rúptil, e tem a ela associada magmatismo granítico tipo-A, a exemplo do Granito de Queimadas (Almeida *et al.*, 2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, C.N.; GUIMARÃES, I.P. & DA SILVA FILHO, A.F. 2002. A-type post-collisional granites in the Borborema Province – NE Brazil: the Queimadas Pluton. *Gondwana Research*, 5(3):667-681.

ALMEIDA, C.N.; BEURLEN, H.; GUIMARÃES, I.P. & SAMPAIO, A.S.S. 1997b. High pressure metamorphised Fe-Ti ore hosting island-arc tholeiites at Itatuba (Paraíba) as an indication of a proterozoic suture in the Pajeú-Paraíba fold belt, Borborema Province, Northeastern Brazil. *Intern. Geol. Rev.*, 30:578-588.

BAKER, A.J. 1986. Eclogitic amphibolites from the Garimpiam Moines. *Mineral. Mag.*, 50:217-221.

ERNST, W.G.; MARUYAMA, S. & WALLIS, S. 1997. Buoyancy-driven rapid exhumation of ultra-high pressure metamorphesed continental crust. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 94:9532-9537.

WINKSTROM, A. 1970. Electron microprobe studies of the alteration of omphacite in eclogites from Nordfjord area, Norway. *Norsk. Geol Tidsk.*, 50:137-155.

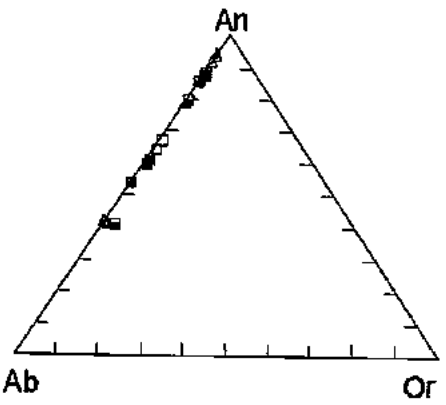


Figura 1. Diagrama Ab-Or-An mostrando a variação composicional dos plagioclásios das rochas metamáficas estudadas. Símbolos: Itabaiana ■ (assembléias granulíticas - núcleo); □ (assembléias granulíticas - borda); Itatuba ◆ (coroas de anfibólio + plagioclásio); ▲ (assembléias granulíticas – núcleo); △ (assembléias granulíticas – bordo); caixa lilás – simplectitas).

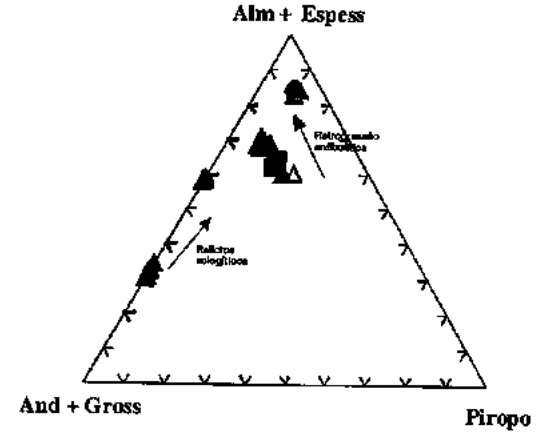


Figura 2. Diagrama Gro+And x Alm + Espess x Pir mostrando a classificação das granadas das rochas estudadas. Símbolos como na Figura 1.

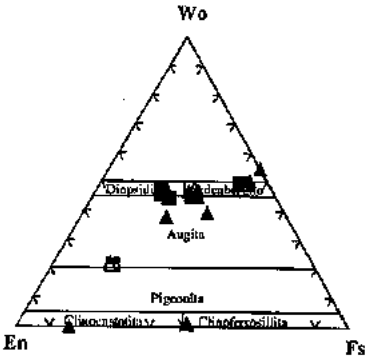


Figura 3. Diagrama EnxWoxFs (Morimoto, 1968) mostrando a classificação de piroxênios para as rochas estudadas.

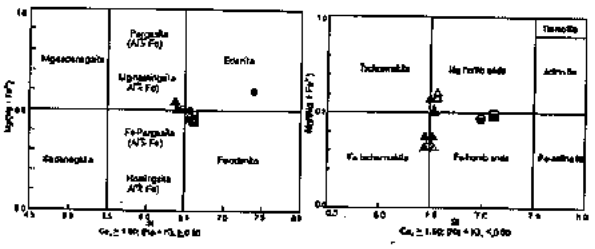


Figura 4. Diagrama de Leake *et. al.* (1997) mostrando a classificação dos anfibólios das rochas estudadas.

GEOQUÍMICA DAS ROCHAS HOSPEDEIRAS DA MINERALIZAÇÃODE AU±CU DO TIPO PÓRFIRO NO SETOR LA UNIÓN, CAMAGUEY, CUBA

Santana, M.U.[1-3]; Botelho, N.F[1] & Alonso, J.[2]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. mmulloa@unb.br; [2]Empresa Geominera Camagüey; [3]Instituto de Geología y Paleontología, Ministerio de la Industria Básica. Ciudad de La Habana, Cuba

ABSTRACT

La Unión Au ± Cu Sector is located in the center-oriental region of Cuba, municipality of Najasa, in Camagüey province. The mineralization is hosted in porphyritic quartz diorite stocks, intrusive in cretaceous volcanic and volcaniclastic rocks of the Guaimaro formation. The essential minerals in the quartz diorite are hornblende and plagioclase phenocrysts, as well as plagioclase, hornblende and quartz forming a holocristaline groundmass. These rocks are chemically homogeneous and there is no important major- or trace-element variation even in the epidotized rocks, except for Au, Cu, S, H_2O and CO_2. REE elements and discrimination diagrams indicate a calc-alkalic and volcanic arc signature for the quartz diorite stocks. In the altered rocks, not associated with stockworks, 0.5 -1 ppm gold enrichment is related to pyrite, epidote and/or carbonates. Gold is closely associated with an increasing in S, CO_2 and H_2O. Petrographic and geochemical data indicate a gold enrichment in weakly evolved rocks without important hydrothermal alteration, typical in gold-rich porphyry deposits.

INTRODUÇÃO

A área estudada localiza-se na região centro – oriental de Cuba, no município Najasa da província de Camagüey, onde afloram rochas vulcânicas cretácicas da Formação Guaimaro (Membro Najasa), compostas por tufos de granulação fina e aglomerados vulcânicos andesito-basálticos, rochas basálticas e andesito – basálticas. Todo o conjunto é cortado por corpos granodioríticos e quartzo-diorito porfiríticos em forma de *stocks*.

O setor ocupa uma área de 7,5 km² e foi um dos alvos estudados durante projeto regional de reconhecimento para ouro (Alonso *et al.*, 2001). A presença de ouro foi comprovada em amostras de solo, afloramentos, poços e trincheiras, associada a todos os tipos de alteração, com conteúdos de 0,3 a 28,79 g/t.

O presente trabalho objetiva caracterizar as rochas intrusivas hospedeiras da mineralização Au ± Cu do setor, utilizando dados de campo, petrográficos, geoquímicos e de química mineral.

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E QUÍMICA MINERAL

As rochas hospedeiras do depósito de Au ± Cu estudado são representadas predominantemente por quartzo – hornblenda diorito porfirítico, onde fenocristais de plagioclásio e anfibólio estão disseminados numa matriz holocristalina muito fina, formada por plagioclásio, quartzo e pouco anfibólio. Os minerais essenciais apresentam as seguintes características:

plagioclásio: os fenocristais, com tamanho entre 0,2 e 1mm e freqüentemente zonados, têm composição de andesina-oligoclásio, com núcleo de labradorita (An 52) (Figura 1A). Alguns grãos apresentam-se carbonatizados ou saussuritizados ou epidotizados. Na matriz, o plagioclásio tem composição de andesina-oligoclásio.

Anfibólio: Ocorre principalmente como fenocristais com tamanhos de 0,2 a 1 mm, com pleocroísmo variando de verde-claro a verde-escuro (Figura 1A). De acordo com a nomenclatura proposta por Leake *et al.* (1997), o anfibólio analisado é membro do grupo cálcico, classificado como edenita (Figura 2).

Os minerais acessórios identificados são apatita, titanita, magnetita e ilmenita.

As principais alterações são tipicamente constituídas por carbonato, zeólita, quartzo e epidoto (Figura 1B, 1C e 1D). Fora dos *stockworks*, a mineralização de ouro encontra-se sempre associada à pirita e epidoto. (Figura 1C)

LITOGEOQUÍMICA

Amostras de rochas intrusivas hospedeiras da mineralização Au ± Cu pórfiro do setor La unión foram analisadas para elementos maiores, traço e terras raras. A composição química dessas rochas foi usada na tentativa de se caracterizar a natureza do magma que lhes deu origem e seu ambiente tectônico.

Para o estudo e construção de diagramas foram analisadas tanto amostras conservadas como hidrotermalizadas, observando-se pouca variação nos conteúdos dos elementos.

As rochas possuem de 57 a 60 % SiO_2, elevada razão MgO/TiO_2 (4,31 %), baixa razão K_2O/Na_2O (0,80 %). Os teores de K_2O (1,01 %), Na_2O (3,49 %), Al_2O_3 (16,6 %) e CaO (5,69 %),caracterizam uma composição metaluminosa (fig. 3). Com valores moderados de elementos terras raras e Zr (104,8 ppm), baixos conteúdos de Rb (22,6 ppm), Nb (2,6 ppm), Ta (0,48 ppm) e elevados conteúdos de Sr (430 ppm) e Ba (546 ppm), a hospedeira da mineralização aurífera caracteriza-se como uma típica representante pouco evoluída de uma série cálcio-alcalina de baixo potássio (Figura 4).

Os padrões de terras raras obtidos para as amostras tanto preservadas como hidrotermalizadas são muito semelhantes. Os espectros mostram um leve enriquecimento em ETR leve, com padrões poucos fracionados quase planos. O maior enriquecimento de ETR leves, ocorre na amostra com conteúdo de ouro de 832 ppm, que apresenta discreta anomalia de Ce ($(Ce/Ce^*)_{nc}$ = 0,83) (Figura 5, Tabela 1).

O ambiente tectônico de arco vulcânico é indicado pelas relações entre Rb, Y e Nb (Figura 6).

Os conteúdos de cobre e ouro nas amostras estudadas não mostram correlação aparente, podendo mesmo caracterizar um empobrecimento em Cu nas amostras mais ricas em ouro (Tabela 1). O cobre apresenta enriquecimento, acima de 0,1 %, apenas nas zonas de *stockwork* (Alonso *et al.*, 2001).

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os espectros de ETR pouco fracionados são atribuídos à pouca evolução das rochas hospedeiras das mineralização do setor La Unión. A alteração hidrotermal não modifica os espectros, exceto no caso da amostra mais epidotizada que apresenta leve enriquecimento em ETR leves.

As características químicas não mostram variações importantes, mesmo nas rochas epidotizadas , carbonatizadas e zeolitizadas como PU1SD 1 (Figura 1D), exceto na perda ao fogo (S + CO_2, analisados, + H_2O), sendo os valores mais altos correlacionáveis ao aumento do conteúdo de ouro (Figura 7). Isso indica que as alterações ocorreram sem aporte ou mobilização de elementos na rocha hospedeira, exceto H_2O, S, CO_2, e Au.

O ambiente tectônico, as características texturais e a composição química são todas indicadoras de uma associação típica dos depósitos do tipo pórfiro. Essa associação também é sugerida pelas características físico-químicas dos fluidos de composição hipersalina (30-40 wt% NaCl equ.) e temperaturas elevadas (até 500 °C) (Santana *et al.*, 2003). A característica pouca evoluída da rocha hospedeira é típica dos sistemas pórfiros ricos em ouro ou, principalmente, com ouro apenas(Perello & Cabello, 1989; Sillitoe, 1996), indicando que o setor La Unión é pouco favorável a concentrações importantes de cobre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, J.; BARROSO, A.; MOLINA, R.; VALLE, C. & DONET, P. 2001. *Reconocimiento geológico para oro y otros metales en el sector Colombia-Barrueto.* Provincia de Camagüey. Cuba

LEAKE, B.E. *et al.* 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on new mineral names. *Mineral. Mag.*, 61:295-321.

MANIAR, P.D & PICCOLI, P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoides. *Geol. Soc. Bull.*, 101: 635-643.

PEARCE, J.A.; HARRIS, N.B.W. & TINDLE, A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrology*, 25(4): 956-983.

PERELLO, J. & CABELLO, J. 1989. Porfidos cupriferos ricos en oro; una revision. *Rev. Geol. de Chile*, 16(1):73-92.

SANTANA, M.U.; MOURA, M.A.; BOTELHO, N.F. & ALONSO, J. 2003. Estudio de inclusiones fluidas en el stockwork del sector La Unión, Provincia de Camagüey. Cuba. Congreso de Geología y Minería, 5. Memorias. La Habana, GEOMIN.

SILLITOE, R.H. 1996. Granites and metal deposits. *Episodes*, 19(4): 126-133.

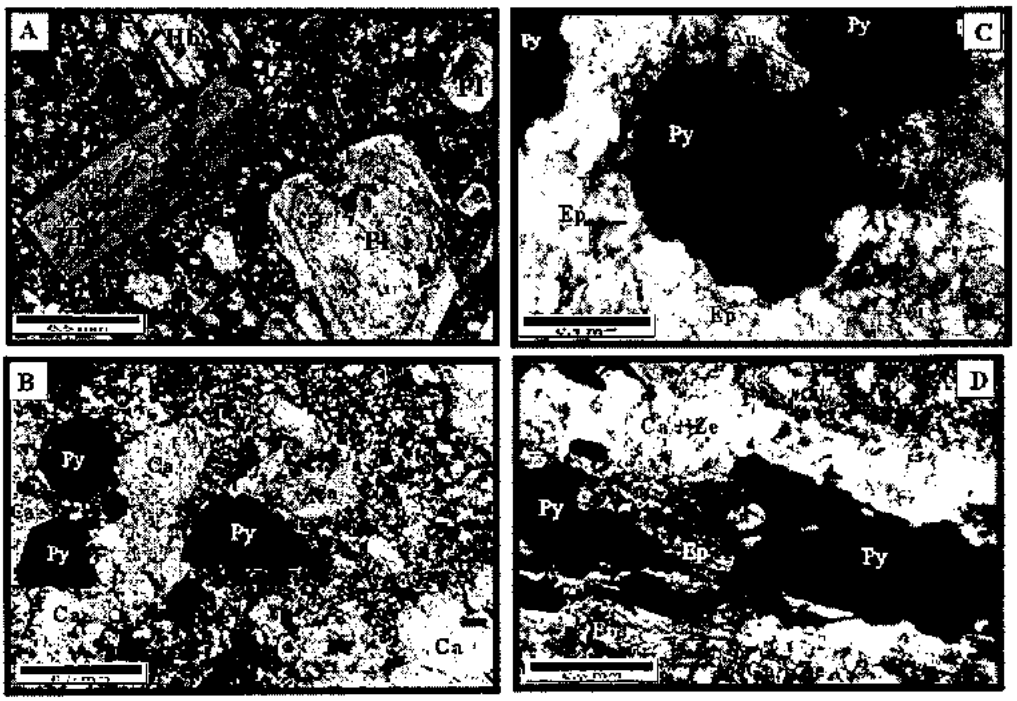


Figura 1. A) fotomicrografia mostrando os fenocristais de hornblenda (Hb) e plagioclasio (Pl) do diorito quartzo porfirítico (PU1SD6). B) Rocha carbonatizada (Ca) com disseminação de pirita (Py) (PU1SD3). C) Pirita e ouro (Au) associados a zonas de epidotização (Ep). D) Veio de pirita associado a alterações de epidoto e carbonato + zeólita (Ca+Ze) (PU1SD1).

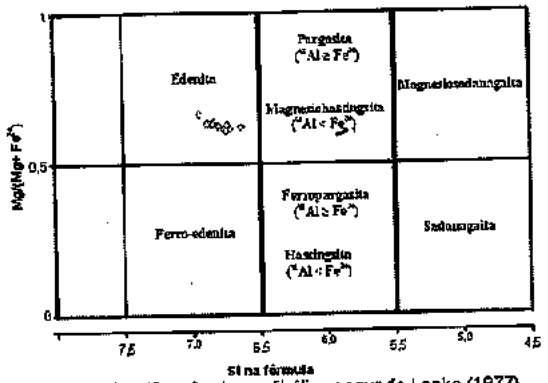


Fig. 2- Classificação dos anfibólios segundo Leake (1977). Para utilização do diagrama $Ca_B \geq 1,50$, $(Ca+K)_A \geq 0,50$ e $Ti \leq 0,50$

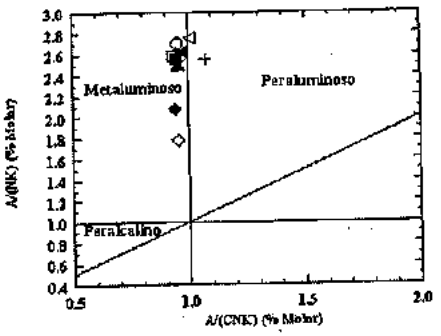


Fig. 3- Amostras do quartzo diorito porfirítico posicionadas no diagrama de Shand (in Maniar & Piccoli, 1989). Símbolos na Fig. 4

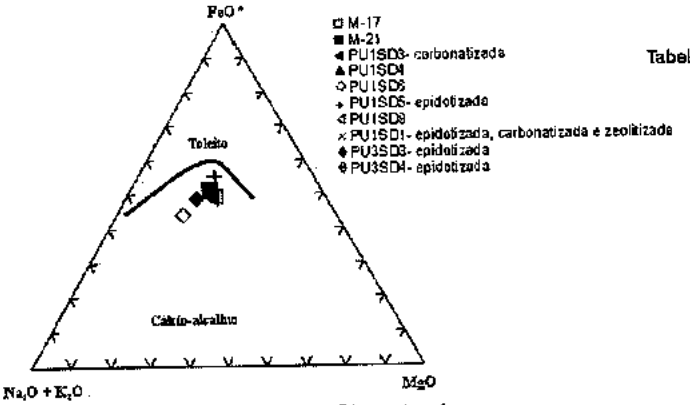


Fig. 4-Diagrama de Irvine & Baragar, 1971, mostrando o caráter cálcio-alcalino das rochas intrusivas hospedeiras da mineralização.

Tabela1. conteúdos de Cu e Au para as amostras estudadas

N. amostra	Cu (ppm)	Au (ppb)
M-17	31,4	1
M-21	8,3	1,2
PU1SD3	59,9	46,2
PU1SD4	58,4	7,4
PU1SD6	22,8	12
PU1SD5	4,8	832,1
PU1SD9	32,4	73
PU1SD1	7,4	79,6
PU3SD3	14,1	1132
PU3SD4	5,7	466,6

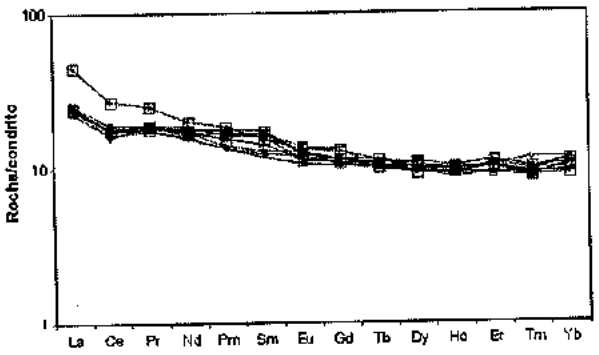


Fig.5- Diagrama de variação de ETR nas amostras do quartzo diorito porfirítico do setor La Unión.

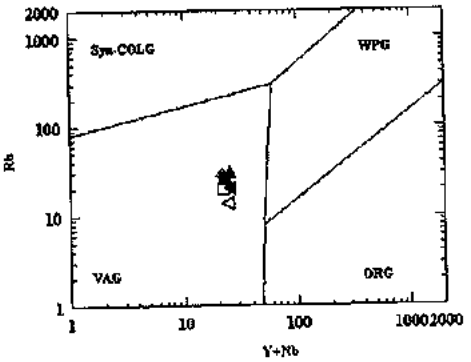


Fig. 6-Amostras do quartzo diorito porfirítico plotadas no diagrama discriminante de ambiente tectônico de Pearce *et al.* (1984). Símbolos na Fig. 4

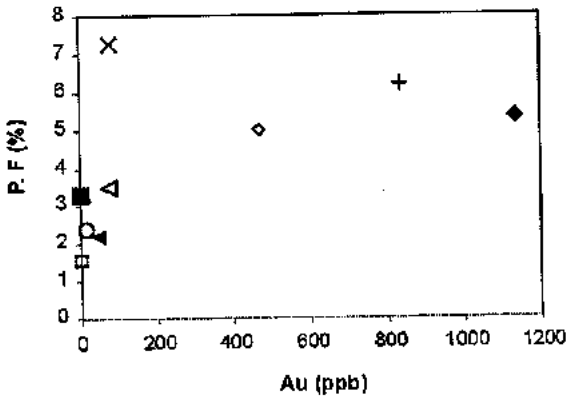


Fig. 7- Diagrama de correlação entre perda ao fogo e conteúdo de ouro das amostras estudadas.

DADOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS DO MACIÇO PÉ DE SERRA-CAMARÁ (BA)

Otero, O.M.F.[1,2] & Conceição, H.[1,2]

[1]Curso de Pós-graduação em Geologia (UFBA); [2]Departamento de Geoquímica (UFBA)

ABSTRACT

The Pé de Serra-Camará massif, correlated to the late to post-orogenic Transamazonic Cycle magmatism, is composed dominantey of porphyritic monzonites and granites with subordinate monzodiorites, gabbros and syenites. These rocks have shoshonitic affinities (high Al_2O_3, Ba, Sr, ETR and low Ti and Nb). Geochemical data suggest that these shoshonitic magmas result from mixing between a mantle-derived mafic-alkaline and a crustal magma.

INTRODUÇÃO

O maciço Pé de Serra-Camará está localizado na parte central do Cinturão Móvel Salvador-Curaçá (CMSC) e intrudido em rochas granulíticas, estando condicionado aos grandes lineamentos estruturais e provavelmente, ocupando os espaços gerados no período final da estabilização do CMSC (Figura 1).

Esse conjunto plutônico foi dividido em dois maciços: o de Pé de Serra e o Camará, que possuem formas irregulares e são discordantes entre si. O primeiro possui direção aproximada E-W e dimensão de 100 km² e o segundo direção N-S e dimensão de 40 km², perfazendo uma área total de 140 km².

GEOLOGIA

Este maciço é o mais complexo das intrusões pós-tectônicas do CMSC (Santos Pinto, 1992). Nele dominam rochas graníticas com termos monzoníticos, monzograníticos e sieníticos subordinados. As rochas graníticas são circundadas pelas rochas monzoníticas e exibem abundantes estruturas de fluxo magmático. As rochas monzoníticas exibem ainda texturas porfiríticas, em geral são as menos evoluídas e contêm hornblenda e biotita como máficos predominantes e diopsídio subordinado (Otero *et al.*, 2001).

As rochas destes maciços revelam um carácter intrusivo, tanto pela presença de xenólitos do embasamento, como pelas características lito-estruturais das rochas encaixantes, próximas aos corpos ígneos.

Os contatos destes corpos com as rochas encaixantes são abruptos, sendo ocasionalmente acompanhados pela presença de numerosos diques que adentram no embasamento, partindo do corpo ígneo principal. No interior destes maciços, as estruturas primárias mostram-se controladas essencialmente pela dinâmica magmática e são materializadas por estruturas de fluxo (acamamentos, orientações de pórfiros, autólitos máficos) e, ocasionalmente, observam-se figuras de cisalhamentos tardios, provavelmente ligadas aos ajustes de volume.

GEOQUÍMICA

Ao aplicar o diagrama álcalis (Na_2O+K_2O) *versus* SiO_2 as rochas do Maciço Pé de Serra (Figura 2A), observou-se que elas são constituídas dominantemente por rochas quartzo-monzoníticas e graníticas, com termos monzoníticos, sieníticos, mozodioríticos e gabróicos subordinados. Estas mesmas rochas posicionam-se no campo das rochas alcalinas, segundo o limite proposto por Myashiro (1977), e abaixo das curvas evolutivas das séries alcalina e monzonítica estabelecidas por Lameyre (1987). As rochas menos diferenciadas correspondem aos enclaves máficos e situam-se ao longo da mesma tendência evolutiva das rochas intermediárias e mais félsicas, sugerindo que magmas básicos participaram da formação deste maciço.

Na figuras 2B e 2C, que se utilizam igualmente dos elementos maiores, e são usualmente aplicados no estudo de rochas graníticas, constata-se que as rochas estudadas posicionam-se ora no domínio alcalino ora cálcio-alcalino. Comportamento similar é igualmente reportado em rochas da série shoshonítica (cf. Nardi, 1986).

Observa-se que no maciço de Pé de Serra-Camará, que possui boas exposições de rochas máficas, que o conteúdo dos elementos-traço Nb, Y e Zr são bem contrastantes: as rochas menos evoluídas (SiO_2<65%) são mais enriquecidas em Nb, Y e Zr (Nb> 30 ppm, Y> 50ppm e Zr>700 ppm), enquanto que as mais evoluídas (SiO_2>68%) têm menores conteúdos nestes elementos (Nb<20 ppm, Y<20 ppm e Zr< 500 ppm) (Figura 1D). Esta variação composicional faz com que as rochas deste maciço se posicionem no diagrama Rb - (Y+Nb) nos campo de granitos intraplaca e de arco vulcânico (Figura 1E), refletindo as naturezas das fontes dos magmas envolvidas na formação destas rochas.

CONCLUSÕES

Os dados químicos permitem identificar uma assinatura shoshonítica para este magmatismo. As relações entre elementos maiores e traço evidenciam a existência de processo de mistura entre um magma básico alcalino, fortemente enriquecido em elementos incompatíveis com assinatura de magmas formados em ambiente anorogênico e um magma granítico de origem provavelmente crustal, necessária para explicar a evolução química encontrada. Esta hipótese, embora necessite ser melhor quantificada através de dados de geoquímica isotópica, parece-nos coerente quando se leva em conta o contexto geotectônico de estabilização do cinturão orogênico Salvador-Curaçá.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), ao CNPq (Proc. 146003/99-3) e ao Curso de Pós-Graduação em Geologia da UFBA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LAMEYRE, J. 1987. Granites and evolution of the crust. *Rev. Bras. Geoc.*, 17:349-359.

MYASHIRO, A. 1977. Nature of alkalic rock series. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66:91-14.

NARDI, L.V.S. 1986. As rochas granitóides da série shoshonítica. *Rev. Bras. Geoc.* 16(1) :3-10.

OTERO, O.M.E; CONCEIÇÃO, H.; ROSA, M.L.S. & RIOS, D.C. 2001. Magmatismo Granítico Paleoproterozóico e Pós-tectônico no Cinturão Móvel Salvador-Curaçá. Bahia-Brasil. *Est. Geológ.*, 11:164-175.

SANTOS PINTO, M.A.S. 1992. *Petrogênese da Associação Plutônica da Região de Pé de Serra - Bahia - Brasil.* Salvador, Universidade Federal da Bahia/ Instituto de Geociências, 130p. Dissertação de mestrado.

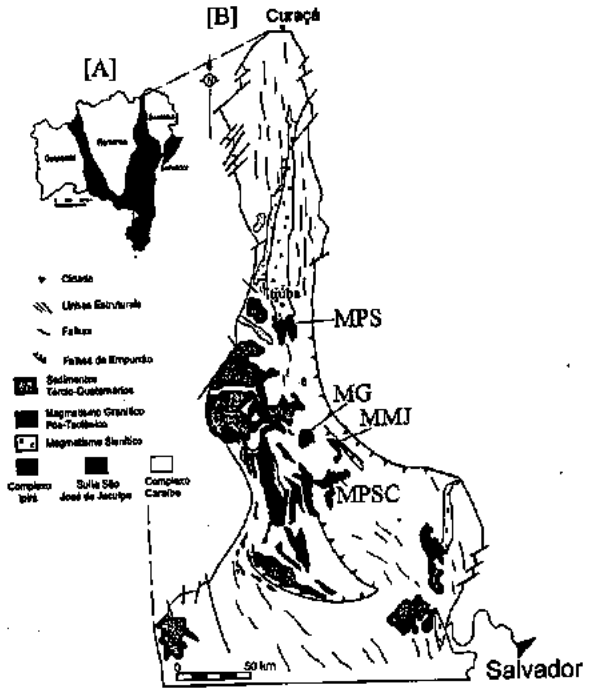


Figura 1. (A) esquema eodinâmico para o Paleoproterozóico no estado da bahia, após Mascarenhas (1979), apresentando os núcleos antigos (Guanambi, Remanso e Serrinha) e o cinturões móveis (CMSC = Cinturão Móvel Salvador-Curuçá). (B) Mapa geológico esquemático do CMSC, apresentando os maciços graníticos pós-tectônicos (MPS = maciço Pedra Solta; MG = Maciço Gavião; MMJ = Maciço do Morro do Juá; MPSC = Maciço de Pé de Serra-Camará).

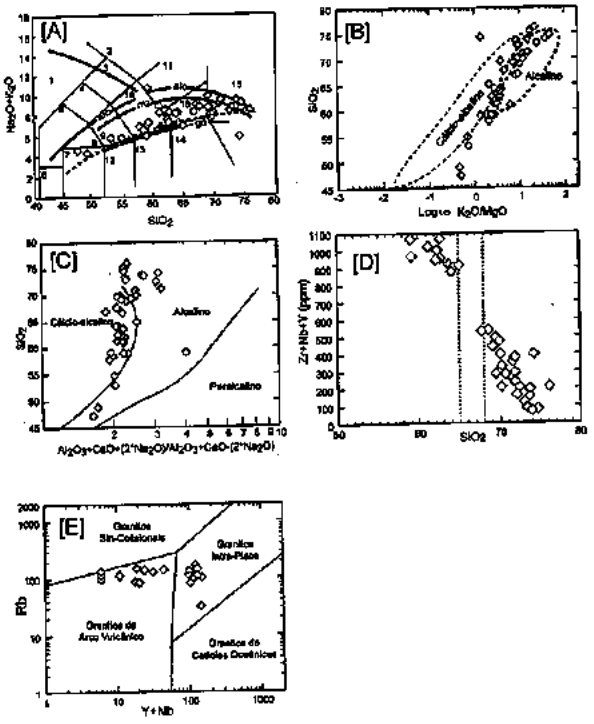


Figura 2. [A] Diagrama TAS com os campos composicionais delimitados por Middlemost (1994) [1 = rochas ricas em feldspatóide, 2= foid sienitos, 3= foid monzonitos, 4= foid dioritos, 5= foid gabros, 6= peridotito, 7= gabro, 8= monzogabro, 9= monzodiorito, 10= monzonito, 11= sienito, 12= diorito gabróico, 13= diorito, 14= granodiorito, 15= granito e 16= quartzo monzonito] co curvas evoluvionais propostas por Lamyere (1987) [alc= série alcalina saturada em sílica; moz= série monzonítica, gr= série cálcio-alcalina granodiorítica] e o limite entre as séries alcalina e subalcalina de Myashio (1977). [B] Diagrama para distinção entre as séries alcalina e cálcio-alcalina de Rogers & Greenberg (1981). [C] Diagrama de Wright (1969) propondo limites entre entre as séries alcalina, peralcalina e cálcio-alcalina. [D] Diagrama correlacionando Zr+Nb+Y versus o SiO2. [E] Diagrama Rb-(Y+Nb) de Pearce *et al.* (1984) apresentando os ambientes tectônicos de formação de magmas graníticos.

QUÍMICA MINERAL DE ESPESSARTITAS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA

Soares, D.R.[1] & Beurlen, H.[2]

[1]Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFPE Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n Recife-PE, 50740-530 dwight.soares@bol.com.br; [2]Departamento de Engenharia de Minas, UFPE beurlen@npd.ufpe.br

ABSTRACT

Spessartine contents of garnets from three pegmatites of the Borborema Province in Northeast Brazil obtained by electron microprobe range from 59 to 81 mol%. Mn contents in single crystals usually decrease very slightly—in the normal mode—from core to rim. Grains of the internal zones of the pegmatites usually present distinctly higher Mn contents than those of the border zones, but the largest variations are observed between the three studied pegmatites with the highest Mn contents (79.8 - 81.3 spessartine mol%) and Mn/(Mn+Fe) ratios (0.83 to 0.87) found in the Quintos pegmatite indicating that this is more fractionated than the other pegmatites. The CaO+MnO *versus* FeO+MgO plot of the garnets allows to include the studied pegmatites in the group of litiniferous rare-metal pegmatites

INTRODUÇÃO

Na Província Pegmatítica da Borborema (PPB), assim como mundialmente, as granadas estão entre os minerais acessórios mais comuns em pegmatitos, podendo ocorrer em várias das diferentes fases de cristalização destas rochas. Por isto as granadas já foram utilizadas por vários autores para diagnosticar o grau de fracionamento e conseqüentemente o seu potencial metalogenético.

Decidiu-se então avaliar as variações composicionais de granadas da PPB e sua eficiência como indicador petrogenético, além de, obviamente auxiliar na identificação das mesmas.

As amostras analisadas procedem dos pegmatitos Boqueirão, Capoeira (3 corpos) e Quintos, localizados no município de Parelhas, Estado do Rio Grande do Norte, inseridos na PPB. Esses pegmatitos estão encaixados discordantemente nos quartzitos neoproterozóicos da Formação Equador-Grupo Seridó. Como indicam os minerais acessórios como berilos (verde leitoso e morganita), turmalinas (dravita, schorlita, elbaíta), espodumênio, nióbio-tantalatos, albita, lepidolita, espessartita, ambligonita, gahnita, são aparentemente bastante diferenciados.

As granadas ocorrem tanto nas zonas I, II, zona de albita como em corpos de substituição. Normalmente são cristais euédricos, de dimensões milimétricas, podendo atingir até mais de 1 cm de diâmetro. Quase sempre muito fraturados têm coloração alaranjada e estão associados a quartzo, albita, K-feldspato, muscovita e dravita, podendo conter inclusões de zircão.

QUÍMICA MINERAL

As granadas estudadas são da série piralspita (piropo-almandina espessartita), caracterizando-se quimicamente por altos conteúdos de Mn e Fe e baixos de Mg e Ca. O conteúdo de espessartita nas granadas varia entre 57,1mol% (Boqueirão) a 81,3mol% (Quintos), com relações Mn/(Mn+Fe) variando entre 0,65 e 0,87.

Dados químicos das espessartitas obtidos através de microssonda eletrônica, com determinações em 76 pontos, são mostrados na tabela I.

Os elementos maiores das granadas estudadas (Si, Al, Fe, Mn, Mg) não mostram grandes variações ao longo de perfis borda-núcleo. Na maioria delas ocorre discreto zoneamento químico normal (aumento do conteúdo de Mn das bordas para o núcleo dos cristais e de Fe em sentido contrário), podendo também ocorrer zoneamento reverso (quando ocorre o inverso), similar ao definido por Manning (1983), ou ainda zoneamento complexo, quando não enquadrado nos tipos anteriores (Figuras 1a e 1b).

Muitas granadas mostram excesso de Al e a deficiência em Si é muito comum, se comparados com os valores teóricos 4 e 6, respectivamente, de acordo com Deer *et al.* (1981), quando calculados para 24 O.

Substituições químicas limitadas de Ti por Si (Rankama & Sahama, 1954) e de Mn por Y (Deer *et al.*, 1981) são citadas na literatura. Nas granadas estudadas ocorrem pequenas concentrações de TiO_2 (0 a 0,37%), Y_2O_3 (0 a 0,14%) indicando pouca ou nenhuma substituição e ainda Na_2O (0 a 0,06%) e Cr_2O_3 (0 a 0,02%).

A composição química das granadas estudadas apontam para um ambiente empobrecido em Ca e que se enriqueceu em Mn ao longo da cristalização. Baixos conteúdos de Na parecem refletir uma partição deste entre granadas e albitas. O alto conteúdo de Mn nas granadas também pode indicar que os pegmatitos se cristalizaram em ambientes pouco profundos (Green, 1977).

Altos conteúdos de espessartita, como observado neste estudo, são comuns em pegmatitos ricos em Li e com paragêneses minerais complexas (Balbwin & von Knorring, 1983).

A tendência de aumentar o conteúdo de Mn nas granadas das unidades precoces para as mais tardias é uma norma geral em pegmatitos (Baldwin & Von Knorring, 1983). Nos pegmatitos Quintos e Capoeira (1 e 2) observa-se um discreto aumento no conteúdo de Mn nas granadas das partes interiores dos

pegmatitos, em comparação às granadas das zonas de bordo, ao contrário de outros pegmatitos (Muiane, por exemplo), onde a variação no conteúdo de Mn é muito grande (12,76% de MnO na zona de contato e 40,28% de MnO em corpos de substituição), conforme Baldwin & Von Knorring (1983).

O nível de fracionamento dos pegmatitos estudados podem ser avaliados pelo diagrama (CaO+MnO) *versus* (FeO+MgO), proposto por Sokolov & Khlestov (1990), conforme Figura 2, mostrando que o pegmatito Quintos é o mais evoluído geoquimicamante.

Os conteúdos de MnO destas granadas são relativamente altos, notadamente na zona I (27 a 29%), onde são superiores a de outros pegmatitos como Muiane (12,76%), Naipa (15,06%) e Inrule (21,61%) citados por Baldwin & Von Knorring (1983). Na PPB, Eeckhout *et al.* (2002), encontraram conteúdo máximo de 40,4% de MnO em granadas provenientes de *pockets* no pegmatito Alto Mirador, valores sensivelmente maiores que os encontrados nas granadas do pegmatito Quintos.

CONCLUSÕES

O estudo das granadas associado a outros já desenvolvidos nestes pegmatitos, leva a concluir que:

a) A composição molecular das granadas é dominantemente espessartita, com conteúdo de Mn muito elevado no pegmatito Quintos.

b) Levando em consideração que o aumento do conteúdo de Mn em granadas está relacionado a uma maior evolução geoquímica do ambiente onde elas se formam, sugere-se que o pegmatito Quintos seja o mais diferenciado dos corpos estudados, ao passo que o pegmatito Boqueirão é o menos diferenciado. Isto também pode ser confirmado pela mineralogia acessória e estudos de química mineral desenvolvido em outras fases minerais.

c) Esses altos conteúdos de Mn nas granadas podem ser interpretados como um indicativo de ambientes pouco profundos de cristalização, alto fracionamento dos pegmatitos e são comuns em pegmatitos enriquecidos em Li e de paragênese mineral complexa, como se observa nestes pegmatitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALDWIN, J.R. & VON KNORRING, O. 1983. Compositional range of Mn-garnet in zoned granitic pegmatites. *Canad. Mineral.*, 21:683-688.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. 1981. *Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 558p.

EECKHOUT, S.G.; CASTAÑEDA, C.; FERREIRA, A.C.M.; SABIONI, A.C.S; DE GRAVE, E. & VASCONCELOS, D.C.L. 2002. Spectroscopic studies of spessartine from Brazilian pegmatites. *Amer. Mineral.*, 87:1297-1306.

GREEN, T.H. 1977. Garnet in silicic liquids and its possible use as P-T indicator. Contrib. *Mineral. Petrol.*, 65:59-67.

MANNING, D.A.C. 1983. Chemical variation in garnets from aplites and pegmatites, peninsular Thailand. *Mineral. Magaz.*, 47:353-358.

RANKAMA, K. & SAHAMA, T.G. 1954. *Geoquímica*. Madrid, Aguilar S.A. de Ediciones, 862p.

SOKOLOV, Y.M. & KHLESTOV, V.V. 1990. Garnet as indicators of the physicochemical conditions of pegmatite formation. *Inter. Geol. Review*, 32:1095-1107.

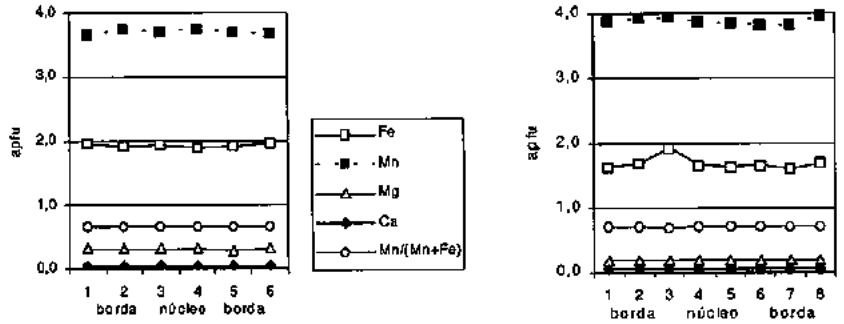


Figura 1-(a) Perfil borda-núcleo de um cristal de granada (5mm) do pegmatito Boqueirão com zoneamento normal; (b) do pegmatito Capoeira 2 (2mm) com zoneamento reverso.

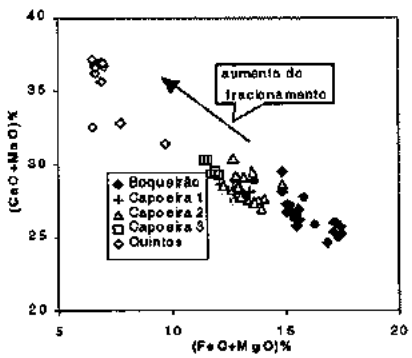


Figura 2. Relações gráficas (CaO+MnO) versus (FeO+MgO) das granadas estudadas

ROBUSTEZ E VERSATILIDADE EM ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Vendemiatto, M.A.[1] & Enzweiler, J.[1]

[1]Instituto de Geociências (UNICAMP). Campinas-SP. aparecida@ige.unicamp.br

ABSTRACT

Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF) is the most used technique to analyze rocks and other related samples. The quality of results depends on sample presentation, element, the standards and the robustness of the corrections. In this study, we evaluated the performance of a method based on fundamental parameters (FP), to correct matrix effects and obtain quantitative analytical results on samples prepared as glass discs. Since the whole spectrum is measured and counting times can be changed according to necessity, the main advantage of the tested method is the possibility of analyzing samples with anomalous high concentration in major or trace elements and to detect (trace) elements which are not commonly included in routine calibrations used for major elements.

INTRODUÇÃO

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma das técnicas mais usadas nas determinações de elementos maiores e traços em amostras geológicas como rochas, solos e sedimentos. A escolha desta técnica baseia-se principalmente, na facilidade da preparação das amostras, na boa precisão instrumental e no fato de que as calibrações podem ser usadas por longos períodos. A qualidade dos resultados está intimamente relacionada à estratégia de calibração, isto é, ao método usado para corrigir o efeito matriz. Muitas correções matemáticas têm sido propostas para corrigir os efeitos interelementares. No método mais comum, uma série de padrões (materiais de referência) é usada para efetuar as curvas de calibração dos elementos de interesse, previamente estabelecidos, e as correções utilizam os coeficientes de influência (alfas). Este método, embora apresente boa precisão e exatidão, apresenta como principais restrições, a necessidade da amostra desconhecida ser semelhante aos padrões (materiais de referência) usados, ter composição que se situe dentro dos intervalos de concentração das curvas de calibração, somente os elementos previamente incluídos no método podem ser determinados. Uma alternativa é corrigir o efeito matriz com o método baseado nos assim chamados parâmetros fundamentais (Criss & Birks, 1968, Lachance & Claisse, 1995), isto é, propriedades elementares de excitação e emissão e atenuação de raios X. Para efeitos de calibração somente dados de sensibilidade elementar são necessários. Em princípio, todos os elementos presentes, tanto em padrões como em amostras desconhecidas, devem ser medidos ou, caso isto não seja possível, informados durante os cálculos. Em discos de vidro esta dificuldade é eliminada, uma vez que durante a fusão, elementos não medidos na FRX (H, C) são volatilizados (Borkhodoev, 2002). O objetivo deste trabalho é avaliar resultados analíticos obtidos empregando um método comercial de correção de efeitos matriz baseado em parâmetros fundamentais, e compará-los com os obtidos pelo método de correção baseado em coeficientes alfa. Resultados obtidos para um conjunto de materiais de referência são apresentados.

RELATO DO TRABALHO

Um espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial PW 2404 (Philips, Holanda), equipado com tubo de raios X com ânodo de ródio foi utilizado. As intensidades de um conjunto de linhas de raios X foram medidas com o aplicativo SuperQ 3.0, e as correções de efeitos matriz foram efetuadas com o aplicativo 5.0 (ODS, Holanda). Do conjunto original de linhas analíticas calibradas, utilizou-se um subconjunto de somente 64 linhas e, para as de interesse, aumentou-se os tempos de contagem a fim de melhorar a sua estatística.

PREPARAÇÃO DOS DISCOS DE VIDRO

A amostra e o fundente, constituído de uma mistura de metaborato e tetraborato de lítio (80/20 p/p) (Spectroflux 100B Johnson Mattey, USA), foram secos em estufa a 105°C, por pelo menos duas horas. Após resfriamento em dessecador, a amostra (1,2000 g) e o fundente (6,0000 g) foram pesados diretamente em cadinho Au-Pt. Após a homogeneização com uma pequena espátula e a adição de duas gotas de solução de iodeto de lítio, a mistura foi fundida num equipamento de fusão Fluxy 300 (Claisse, Canadá). Ao término da fusão, o material fundido é automaticamente vertido em molde da mesma liga metálica, sendo o vidro formado por resfriamento controlado. O processo total de fusão tem duração de 10 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais de referência analisados são solos (GSS-1, GSS-5, GSS-6; IGGE, China), um dolerito (WS-E; SARM, França) e um gabro (RGM-1; CCRMP, Canadá). Na tabela 1, os resultados obtidos pelo método proposto (coluna A) são comparados com os obtidos no método de rotina usado no laboratório (coluna B) e os respectivos valores recomendados para estes materiais de referência. Os resultados obtidos com os dois métodos são próximos dos valores recomendados, mas os obtidos com o método de rotina tendem a ser mais exatos. Mas as diferenças observadas com o método dos parâmetros

fundamentais, em relação aos valores recomendados, podem ser diminuídas com a introdução de novos valores de sensibilidade para elementos que apresentam resultados sistematicamente diferentes dos esperados (p. ex, Al). Observa-se, também, que para os materiais de referência GSS-5, GSS-6 e RGM-1, não foi possível obter resultados de sódio e magnésio ou os resultados possuem diferenças grandes em relação aos valores recomendados. Isto se deve à baixa concentração destes elementos nestas amostras e poderia ser corrigido aumentando os tempos de contagem destes elementos.

A vantagem do método de parâmetros fundamentais empregado é que ele é aplicável a amostras de composição variada, inclusive quando elementos maiores e/ou traço, presentes com concentração anômala, impossibilitam a análise da amostra pelo método de rotina. Ou também, no caso de amostras desconhecidas, é possível detectar a presença de elementos não previstos no método de rotina

CONCLUSÕES

O método de correção de efeitos matriz baseado em parâmetros fundamentais permite obter resultados quantitativos na análise de amostras geológicas, incluindo elementos não previstos numa calibração convencional. Uma avaliação semelhante, foi efetuada por Enzweiler & Vendemiatto (2003), para elementos-traço em pastilhas prensadas. A versatilidade em termos da composição da amostra é a principal vantagem na utilização deste método, que dispensa o uso de aplicações específicas.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processos nos 98/06534-5 e 01/09908-8), pelo apoio financeiro na aquisição do espectrômetro de raios X e acessórios. À Agência para a Formação Profissional da Unicamp (AFPU), pelo apoio financeiro concedido ao primeiro autor para participação e apresentação deste trabalho no IX Congresso Brasileiro de Geoquímica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORKHODOEV, V.Ya. 2002. Accuracy of the fundamental parameter method for X-ray fluorescence analysis of rocks. *X-Ray spectrometry*., 31:209-218.

CRISS, J.W. & BIRKS, L.S. 1968. Calculation methods for fluorescence X-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. *Analyt. Chem.*, 40:1080-1086.

ENZWEILER, J. & VENDEMIATTO, M.A. 2003. Environmental samples analysis by XRF with a fundamental parameters method. *International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials*, 5, 1:58p.

LACHANCE, G.R. & CLAISSE, F. 1995. *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Theory and Application.* New York, John Wiley & Sons.

Tabela 1. Comparação entre os resultados obtidos com o método de correção com parâmetros fundamentais (A), os valores obtidos com o método de rotina (B) e os valores recomendados e incerteza de um desvio padrão (VR±1s).

	GSS-1			GSS-5			GSS-6			RGM-1			WSE		
%	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s
SiO_2	62,61	62,35	62,60±0,22	52,37	52,48	52,57±0,25	56,50	56,36	56,93±0,27	72,40	72,94	73,4±0,53	50,83	51,15	50,70±0,58
TiO_2	0,75	0,809	0,81±0,04	0,99	1,043	1,05±0,05	0,69	0,724	0,73±0,03	0,26	0,276	0,27±0,02	2,35	2,424	2,40±0,08
Al_2O_3	14,89	14,21	14,18±0,21	22,73	21,46	21,58±0,23	22,43	21,17	21,23±0,25	13,94	13,72	13,7±0,19	14,13	13,78	13,78±0,28
Fe_2O_3	4,93	5,29	5,19± 0,13	12,03	12,82	12,62±0,27	7,71	8,25	8,09±0,19	1,83	1,88	1,86±0,03	13,23	13,25	13,15±0,37
MnO	0,22	0,225	0,23±0,01	0,17	0,178	0,18±0,01	0,19	0,189	0,19±0,02	0,03	0,037	0,036±0,004	0,17	0,170	0,17±0,01
MgO	1,54	1,89	1,81±0,12	0,42	0,63	0,61±0,08	0,16	0,34	0,34±0,07	0,14	0,30	0,28±0,03	5,08	5,68	5,55±0,21
CaO	1,73	1,70	1,72±0,08	0,04	0,06	(0,095)	0,19	0,21	0,22±0,04	1,21	1,22	1,15±0,07	9,28	9,09	8,95±0,25
Na_2O	1,44	1,60	1,66±0,05	-	0,10	0,12±0,03	-	0,18	0,19±0,02	3,74	4,03	4,07±0,15	2,25	2,50	2,47±0,14
K_2O	2,66	2,78	2,59±0,06	1,54	1,58	1,50±0,06	1,73	1,76	1,70±0,08	4,49	4,29	4,30±0,10	1,02	1,00	1,00±0,06
P_2O_5	0,16	0,172	0,168±0,001	0,06	0,081	0,09±0,01	0,04	0,064	0,07±0,01	0,03	0,051	(0,048)	0,31	0,304	0,30±0,04

QUÍMICA MINERAL DE EUDIALITAS DA SUÍTE ALCALINA DA ILHA MONTE DE TRIGO (SP)

Enrich, G.E.R.[1] & Ruberti, E.[1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. gastonenrich@hotmail.com

ABSTRACT

Small euhedral grains of eudialyte are found in a nepheline microsyenite dyke within the Monte de Trigo Island alkaline complex. Its composition is characterized by a relative enrichment of Ca, REE, Mn and Nb, which corresponds to the eudialyte-kentbrooksite solid solution. The presence of eudialyte shows the agpaitic trend of the final differentiates of this magmatism, similarly to other bodys of the Serra do Mar Alkaline Province.

INTRODUÇÃO

A eudialita, um ciclossilicato complexo de Na, Ca, Fe e Zr, foi descrita pela primeira vez em 1819 por F. Stromeyer (Johnsen *et al.*, 2001) como um dos constituintes maiores de um nefelina sienito do complexo alcalino de Ílimaussaq, na Groenlândia. Trata-se de um mineral típico de nefelina sienitos e fonólitos agpaíticos, podendo também ser encontrado em granitos alcalinos. No Brasil, a eudialita foi descrita em diversas ocorrências congêneres, como Poços de Caldas, Lages, Passa Quatro e Ilha dos Búzios.

A fórmula do grupo da eudialita é expressa por (Johnsen *et al.*, 2001):

$Na_{15}[M(1)]_6[M(2)]_3Zr_3[M(3)](Si_{25}O_{73})(O,OH,H_2O)_3(Cl,F,OH)_2$

possuindo uma combinação única de anéis de $[Si_3O_9]^{6-}$ e $[Si_9O_{27}]^{18-}$, alojando no sítio $M(1)$ elementos como Ca e ETR, no $M(2)$ Fe e Mn, e no $M(3)$ Nb e Si.

O presente trabalho descreve pela primeira vez a ocorrência e a química de eudialitas na Ilha Monte de Trigo, litoral norte do Estado de São Paulo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análises quantitativas pontuais (WDS) e imagens de elétrons retro-espalhados em modo composicional (BEI-COMPO) das eudialitas foram realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do IGc-USP, utilizando-se instrumental JEOL-8600, com sistema de automação Voyager-NORAN. As condições analíticas empregadas foram de 25kV para potencial de aceleração, 100nA para corrente de feixe eletrônico e 30µm de diâmetro de feixe. Para a obtenção de imagens, as condições foram de 15kV, 20nA e 1µm, respectivamente. A rotina analítica WDS desenvolvida conta com 27 elementos, incluindo maiores e traço (ETR, HFSE e LILE). Foram avaliados os efeitos de migração dos elementos leves (principalmente F e Na), a partir de testes de reprodutibilidade sobre o mesmo ponto.

CONTEXTO GEOLÓGICO E CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

A ilha Monte de Trigo consiste de um complexo alcalino intrusivo do tipo sienito-gabróide (Enrich, 2000), cretácico, pertencente à Província Alcalina da Serra do Mar. Diques de nefelina microssienito inequigranular seriado médio a fino, hololeucocrático e de tendência agpaítica ocorrem na ilha, cortando um corpo cumulático de olivina gabros com nefelina, melateralitos e clinopiroxenitos. Aparentemente eles representam diferenciados finais do *stock* nefelina sienítico miaskítico, que sustenta o maciço.

A eudialita foi encontrada em apenas um destes diques, compondo paragêneses distintas nas porções do centro e próximas à parede do dique. A rocha possui textura em mosaico, composta por feldspato alcalino, nefelina euedral, além de egirina e (mangano) magnetita anedrais. Junto à parede do dique (amostra MTR01a), a eudialita encontra-se associada com lâvenita, zirconolita, (Ce)-pirocloro, titanita e apatita, enquanto no centro (amostra MTR01b), com wöhlerita, perovskita, britholita e titanita. Apresenta-se sob a forma de pequenos grãos euedrais, hexagonais a arredondados e levemente zonados (Figura 1). Ela é incolor, de relevo moderado e birrefringência baixa, semelhante à apatita.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Análises representativas de um total de 22, de eudialitas da ilha Monte de Trigo, são apresentadas na tabela 1. A fórmula estrutural foi calculada com base em 29 cátions de Si, Al, Zr, Ti, Hf, Nb e Ta, utilizando a distribuição catiônica segundo Johnsen *et al.* (2001).

De acordo com os resultados analíticos, o Si preenche as 24 posições relativas aos anéis da estrutura, além de uma das posições do sítio $M(3)$, central ao anel de coordenação 9. A outra posição de $M(3)$ é dividida entre o restante de Si (0,035 a 0,453 a.f.u.), Nb (0,310 a 0,759 a.f.u.) e Ti (0,064 a 0,135 a.f.u.) e traço de Ta (até 0,042 a.f.u.). As concentrações maiores de Si e Ti ocorrem nos grãos encontrados junto à borda do dique e no núcleo dos grãos da porção central, enquanto Nb possui teores maiores na borda dos grãos do centro do dique (Figura 2a).

O Zr preenche totalmente seu sítio (2,87 a 3,17 a.f.u.) acompanhado de traços de Hf (até 0,039 a.f.u.).

No sítio $M(2)$, a substituição entre Mn (1,356 a 2,084 a.f.u.) e Fe^{2+} (1,402 a 2,126 a.f.u.) é extensa (Figura 2b), com as

bordas dos grãos mais ricos em Mn. O Mg aparece em quantidades pequenas (até 0,473 a.f.u.) na amostra da borda do dique (MTR01a). O excesso de cátions (até 0,963 a.f.u.) sugere que parte do Mn e Fe^{2+} seja alocado em *M*(1), ou ainda parte como Fe^{3+} no *M*(3).

O Ca (6,101 a 7,100 a.f.u.), juntamente com o excesso de Mn (e Fe^{2+}), preenche as 6 posições de *M*(1). O excedente de Ca (até 1,710 a.f.u.), juntamente com os ETR (0,393 a 0,656 a.f.u.) e Y (0,106 a 0,244 a.f.u.), segundo a distribuição catiônica adotada, são locados num sub-sítio do Na, com 3 posições denominado *Na*(4). O Na ocupa praticamente na íntegra os demais sub-sítios, sempre próximo a 12,0 a.f.u., variando dentro do erro estatístico 2σ, de 0,1 a.f.u. Somam-se ao Na, o K (0,155 a 0,339 a.f.u.) e traço de Pb (até 0,028 a.f.u.) e U (até 0,020 a.f.u.).

O comportamento dos ETR em relação ao condrito C1 (McDonough & Sun, 1995) é caracterizado por um forte enriquecimento dos ETR leves (La, Ce e Pr), com razões La_N/Nd_N variando de 5,4 a 8,3 (Figura 2c). Os ETR médios a pesados, por outro lado, mantêm-se praticamente constantes em relação ao condrito C1, com Nd_N/Yb_N variando de 2,2 a 2,9 para a amostra da borda do dique (MTR01a) e de 0,8 a 1,3 para a amostra no centro do dique (MTR01b).

O sítio dos halogênios possui ocupação entre 1,76 e 2,12 a.f.u., e dado ao erro 2σ de 0,25 a.f.u., pode-se considera-lo completo (2 a.f.u). Neste sítio, o Cl predomina (1,53 a 1,66 a.f.u.) sobre o F (0,2 a 0,5 a.f.u.).

A partir das variações químicas encontradas, juntamente com as correlações entre os diferentes íons, pode-se definir uma substituição acoplada ao longo de dois membros finais, representadas pelas fórmulas:

$Na_{12}Ca_3Ca_6Fe_3Zr_3Si(Si_{25}O_{73})(O,OH,H_2O)_3(F,Cl)$

$Na_{12}(ETR,Ca)_2Ca_6Mn_3Zr_3Nb(Si_{25}O_{73})(O,OH,H_2O)_3(F,Cl)$.

Estas composições são similares às fórmulas da eudialita *sensu stricto* e kentbrooksita de Johnsen *et al.* (2001), respectivamente, porém com Ca e ETR ocupando 3 posições do sítio Na, e sem definir um comportamento claro para o F.

Assim, as composições obtidas situam-se mais próximas ao membro final da kentbrooksita rica em ETR e Ca (Figura II). Os grãos mais próximos à parede do dique (MTR01a) são relativamente mais ricos no membro final eudialita *sensu stricto* rica em Ca, interpretados como de cristalização precoce. A borda dos grãos do centro do dique (MTR01b) é relativamente mais ricas no membro final kentbrooksita, rica em ETR e Ca (Figura 2), sugerindo uma evolução magmática no sentido eudialita-kentbrooksita.

CONCLUSÕES

A paragênese mineral deste dique, que inclui a eudialita, evidencia um enriquecimento em álcalis, F, ETR e HFSE nos estágios finais do magmatismo da ilha. Estas características ilustram bem o caráter residual do magma em que foram cristalizados, típico de magmas agpaíticos. A principal diferença em relação aos magmas agpaíticos mais comuns reside na abundância em Ca e ETR juntamente com o enriquecimento de álcalis e na insaturação em Al, que se traduzem nos altos conteúdos de Ca e ETR na eudialita e na presença de minerais como britholita (silicato de Ca, ETR e P) e Nb-Zr-silicatos de Na e Ca como låvenita e wöhlerita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ENRICH, G.E. 2000. *Geologia e química mineral da ilha Monte de Trigo, litoral norte do Estado de São Paulo*. São Paulo, IGc-USP, 227p. Dissertação de mestrado.

JOHNSEN, O.; GRICE, J.D. & GAULT, R.A. 2001. The eudialyte group: a review. In: SØRENSEN, H. (ed.). The Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland: status of mineralogical reserch with new results. *Geol. Greenland Surv. Bull.*, 190: 65-72.

McDONOUGH, W.F. & SUN, S. 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120: 223-253.

Tabela 1. Composição química representativa, em porcentagem de peso, para eudialitas da ilha Monte de Trigo.

Amostra	mtr01a	mtr01b núcleo	mtr01b borda
SiO_2	48,279	47,256	46,019
TiO_2	0,217	0,336	0,157
ZrO_2	12,112	11,984	11,565
HfO_2	0,134	0,224	0,238
Nb_2O_5	1,552	1,906	3,086
Ta_2O_5	0,068	0,172	0,255
Al_2O_3	0,015	<0,011	<0,011
Y_2O_3	0,385	0,855	0,730
La_2O_3	0,688	0,702	1,096
Ce_2O_3	0,902	1,060	1,454
Pr_2O_3	0,079	0,068	0,121
Nd_2O_3	0,226	0,244	0,308
Sm_2O_3	0,034	0,070	0,088
Gd_2O_3	0,073	0,104	0,099
Er_2O_3	0,026	0,101	0,078
Yb_2O_3	0,027	0,096	0,079
ThO_2	<0,019	<0,019	<0,019
UO_2	0,128	0,102	0,086
PbO	0,154	0,095	0,124
FeO	4,828	3,436	3,280
MnO	3,043	3,884	4,523
MgO	0,414	0,012	0,017
CaO	11,415	12,040	12,009
Na_2O	11,238	11,863	11,325
K_2O	0,373	0,278	0,255
F	0,286	0,265	0,172
Cl	1,847	1,783	1,670
-O=Cl,F	0,54	0,51	0,45
Total	97,99	98,42	98,39

Fórmula estrutural calculada na base de 29 cátions (Si, Al, Nb, Ta, Ti, Zr)

	mtr01a	mtr01b núcleo	mtr01b borda		mtr01a	mtr01b núcleo	mtr01b borda
Si	25,000	25,000	25,000	Ca	1,339	1,185	1,589
Σ sítio *Si*	25,000	25,000	25,000	Y	0,108	0,243	0,211
				La	0,134	0,138	0,220
Si	0,602	0,227	0,035	Ce	0,174	0,207	0,290
Al	0,009	<0,007	<0,007	Pr	0,015	0,013	0,024
Nb	0,369	0,460	0,759	Nd	0,042	0,047	0,060
Ta	0,010	0,025	0,038	Sm	0,006	0,013	0,016
Ti	0,086	0,125	0,064	Gd	0,013	0,018	0,018
Σ sítio *M(3)*	0,876	0,847	0,895	Er	0,004	0,017	0,013
				Yb	0,005	0,018	0,015
Zr	3,107	3,119	3,068	Th	<0,002	<0,002	<0,002
Hf	0,017	0,034	0,037	U	0,015	0,012	0,010
Σ sítio *Zr*	3,124	3,153	3,105	Pb	0,022	0,014	0,018
				K	0,250	0,189	0,184
Mg	0,325	0,010	0,014	Na	11,463	12,277	11,944
Fe	2,124	1,534	1,492	Σ sítio *Na*	13,490	14,391	14,612
Mn	0,551	1,457	1,494				
Σ sítio *M(2)*	3,000	3,000	3,000	Σ Cátions	51,490	52,391	52,612
Mn	0,805	0,299	0,590	F	0,476	0,447	0,296
Ca	5,195	5,701	5,410	Cl	1,647	1,613	1,540
Σ sítio *M(1)*	6,000	6,000	6,000	Σ Ânions	2,123	2,060	1,836

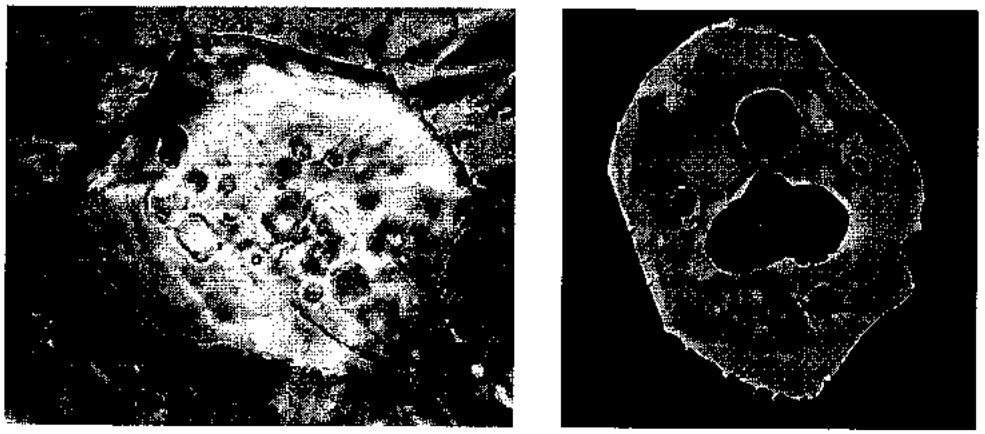


Figura 1. Fotomicrografia (esquerda) e imagem BEI-COMPO (direita) de grãos euedrais zonados de eudialita, em dique de nefelina microssienito da ilha Monte de Trigo.

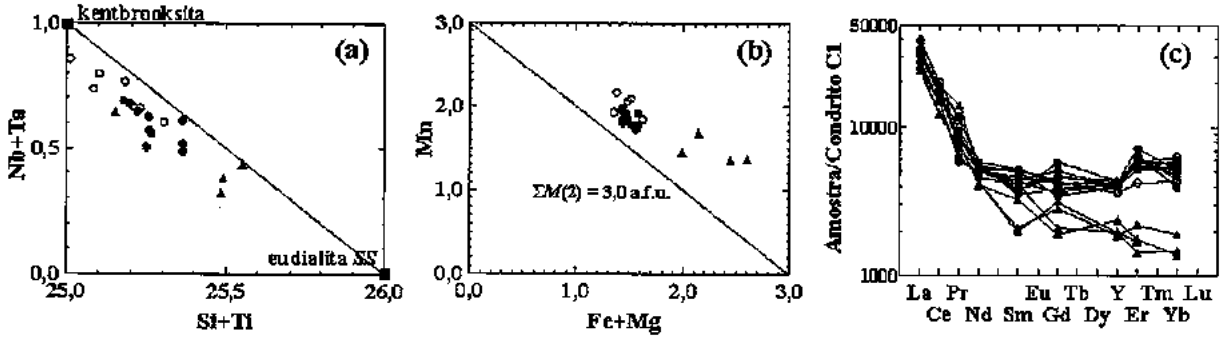


Figura –2. Diagramas de variação química para as eudialitas da Ilha Monte de Trigo. (a) substituição do sítio *M*(3); (b) substituição do sítio *M*(2); (c) multi-elementar para ETR, normalizados segundo o condrito C1 de McDonough & Sun (1995). Símbolos: amostra MTR01a, na borda do dique (▲); amostra MTR01b, no centro do dique, para os núcleos (●) e bordas (○) dos grãos.

ELEMENTOS-TRAÇO EM CORÍNDON DE CAMPO BELO E DE CLÁUDIO, MINAS GERAIS

Liccardo, A.[1]; Addad, J.E.[1]; Oliveira E.F.[2] & Simões L.P.[3]

[1]Instituto Ambien. Itaparica, Vila Velha-ES.liccardo@ambien.org.br; [2]CDTN, Belo Horizonte-MG;
[3]DEGEO-UFOP. Ouro Preto-MG

ABSTRACT

At Cláudio and Campo Belo, southwestern portion of Minas Gerais, corundum occurrences are found and the colors are predominately reddish-brown in Claudio crystals and milky-blue in Campo Belo crystals. Corundum is recovered from secondary deposits and there are no signs about primary source rocks. The chemistry of corundum, mainly about trace-elements, can indicate some insights about genetic processes. Chemical analysis made by INAA and ICP in corundum from these deposits show high contents of Fe in both occurrences (3875-4928ppm to Claudio and 2644-2857ppm to Campo Belo) and high contents of Cr in Claudio samples (2546-4812ppm). The ratios Cr/Ga are distinct in these deposits and point to genetic differences and mainly in Campo Belo, suggest genetic models different than regional metamorphism. Furthermore is registered the participation of Cr and Fe as probable cause of colors in Claudio samples and predomination of Fe over Cr and Ti in Campo Belo corundum.

INTRODUÇÃO

Em Cláudio e Campo Belo, sudoeste de Minas Gerais, são encontradas ocorrências de coríndon em depósitos secundários e são poucos os indícios sobre a gênese nessas ocorrências. A composição química do mineral, principalmente no que se refere aos elementos-traço, pode apontar indicativos em relação ao tipo de gênese. Análises químicas realizadas por INAA e ICP no coríndon dessas ocorrências revelaram altos teores de Fe em ambas as ocorrências e altos teores de Cr em Cláudio. As relações Cr/Ga são opostas nessas ocorrências, apontando possíveis diferenças genéticas entre elas e, principalmente em Campo Belo, modelos genéticos diferentes do metamorfismo regional. Além disso, é investigada a participação dos elementos causadores de cor nessas amostras.

CONTEXTO

Nas proximidades das cidades de Cláudio (20°24'00"S e 44°41'09"W) e de Campo Belo (20°50'45"S e 45°07'43"W), na porção sudoeste de Minas Gerais (Figura 1), são conhecidas ocorrências de coríndon de colorações predominantemente vermelho-castanho em Cláudio e azul leitoso em Campo Belo (Liccardo *et al.*, 2001). Nestas localidades o coríndon é encontrado em depósitos secundários, provenientes da decomposição de litologias pertencentes a complexos metamórficos neoarqueanos a paleoproterozóicos inseridos na porção meridional do Cráton São Francisco (Pedrosa Soares *et al.*, 1994). Estes complexos apresentam corpos gnáissicos, metaultramáficos e intrusivas granitóides. Em ambas localidades o coríndon é encontrado predominantemente num manto de alteração e raramente observam-se cristais encaixados em rocha metaultramáfica alterada, que mostra a presença de uma foliação metamórfica (Cláudio).

Na região de Cláudio, estão presentes o Gnaisse Cláudio e corpos ultramáficos e gabronoritos na área de ocorrência do coríndon (Goulart, 2002; Souza, 2002). O gnaisse apresenta alternância de bandas leucocráticas e melanocráticas e é composto principalmente por plagioclásio, microclina e quartzo, com presença ainda de biotita, anfibólio, clorita, epidoto, allanita e apatita. Os ultramafitos são constituídos principalmente por anfibólios e ortopiroxênio e ainda espinélio, sericita, clorita e epidoto. Os gabronoritos apresentam-se na forma de diques com direção preferencial N50W. Esses gnaisses são relacionados à primeira geração de rochas félsicas do Cráton São Francisco Meridional, cristalizadas durante o Mesoarqueano. As rochas ultramáficas foram relacionadas a eventos ocorridos no Neoarqueano e as máficas têm sua gênese associada a dois pulsos magmáticos respectivamente no Neoarqueano e durante o evento Transamazônico (Goulart, 2002; Souza, 2002). O coríndon é encontrado disperso no solo ou em cascalheiras aluvionares e raramente observam-se cristais encaixados em rocha muito alterada com foliação metamórfica preservada. Nesse caso, os grãos estão envolvidos por capa alterada, caulinítica, que facilita a sua liberação da encaixante.

Em Campo Belo, grãos de coríndon são encontrados dispersos em solo castanho-claro, totalmente liberados de sua encaixante, em área de latossolos e relevo com topos planos e encostas suaves. O caráter euédrico dos grãos e as bordas agudas de fragmentos partidos indicam transporte quase nulo, ou seja, proximidade da rocha-fonte. As rochas aflorantes nas proximidades são gnaisses de tonalidade esverdeada, com bandas leucocráticas e melanocráticas, com intrusões graníticas e enclaves anfibolíticos. Essas rochas sofreram metamorfismo de fácies granulito, por vezes com retrometamorfismo para fácies anfibolito e xisto verde (Souza, 2002). A gênese do coríndon, na região de Cláudio-Campo Belo pode estar associada a metamorfismo regional de alto grau, condizente com a história geológica da região.

Conforme estudos realizados em várias regiões produtoras de rubi e safiras no mundo (Schwarz *et al.*, 1996; Schwarz & Stern, 2000; Sutherland & Schwartz, 2001), a composição química do mineral, principalmente no que se refere aos elementos-traço, pode apontar fortes indicativos sobre o tipo de gênese do coríndon nessas regiões. Análises químicas foram realizadas no material proveniente de Cláudio e Campo Belo e os teores resultantes foram comparados com coríndon de outras

localidades. A relação entre esse comparativo e as informações de campo resulta na discussão sobre possível modelo genético.

Na localidade de Cláudio, os cristais apresentam coloração castanho-avermelhado, são perfeitamente euédricos, centimétricos (com até 10cm de comprimento) e com zonamentos de cor bastante pronunciados. Não apresentam possibilidade de aproveitamento gemológico, em função da baixa transparência ocasionada por excesso de inclusões, principalmente diásporo, e por predominância de tonalidades castanho muito escuras. Os cristais provenientes de Campo Belo apresentam tamanho variável, chegando a 20mm de comprimento máximo e diâmetro de até 8mm. Grande parte dos cristais se mostra euédrico, na forma típica de "barril" de seção hexagonal e cor azul clara. Zonamento de cor concêntrico pode ser observado em grãos partidos, em uma tonalidade clara de azul com tendência a ser mais escura na parte central, se mostrando manchada por trilhas esbranquiçadas nas suas bordas. O caráter euédrico dos grãos e as bordas agudas de fragmentos partidos indicam transporte quase nulo, ou seja, proximidade da rocha-fonte em ambas as ocorrências.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material coletado nessas ocorrências foi moído (4 amostras de cada ocorrência) e submetido a um processo de purificação por lavagem com ácidos, para a análise em ativação neutrônica (INAA) e uma alíquota de cada amosta solubilizada com ácidos para análise por espectrometria em plasma (ICP). Os principais elementos analisados foram os metais de transição por serem possíveis causadores de cor no coríndon.

RESULTADOS

As colorações avermelhadas são normalmente resultantes da presença de Cr^{3+} em substituição ao Al na estrutura e, à presença de Fe^{2+} e Ti^{4+} (transferência de cargas eletrônicas) atribui-se a coloração azul. O Fe^{3+} costuma interagir com ambos os mecanismos resultando em tonalidades castanhas ou escuras (indesejáveis em rubi e safiras). Os teores verificados nas amostras de Cláudio foram: Fe 3875 a 4928ppm; Cr 1691 a 4812ppm; V 7 a 243ppm; Ga 84 a 117; Na 61 a 71ppm; Ti 8478 e Mn 226ppm. Para Campo Belo os teores foram: Fe 2644 a 2857ppm; Cr 8 a 35ppm; V 13ppm; Ga 80 a 159; Na 57 a 71ppm; Ti 75 e Mn 18ppm. Os resultados obtidos em cada método são listados na tabela I.

CONCLUSÕES

Em minerais-gema encontrados em depósitos secundários, sem indícios de rocha matriz, o comparativo entre teores dos elementos-traço em associação com as informações de campo pode trazer importantes informações sobre a gênese desses minerais. As relações entre Cr e Ga costumam ser utilizadas como possíveis indicadores genéticos em coríndon (Schwarz *et al.*, 1996; Schwarz & Stern, 2000; Sutherland & Schwartz, 2001) de outras ocorrências. Os teores de Cr muito maiores que os de Ga em Cláudio e muito menores em Campo Belo, sugerem mecanismos genéticos diferentes para essas ocorrências. Os resultados em Cláudio são coerentes com uma gênese por metamorfismo regional. Em Campo Belo, no entanto, outros modelos genéticos, como metassomatismo ou magmatismo alcalino, devem ser também considerados.

Os altos teores de Fe encontrados sugerem a participação desse elemento como causador de cor no material de ambas as ocorrências. Os altos teores de Cr em Cláudio e baixos em Campo Belo explicam os tons avermelhados no coríndon daquela ocorrência e, os tons azuis em Campo Belo podem ser associados ao mecanismo Fe^{2+} - Ti^{4+} (ou excepcionalmente um mecanismo Fe^{2+} - Fe^{3+}). Os teores de Mn e V apresentam uma correlação positiva com os teores de Cr, podendo também ter participação secundária junto ao mecanismo causador de cor

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GOULART, L.E.A. 2002. *Contribuição à geologia de um segmento de crosta Arqueana no Cráton São Francisco Meridional. Município de Cláudio. Subárea 5 sul.*. Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, , 82p. Relatório de graduação.

LICCARDO, A; ADDAD, J.E.; CÉSAR-MENDES, J. & JORDT-EVANGELISTA, H. 2001. Coríndon de Cláudio e Campo Belo, Sudoeste de Minas Gerais. *Simpósio de Geologia de Minas Gerais*, 11,1:40.

PEDROSA SOARES, A.C.; DARDENNE, M.A.; HASUI, Y.; CASTRO, F.D.C. & CARVALHO, M.V.A. 1994. *Nota Explicativa do mapa de Minas Gerais*. Belo Horizonte, COMIG, p.97.

SCHWARTZ, D.; PETSCH, E.J. & KANIS, J. 1996. Sapphires from Andranondambo Region, Madagascar. *Gems&Gemmol.*, 32: 80-99.

SCHWARTZ, D. & STERN, W.B. 2000. Chemical Fingerprinting as a tool for the Characterisation of Gem Corundums from different genetic environments. *International Geological Congress*, 31. Rio de Janeiro, CD-Rom.

SOUZA, L.A. 2002. *Mapeamento geológico de porção da crosta continental do Cráton São Francisco Meridional, Complexo Metamórfico Campo Belo, Município de Cláudio (MG). Área 1 leste.*Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 70p. Relatório de graduação.

SUTHERLAND, F.L. & SCHWARTZ, D. 2001. Origin of gem corundums from basaltic fields. *The Austral. Gemmol.*, 21(1):30-33.

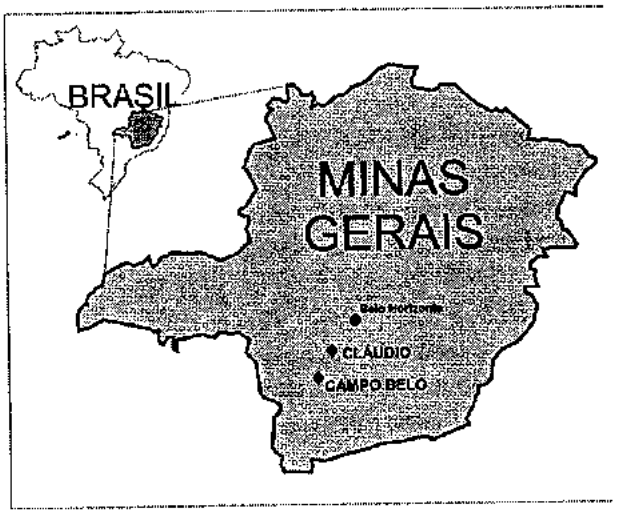


Figura 1. Mapa de localização das ocorrências de coríndon em Cláudio e Campo Belo (MG).

Tabela 1. Resultados de INAA e ICP para elementos menores e traço em coríndon de Cláudio e Campo Belo (em ppm).

Método	Elemento	Cláudio	Campo Belo
INAA	Fe	3875-4928	2644-2857
	Cr	2546-4812	8-15
	V	7-18	-
	Ga	84-117	80-159
	Na	61-71	57-71
ICP	Ti	8478	75
	V	243	13
	Cr	1691	35
	Mn	226	18

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CORÍNDON DA BAHIA

Liccardo A.[1]; Addad, J.E.[1]; Oliveira, E.F.[2]; Bermanec, V.[3] & Simões L.P.[4]

[1]Instituto Ambien,. Vila Velha-ESliccardo@ambien.org.br; [2]CDTN. Belo Horizonte-MG; [3]Departamento de Mineralogia, Universidade de Zagreb, Croácia; [4]DEGEO-UFOP. Ouro Preto-MG

ABSTRACT

Corundum occurences, in colors varying from green-brownish to intense red, are knowing in Bahia State and there are little data about it. Samples colected from Catingal, Lajedinho, Paraguaçu and Uauá localities are described and analised by X-ray difraction and neutronic activation to mineralogical and chemical characterization. Variations on cell parameters and main minor/trace elements contents are registered. Fe and Cr are probably the agents causing colors in these samples. In Paraguaçu, high Fe contents is also responsible to brownish tonalities. In Lajedinho, the Mn participation togheter Cr as cause of red and intense pink is not discarded. In Catingal, Fe higher than Cr indicate to be probably Fe^{3+} the cause of green-yellowish tonalities. Positive Cr/Ga ratios point a genesis related to metamorphic processes to all occurences. Samples from Paraguaçu and Catingal also show ERR anomalies, mainly La, Ce and Th, with highest contents in Catingal.

INTRODUÇÃO

Ocorrências de coríndon são pouco conhecidas no Brasil. No estado da Bahia estão registradas quatro ocorrências, de acordo com o Mapa Gemológico do estado (Couto, 2000), das quais foram coletadas amostras com o objetivo de caracterização química do material. A maior parte dos depósitos estudados concentra-se na porção centro-sul do estado, sendo o acesso a partir da capital, Salvador, distante respectivamente cerca de 450km para Catingal, 600km para Lajedinho e 400km para Itaetê (rio Paraguaçu). Uauá é a ocorrência mais ao norte do estado, próximo à divisa com Pernambuco, distando cerca de 650km da capital. A figura 1 mostra a localização dessas ocorrências no estado da Bahia. As amostras obtidas foram moídas e submetidas a análises por difratometria de raios X e por ativação neutrônica (INAA) e seus resultados comparados.

CONTEXTO

A ocorrência de Catingal é mencionada há muito tempo em relatórios e estatísticas do setor mineral no estado, não obstante a quase total ausência de dados mais detalhados. O coríndon é encontrado em depósitos primários, como porfiroblastos centimétricos em biotita gnaisses, com auréolas de feldspato em torno desses cristais. O mineral apresenta-se em cristais euédricos e com colorações variando de castanho-escuro até verde-amarelado, com alguns mostrando certa transparência. A presença de diásporo, que normalmente se concentra em planos de geminação polissintética, parece ser a principal causa da diminuição da transparência nos cristais opacos desse coríndon (Liccardo *et al.*, 2001). O Fe_2O_3 em teores consideráveis costuma ser o agente causador da coloração verde-amarelada e mesmo da tonalidade castanho-escura de certos exemplares. Freqüentemente a mistura de tonalidades e a variação de cores desse tipo de material é resultado de mais de um mecanismo de causa de cor. Quando exposto à luz ultravioleta, o coríndon de Catingal apresenta reação moderada de cor anil em ondas curtas e também em ondas longas.

A mineralização de coríndon da fazenda Lajedinho, município de Vitória da Conquista, está hospedada em tremolita-actinolita-clorita xisto associado a material de natureza caulinítica e quartzo/calcedônia (Couto, 2000). Regionalmente predominam terrenos gnáissicos, arqueanos/paleoproterozóicos, localmente migmatizados, com lentes de rochas básicas e ultrabásicas, geralmente xistificadas, além de rochas calcissilicáticas. A paragênese aliada à geologia local da mineralização indica a possibilidade da geração de coríndon plagioclasitos, derivados da interação de pegmatitos quartzo-feldspáticos com rochas básicas, através de processos de dessilicificação (Couto, 2000). Outra possibilidade genética está relacionada ao metamorfismo regional sobre sedimentos argilosos ricos em alumina, gerador dos xistos mineralizados (Couto, 2000; Liccardo *at al.*, 2000). Segundo informações do Departamento Nacional de Produção Mineral deste depósito foram extraídos, pela mineração titular da área, cerca de 200 quilogramas de coríndon. O material encontrado apresenta-se em cristais prismáticos, euédricos a subédricos com coloração rósea, translúcidos a opacos. Boa parte desse material apresenta aproveitamento gemológico, principalmente na forma de cabochões de tamanho grande e coloração predominantemente rosa escuro. Quando exposto à luz ultravioleta, o coríndon de Lajedinho apresenta reação de cor vermelha forte em ondas curtas, e muito forte em ondas longas, possivelmente resultante da presença do Cr_2O_3.

Os depósitos de coríndon do rio Paraguaçu estão localizados nas proximidades do município de Itaetê. São depósitos coluvionares e aluvionares recentes. Esses depósitos consistem em areias pouco selecionadas, com grande participação de argila. Os grãos dessa areia se mostram angulosos, caracterizando pouco transporte. Grãos com intercrescimentos sillimanita-rutilo e sillimanita-magnetita são comuns, enquanto que sillimanita-coríndon são raros, mas evidenciam uma possível relação paragenética (Liccardo *et al.*, 2001). As inclusões sólidas encontradas nos fragmentos do coríndon de Paraguaçu foram rutilo, monazita, zircão, diásporo e moscovita. Esse coríndon quando exposto à iluminação ultravioleta mostrou fluorescência moderada de cor anil em ondas curtas e moderada de cor púrpura em ondas longas.

Em Uauá, o coríndon está situado na fazenda Boa Vista, município de Uauá, sendo a rocha hospedeira hornblenda gabro, em contato com granito gnáissico. Foram retirados no local cristais com 0,5 a 2 centímetros, opacos, de coloração predominantemente vermelha, sempre associados a envoltórios de muscovita. Esse coríndon quando exposto à iluminação ultravioleta mostrou reação forte de fluorescência para o vermelho em ondas curtas e muito forte em ondas longas. Amostras dessas quatro ocorrências foram identificadas por difratometria de raios X e seus parâmetros de cela foram calculados, mostrando variações em relação aos valores teóricos (a 4.750 e c12.980) conforme Tabela 1.

Resultados sobre a composição química foram obtidos através de análise por ativação neutrônica nos laboratórios do CDTN/CNEN, em Belo Horizonte. Duas amostras de cada ocorrência foram pulverizadas, tratadas com ácidos (HCl, HNO_3 e HF) e lavadas, de modo a minimizar a interferência de inclusões e impurezas nos resultados. Cerca de 500mg do pó foram irradiados no reator TRIGA MARK-I IPR-R1 juntamente com amostras-padrão e os teores dos elementos foram obtidos com base na comparação dos espectros. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos destas análises para os principais elementos menores e traço.

CONCLUSÕES

As variações encontradas nos parâmetros de cela unitária das amostras analisadas podem ser atribuídas à presença de Cr e Fe substituindo o Al na estrutura do mineral. Além disso, essas variações representam assinaturas características para cada ocorrência, quando associadas a outros indícios.

Em relação à composição química, Fe e Cr são provavelmente os principais agentes de causa de coloração no coríndon analisado. O teor elevado de Cr em Paraguaçu e Uauá resulta na coloração vermelha das amostras. Em Paraguaçu, principalmente, o elevado teor de Fe também é responsável pelos tons castanhos desse material, o que poderia ser modificado por um tratamento térmico adequado (Themelis, 1992). Em Lajedinho não é descartada a participação do Mn juntamente com o Cr como agentes causadores das colorações vermelho e rosa intenso. No caso do coríndon de Catingal, a proporção muitas vezes maior de Fe em relação ao Cr indica ser provavelmente o Fe^{3+} o causador dos tons verde-amarelados nas amostras.

As relações Cr/Ga são um forte indicativo sobre a gênese do coríndon em vários lugares do mundo, principalmente em depósitos secundários, onde não se têm indícios das rochas que originaram esse mineral (Schwarz *et al.*, 1996; Schwarz & Stern 2000; Sutherland & Schwarz 2001). Relações positivas de Cr/Ga apontam gênese relacionada a processos metamórficos e relações negativas são associadas a processos ígneos ou possivelmente escarníticos. Os resultados dessa relação para as amostras analisadas apontaram para todos os depósitos uma gênese metamórfica. Amostras de Paraguaçu e Catingal mostraram, ainda, valores de La e Ce e ainda Th, com valores mais elevados em Catingal. Em Lajedinho e Uauá esses elementos não foram detectados. A partir da presença de ETR, não se descarta a possibilidade de centros de cor interagirem com os outros mecanismos de causa de coloração nas amostras de Paraguaçu e Catingal. A compreensão da composição química e do grau de aplicabilidade dos tratamentos existentes para o coríndon na Bahia podem viabilizar novas jazidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COUTO, P.A. 2000. *Mapa Gemológico do Estado da Bahia: texto explicativo*. Salvador, CPRM, 56p.il.

LICCARDO, A.; CÉSAR-MENDES, J.; ADDAD, J.E.; JORDT-EVANGELISTA, H. & CHODUR, N.L. 2001. Coríndon do Estado da Bahia, Brasil. Congresso Latinoamericano de Geologia; Congresso Uruguayo de Geologia, 3. Montevidéu, 1:50. pdf.

LICCARDO, A., JORDT-EVANGELISTA, H. & CÉSAR-MENDES, J. 2000. Coríndon de Catingal, BA – Caracterização Preliminar e Potencial para Tratamento Térmico. *Simpósio Brasileiro de Tratamento e Caracterização de Gemas*, 1. Resumos. Ouro Preto:34.

SCHWARZ, D.; PETSCH, E.J. & KANIS, J. 1996. Sapphires from Andranondambo Region, Madagascar. *Gems&Gemmo.*, 32: 80-99.

SCHWARZ, D. & STERN, W.B. 2000. Chemical Fingerprinting as a tool for the Characterisation of Gem Corundums from different genetic environments. *International Geological Congress*, 31. Rio de Janeiro. CD-Rom.

SUTHERLAND, F.L. & SCHWARZ, D. 2001. Origin of gem corundums from basaltic fields. The Australian Gemmol., 21(1):30-33.

THEMELIS, T. 1992. *The heat treatment of ruby and sapphire*. USA, Gemlab Inc., 236p.

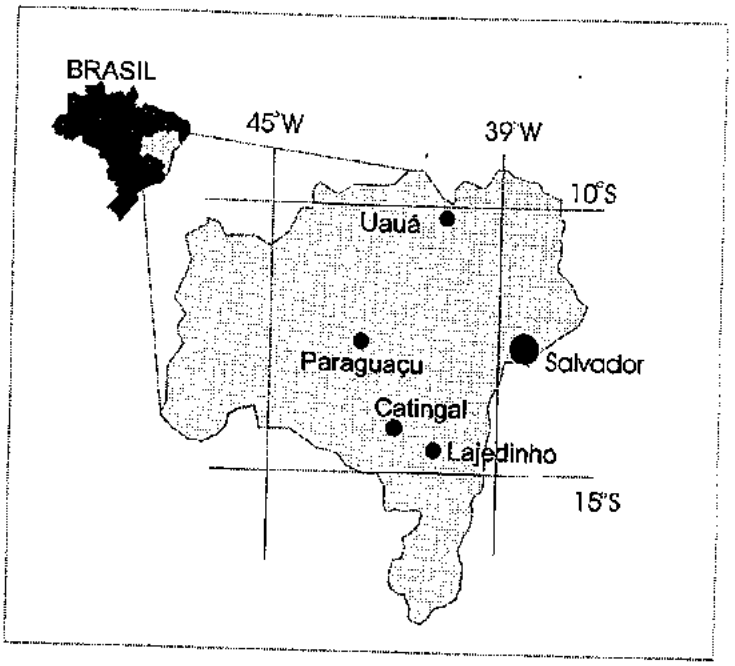


Figura 1. Mapa de localização das ocorrências de coríndon na Bahia.

Tabela 1. Parâmetros de cela calculados por difratometria de raios X em amostras das ocorrências estudadas

	a	c	V
Paraguaçu	4.750(5)	12.990(1)	253.7(4)
Lajedinho	4.762 (8)	13.010(6)	255.5(2)
Catingal	4.761(2)	12.999(8)	255.8(2)
Uauá	4.764 (3)	13.051(5)	255.6 (2)

Tabela 2. Resultados obtidos em INAA para elementos menores e traços em coríndon da Bahia (ppm).

Elemento Incerteza (%)	Cr (2)	Fe (5)	Ga (2)	Na (3)	Ta (5)	Th (3)	Ce (10)	La (4)	Mn (10)
Paraguaçu 1	2403	2539	166	124	4	9	16	9	9
Paraguaçu 2	1987	2743	145	102	–	5	11	7	7
Lajedinho 1	614	717	27	119	–	–	–	–	35
Lajedinho 2	886	863	29	80	–	–	–	–	29
Catingal 1	75	9439	102	64	1	10	31	14	22
Catingal 2	146	11963	138	107	–	41	70	129	19
Uauá 1	2837	1272	33	137	–	–	–	–	7
Uauá 2	3426	1536	47	98	–	–	–	–	5

LITOGEOQUÍMICA DO COMPLEXO GNÁISSICO-MIGMATÍTICO NO TERRENO RIO CAPIBARIBE – BLOCO CARPINA – PROVÍNCIA BORBOREMA

Accioly, A.C.A.[1]; McReath, I. [1]; Santos, E.J.[2], Torres, H.H.F [1] & Santos, A.C.[2]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM-SUREG-RE/PE). geremipe@re.cpm.gov.br; b Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. ianmcr@usp.br; [2]Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências. edilton@ufpe.br;. almany@ufpe.br

ABSTRACT

The studied area is located in the Borborema Province, Northeast Brazil. It forms part of the Rio Capibaribe Terrane, which can be separated into basement blocks and supracrustal belts with different lithostratigraphies. This paper presents the results of geochemical analyses of migmatites known as the Gneiss-Migmatite Complex (GMC) of the Carpina Block, which is considered as basement and forms the host rocks of Sthatherian-age gabbros and anorthosites. The GMC is composed by mafic and felsic bands with igneous affinities. The mafic bands have a Nd T_{DM} model age of 2.4 Ga with εNd(t) = –3.7. The geochemical characteristics are similar to those of average Paleoproterozoic Continental Crust.

INTRODUÇÃO

A área estudada localiza-se na Zona da Mata do estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil. Está situada na Província Borborema e pertence ao denominado Terreno rio Capibaribe (TRC) o qual se justapõe pelo lado Sul ao Terreno Pernambuco-Alagoas, do qual é separado através do Lineamento Pernambuco e pelo lado norte ao Terreno Alto Moxotó (Santos & Medeiros, 1999). O TRC é dividido em Blocos e Faixas com características litoestratigráficas distintas entre si. As rochas abordadas no presente trabalho pertencem ao Bloco Carpina e correspondem ao Complexo Gnáissico-Migmatítico (CGM), rochas migmatíticas consideradas como embasamento encaixante das rochas básicas e ultrabásicas Estaterianas do Complexo Metanortosítico de Passira (Accioly, 2001). Teixeira (1988) obteve uma idade isocrônica Rb-Sr de 2,0 Ga para o CGM do Bloco Glória do Goitá, no mesmo terreno e petrograficamente semelhante ao estudado, interpretada como de metamorfismo Tranzamazônico.

A análise litogeoquímica das rochas do CGM objetivou identificar o protólito das bandas máficas e félsicas (paleo (?), meso, e neossoma) com base nas características normativas, no padrão de elementos terras raras, e em diagramas expandidos de elementos-traço (*spidergrams*).

LITOGEOQUÍMICA E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Comparando-se os resultados analíticos com os obtidos petrograficamente, observa-se que não há dissimilaridades entre eles, pois refletem, aproximadamente, a composição protolítica estimada ígnea, guardando as devidas ressalvas por se tratar de um sistema metamórfico.

As rochas constituintes do CGM são, conforme a classificação química proposta por Cox et al. (1979) e suprimindo-se o prefixo meta-, assim definidas: 1) bandas félsicas tonalíticas a granodioríticas; 2) bandas máficas, monzogabróicas/ monzodioríticas a predominantemente dioríticas; 3) bandas intermediárias quartzo monzodioríticas.

As bandas máficas são parcialmente coríndon normativas e em parte, hiperstênio + olivina normativas. Já as bandas félsicas são sobressaturadas com quartzo normativo, algumas de constituição leucotonalítica apresentando coríndon normativo com $Na_2O>4K_2O$ (trondhjemíticas). De uma maneira geral, as rochas constituintes das bandas félsicas apresentam concentrações de SiO_2 em torno de 67-73% com a razão $Na_2O/K_2O>1$ e alumina entre 13 e 15%.

Os dados de elementos-traço obtidos para as bandas félsicas e máficas foram projetados em diagramas expandidos de elementos incompatíveis em relação ao manto e normalizados para a crosta continental (Taylor & McLennan, 1985) e para o manto primitivo (Wood, 1979).

Em *"spidergrams"* normalizados para a crosta continental (Figura 1) observa-se que as bandas félsicas possuem teores normalizados de Sr, Rb, Nb, La, Ce, Y e Yb próximos à unidade com anomalias positivas de Ba e U, e negativas de Eu e Dy. As bandas máficas apresentam assinaturas com picos positivos de La, Ba e Zr , com La_N cerca de 10 vezes a crosta continental

Em padrões normalizados para o manto primitivo (figura 2), observa-se que tanto as bandas félsicas quanto as bandas máficas mostram enriquecimento nos elementos litófilos LILE em relação aos elementos HFSE, com picos em Ba, Th, e La e depressões em Eu, Dy e Nb. As bandas máficas chegam a apresentar La_N e Ba_N com cerca de 200 vezes o manto primitivo.

As bandas máficas e félsicas apresentam um padrão inclinado (figura 3) de ETR, com valores normalizados para o condrito (Evensen *et al.*, 1980), configurando razões de La_N/Yb_N da ordem de 20 para as máficas e 70 para as félsicas. Leve anomalia negativa de Eu é observada nas bandas félsicas de constituição granodiorítica, ao passo que a amostra do leucotonalito apresenta forte anomalia negativa de Eu, com $Eu^*/Eu_N = 10$. Nas bandas máficas não se observa anomalia de Eu. A amostra do leucotonalito exibe um padrão semelhante aos de metatrondhjemitos descritos por Melo (1998) e Santos (1995) em rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico nas regiões de Barro Vermelho e Floresta (Complexo Floresta), respectivamente.

As bandas félsicas e máficas apresentam valores de I_{Sr} entre 0,702-0,703 próximos do reservatório mantélico primitivo do Paleoproterozóico Inferior. A idade modelo Nd (T_{DM}) obtida para a amostra da banda máfica é de 2,4 Ga com valor de εNd, de –3,74.

CONCLUSÕES

Com base nos dados apresentados, o CGM do Bloco Carpina apresenta um caráter protolítico ígneo de natureza diorítica, deformado e metamorfizado. Constatou-se que o CGM de outros blocos, tanto do TRC como do Terreno Alto Moxotó, os quais possuem características semelhantes aos estudados, são passíveis de serem também hospedeiros de rochas básicas (Complexo Gabróico Barro Vermelho) diferentes de áreas onde o CGM apresenta uma natureza híbrida (sedimentar+ígnea). A idade modelo obtida sugere que o CGC represente uma crosta paleoproterozóica. Os dados geoquímicos corroboram tal interpretação. Os dados geoquímicos e isotópicos sugerem que o material original dos dioritos (bandas máficas) tenha sofrido uma contaminação por interação com material crustal mais antigo e/ou material fonte de manto enriquecido.

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Ignez Guimarães (Universidade Federal de Pernambuco), pela análise isotópica Sm-Nd. Ao CPGEO, ao Prof. Dr. Waldecir Janasi (Universidade de São Paulo), pela análise isotópica de Rb-Sr e parte das análises litogeoquímicas realizadas, respectivamente, e ao Geol. Benício Montenegro (SECLAB-CPRM), pela contribuição para os estudos petrográficos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGÁFICAS

ACCIOLY, A.C.A. 2001. *Geologia, Geoquímica e Significado Tectônico do Complexo Metanortosítico de Passira – Província Borborema – Nordeste Brasileiro.* São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 168p. Tese de doutorado.

BARBOSA, A.G. 1990. *Folha Limoeiro - Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - 1:100.000 - Recife.* Recife, CPRM/DNPM, 124p.

COX, K.G.; BELL, J.D.; PANKHURST, R.J. 1979. *The Interpretation of igneous rocks.* London, George Allen & Unwin, 450p.

EVENSEN, N.M.; HAMILTON, P.J. & ONIONS R.K. 1978. Rare earth element abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42:1199-1212.

SANTOS, E.J. & MEDEIROS, W.C. 1999. Constraints from granitic plutonism on Proterozoical crust growth of the zone Transversal Domain Borborema Province, NE Brazil. *Rev. Bras. Geoc.*, 29(1)73-84.

WOOD, D.A. 1979. A variably veined sub-oceanic upper mantle-genetic significance for mid-ocean ridges basalts from geochemical evidence. *Geology*, 7:499-503

TAYLOR, R.S. & McLENNAN, S.M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. London, Blackweel, 312p.

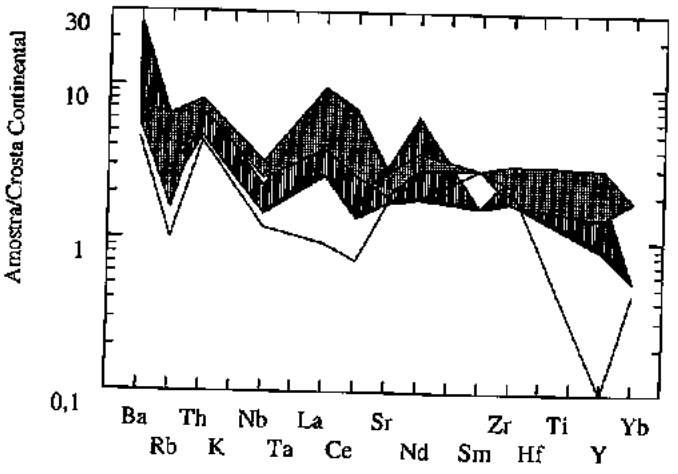


Figura 1. "*Spidergrams*" para as bandas félsicas e máficas do CGM. Quadrados representam a variação dos padrões das bandas máficas; listras, as bandas félsicas; linha preta o padrão do leucotonalito.

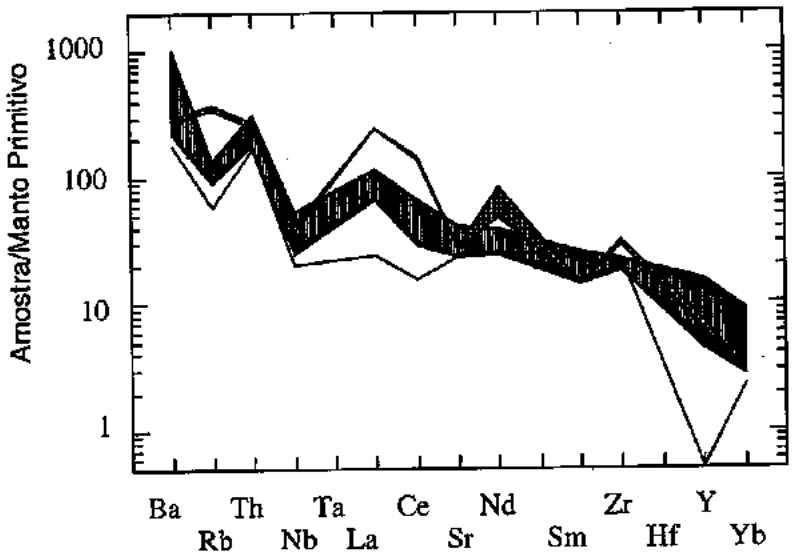


Figura 2. *"Spidergrams"* para as bandas félsicas e máficas do CGM. listras representam a variação dos padrões das bandas máficas; quadrados representam a variação dos padrões das bandas félsicas, A linha preta representa o padrão do leucotonalito.

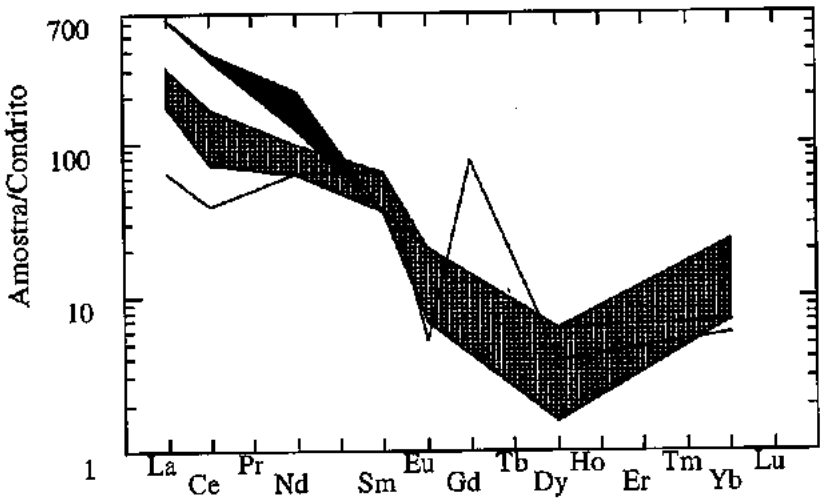


Figura 3. padrão ETR para as bandas félsicas e máficas dos gnaisses migmatíticos normalizados para o condrito - C1. Quadrados representam a variação das bandas máficas, listras representam as bandas félsicas, a linha preta representa o padrão do leucotonalito.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS DE ORIGEM NACIONAL

Saueia, C.H.R.[1]; Mazzilli, M.P.[1] & Favaro, D.I.T.[2]

[1]Laboratório de Radiometria Ambiental; [2]Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo-SP. mazzilli@net.ipen.br

ABSTRACT

The Brazilian phosphate fertilizer is obtained by wet reaction of igneous phosphate rock with concentrated sulphuric acid, giving as final product phosphoric acid and dihidrate calcium sulphate or phosphogypsum as by-product. Phosphoric acid is the starting material for triple superphosphate (TSP), single superphosphate (SSP), monoammonium phosphate (MAP), diammonium phosphate (DAP). Multielemental characterisation of this fertilizer, were performed with the instrumental neutron activation analysis technic (INAA) followed by gamma ray spectrometry. Twenty two elements was determined, some of them are concentrated during the phosphate fertilizer production in level in which they can be considered pollutant to environment.

INTRODUÇÃO

O fertilizante é considerado um componente essencial para a comunidade agrícola mundial, uma vez que sua utilização tem por finalidade aumentar e repor os nutrientes naturais do solo, que podem ter sido perdidos por desgaste ou erosão. Os fertilizantes comercializados são compostos basicamente de nitrogênio (N), potássio (K) e fósforo (P). Sua produção se dá por meio do beneficiamento da rocha fosfatada e constitui-se por três etapas: o beneficiamento físico do minério seguido por um tratamento químico e por último a preparação das misturas comerciais. Os principais produtos obtidos pela indústria de fertilizantes são o superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), o fosfato monoamônio (MAP) e o fosfato diamônio (DAP).

A matéria prima básica utilizada nas indústrias de fertilizantes são os minérios apatíticos, provenientes de rochas fosfatadas com alto teor de P_2O_5, sendo este o responsável pela associação existente entre os fertilizantes e os elementos urânio e tório e terras raras. Portanto, a fabricação bem como o uso de fertilizantes fosfatados podem redistribuir alguns elementos que em quantidades acima dos níveis normais no meio ambiente são considerados poluentes.

As indústrias nacionais de fosfatados utilizam o processo de produção denominado via úmida. O processo consiste no ataque ácido do concentrado de rocha fosfatada, que atualmente é feito com ácido sulfúrico concentrado e água, originando ácido fosfórico e sulfato de cálcio como sub-produto, também denominado fosfogesso. Após o ataque químico, a polpa da reação é filtrada e ocorre a separação entre o fosfogesso e o ácido fosfórico. A reação a seguir mostra o processo de obtenção de ácido fosfórico denominado via úmida:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10H_2SO_4 + 10nH_2O \rightarrow 10CaSO_4nH_2O + 6H_3PO_4 + 2HF$$

Na equação da reação, n é o grau de hidratação no qual o sulfato de cálcio se cristaliza. As indústrias nacionais obtêm o fosfogesso na forma dihidratada por ser o processo de custo menos elevado e ser adaptável a rochas com teores diferentes de fosfato.

Durante o ataque químico do concentrado fosfático, dependendo das condições do processo e da relação estequiométrica, pode ser produzido o fertilizante denominado superfosfato simples (SSP), ou ainda o ácido fosfórico que reagindo novamente com o concentrado fosfático origina outro fertilizante denominado superfosfato triplo (TSP).

Os fertilizantes amoniados denominados monoamônio fosfato (MAP) e diamônio fosfato (DAP) são obtidos pela reação do ácido fosfórico com amônia (NH_3) em proporções adequadas.

Com o processo, os elementos que se encontram na rocha matriz são redistribuídos nos produtos intermediários, finais e sub-produtos podendo, eventualmente, se concentrar alcançando níveis indesejáveis.

Devido a esta problemática, o objetivo deste trabalho é caracterizar do ponto de vista elementar os fertilizantes fosfatados da indústria brasileira. Para isto está sendo utilizada a análise por ativação com nêutrons instrumental (AAN), com a quantificação de U e Th, terras raras e outros elementos de interesse.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram cedidas pelas três principais indústrias de fosfatados nacionais denominadas A, B e C. Antes de serem analisadas foram secas em estufa a 60°C até obter massa constante e em seguida foram peneiradas seqüencialmente em malhas de 30 e 60 mesh, para a obtenção de um pó finamente dividido e então foram estocadas em dessecador à temperatura ambiente.

Determinação dos elementos por análise por ativação com nêutrons (AAN)

A análise por ativação com nêutrons é um método de análise multielementar não destrutivo, podendo-se determinar até 40 elementos em uma mesma medida (Sabir *et al.* 1995; Larizzatti *et al.*, 2001; Randle & Al-Jundi, 2001). Esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos-traço em quantidades da ordem de ppm e ppb, em matrizes variadas. Uma vez que a intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do elemento na

amostra, é possível determinar as concentrações dos elementos de interesse nas amostras por meio de comparações com concentrações em padrões certificados. Os padrões de referência empregados neste trabalho foram Soil-7, fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e SRM-2704 - (Buffalo River Sediment) fornecido pelo NIST (USA).

O procedimento experimental compreende a irradiação das amostras pré-tratadas e dos padrões nas mesmas condições. As massas das amostras e dos padrões utilizados são de aproximadamente 150 e 120 mg respectivamente que, depois de pesadas, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN e logo após são feitas as medidas da radiação gama induzida utilizando-se um detetor de germânio HPGe.

RESULTADOS

Foram determinados os elementos Ba, Br, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zr. A tabela 1 mostra os resultados obtidos para as amostras de rocha fosfatada e fertilizantes das indústrias A, B e C de procedência nacional. As concentrações são dadas em µg.g-1, exceto os indicados por porcentagem.

No caso do fertilizante SSP da indústria A, os elementos terras raras, bem como os metais Ba, Co, Fe, Hf, Na, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zr estão presentes em concentrações próximas às encontradas na rocha usada como matéria prima. Somente os elementos Br e Cr apresentaram concentrações diferentes.

No fertilizante TSP da indústria B, os elementos terras raras e os metais Ba, Br, Hf, Na, Sc, Ta e U também apresentaram suas concentrações próximas às da rocha fosfatada utilizada como matéria prima.

O resultado observado para os dois tipos de fertilizantes SSP e TSP era esperado, uma vez que ambos são obtidos pela mistura direta da rocha com o ácido fosfórico.

Para os fertilizantes MAP e DAP, apenas os metais Cr, Fe, Lu, Ta, U e Yb apresentaram concentrações próximas as da rocha fosfatada.

AGRADECIMENTO

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela concessão de auxílio à pesquisa processo 141792/01-9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SABIR, A.; LABRAIMI, M.; EL MAGHRAOUI, M. & ABBE, J.C. 1995. Neutron activation analysis of Atlantic Moroccan marine sediments. *Appl. Rad. Isotope.*, 46 (6/7):623-624.

LAZZARATTI, F.E.; FÁVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P. & PIOVANOE.L. 2001. Multielmental determination by instrumental neutron activation analysis and recent sedimentation rates using 210Pb dating methods at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249 (1):263-268.

RANDLE, K. & AL-JUNDI, J. 2001. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249(2):361-367.

Tabela 1. Concentração em µg.g-1para os elementos determinados por ativação neutrônica nas amostras de rocha fosfatada e fertilizantes da indústria nacional.

	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Eu
RF (A)	(1,4±0,2)10^3	(7,0±0,5)10	(2,8±0,2)10^2	(5,9±04)	(3,9±0,5)10	(4,0±0,3)10
SSP	(9,3±0,8) 10^2	(4,0±1,0)	(1,1±0,07)10^3	(5,9±0,2)	(6,0±1,0)	(1,8±0,1010
RF (B)	(6,7±,0,9) 10^2	(5,4±0,4)10	(1,5±0,09)10^3	(3,2±0,3)	(2,0±0,3)10	(2,9±0,2)10
TSP	(1,0±0,2) 10^3	(4,7±0,2)10	(1,6±0,09)10^3	(9,2±0,4)	(4,0±0,5)10	(2,9±0,2)10
RF (C)	(5,6±0,6)10^3	(8,5±0,6)10	(3,4±0,2)10^2	(4,4±0,4)	(4,9±0,6)10	(4,5±0,3)10
MAP	(9,7±0,2)10^3	(6,5±0,3)10	(2,6±0,2)10^3	(7,5±0,4)	(5,4±0,6)10	(3,2±0,2)10
DAP	(7,3±1,3)10^3	(2,7±0,1)10	(7,3±0,5)10^3	(1,3±0,1)10	(3,8±0,5)10	(1,6±0,1)10

	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu	Na
RF (A)	(7,7±0,2)10^1	(7,7±0,4)	ND	(1,1±0,009)10^2	(0,4±0,1)	(3,2±0,3)10^3
SSP	(4,9±0,1)10^1	(4,6±0,3)	(3,6±0,6)10	(5,0±0,03) 10^1	(1,7±0,2)10^1	(4,0±0,3)10^3
RF (B)	(5,5±0,2)10^1	(4,3±0,4)	ND	(7,2±,0,06)10^2	(0,7±0,1)	(1,6±0,2)10^3
TSP	(1,23±0,02)	(6,0±1,0)	(1,2±0,2)10	(4,0±0,03) 10^1	(1,2±0,1)	(1,0±0,09)10^3
RF (C)	(1,11±0,02)	(9,0±1,0)	(9,0±7,0)	(1,3±0,01)10^2	(0,4±0,1)	ND
MAP	(1,35±0,02)	(1,5±0,1)10	(4,0±1,0)	(1,2±0,01)10^2	(0,5±0,1)	(1,5±0,1)10^3
DAP	(1,92±0,03)	(5,5±0,5)	(8,0±2,0)	(1,6±0,01)10^2	(0,7±0,1)	(1,1±0,08)10^3

	Nd	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb
RF (A)	(2,0±1,1)10^2	(0,5±0,2)	(1,7±0,01)10	(1,4±0,04)10^2	(1,9±0,7)10	(0,5±0,2)10
SSP	(5,3±1,3)10^2	(2,4±0,4)10	(8,7±0,1)	(6,6±0,4)10	(1,1±0,3)10	(0,4±0,1)10
RF (B)	(1,1±0,7)10^2	(0,8±,0,2)	(1,4±0,01)10	(9,2±0,3)10	(0,4±0,2)10	(0,5±0,2)10
TSP	(4,4±0,8)10^2	ND	(2,2±0,03)10	(5,2±0,3)10	(0,3±0,1)10	(0,4±0,1)10
RF (C)	(2,2±1,3)10^2	(0,8±0,2)	(1,5±0,01)10	(1,5±0,05)10^2	(1,2±0,5)10	(0,5±0,2)10
MAP	(1,6±0,4)10^2	ND	(1,9±0,02)10	(1,6±0,1)10^2	(1,1±0,3)10	(1,0±0,3)
DAP	(2,5±0,5)10^2	(0,3±0,1)	(2,8±0,03)10	(3,1±0,2)10	(0,9±0,2)10	(0,2±0,1)10

	Th	U	Yb	Zr
RF (A)	(6,3±0,4)10	(5,1±1,2)10	(1,0±0,1)10	(1,6±0,6)10^2
SSP	(2,5±0,2)10	(3,3±0,3)10	(1,6±0,3)	(1,6±0,4)10^2
RF (B)	(7,0±0,5)10	(2,4±0,6)10	(1,0±0,1)10	(7,6±3,0)10^2
TSP	(1,3±0,09)10^2	(1,8±0,2)10	(1,1±0,2)10	(1,4±0,3)10^3
RF (C)	(6,0±0,4)10	(2,8±0,8)10	(0,9±0,1)10	(1,5±0,6)10^2
MAP	(5,7±0,4)10	(2,3±0,3)10	(0,9±0,2)10	(9,4±3,0)10^2
DAP	(3,0±0,2)10	(3,0±0,3)10	(0,6±0,1)10	(4,2±0,9)10^2

ND = não determinado.

LITOGEOQUÍMICA DAS ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL NA BACIA DO PARANÁ

Machado, FB.[1]

[1]Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro-SP. fabiobm@rc.unesp.br

ABSTRACT

Parana Basin has one of the biggest volcanic manifestations occurred on Earth, in continental environment, called Serra Geral Formation, which shows bimodal composition, dominated almost entirely by basalts of toleitic affinity. There are acid rocks in top of the basaltic spills of Serra Geral Formation (riodacites and rhyolites), marking the volcanic event's end, which are divided in two groups: Palmas Member (aphyric with granophyric matrix) and Chapeco Member (highly porphyritic). Geochemistry studies applied to these two groups, shows that Palmas Member's rocks can be divided in four magma's types: Santa Maria, Anita Garibaldi, Jacuí and Caxias do Sul. Chapecó Member's rocks can be divided in two magma types: Ourinhos and Guarapuava. Those magma types are concentrated in specific plateaus, in east-central part of Parana Basin, so, is possible to correlate with different points of effusion of Serra Geral Formation's acid cretaceous magmatism.

INTRODUÇÃO

A bacia do Paraná, localizada no centro-sul do continente Sul Americano, apresenta em sua estratigrafia uma das maiores manifestações vulcânicas ocorridas em região continental no final do mesozóico. Foram 800.000km³ de lava que cobriram 75% da bacia do Paraná, totalizando uma área de 1.200.000km², com espessura média de 650m.

O magmatismo ocorrido na Bacia do Paraná, foi denominado de Formação Serra Geral, essencialmente de natureza básica e caráter toleítico, sendo constituído em 97,5% de basaltos e andesitos e os 2,5% restantes por riodacitos e riolitos com mais de 61% de SiO_2.

Embora volumetricamente inferior, estas rochas ácidas destacam-se daquelas de natureza básica-intermediária, por apresentarem petrografia e geoquímica bastante distintas e por marcar o fim do evento vulcânico ocorrido na bacia do Paraná.

GEOLOGIA REGIONAL

Na área ocorrem sedimentos pré-vulcânicos, denominados de Formação Pirambóia, composta por arenitos com intercalações de argilitos e siltitos, e Formação Botucatu, formados por arenitos avermelhados sendo considerados unidades triássico-jurássica. Os sedimentos pós-vulcânicos são representados pelos bancos de arenitos do Grupo Bauru, com alternâncias de lamitos e siltitos, estes sedimentos são considerados neocretácios.

As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, 132Ma±1Ma segundo Nardy (1995), foram originadas por um vulcanismo de origem fissural tratando-se de um das maiores manifestações vulcânicas, sobre o continente do planeta.

GEOQUÍMICA DAS ROCHAS ÁCIDAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL

O vulcanismo da bacia do Paraná possui uma natureza bimodal, representado por rochas de natureza básica e ácida. Assim sendo, pode-se caracterizar estratigraficamente a Formação Serra Geral como constituída essencialmente por três litotipos facilmente reconhecíveis através de suas características petrográficas e geoquímicas, sendo:

Rochas básicas-intermediárias - correspondem a basaltos e andesitos de afinidade toleítica, ocorrem em praticamente toda extensão da bacia.

Rochas ácidas do tipo Chapecó, denominadas ATC - são representadas por dacitos, riolito e quartzo latitos e riolitos, hipohialinos e porfiríticos com fenocristais de plagioclásio, em comparação com aquelas do tipo Palmas, denominadas ATP, são enriquecidas em TiO_2 (ATC/ATP=1,92), P_2O_5 (2,09), Ba (1,50), Sr (3,87), Ta (1,68), Hf (1,77), Zr (2,41), REE (La= 1,52, Ce= 1,5), e empobrecidas em Cs (0,15), Rb (0,48) Th (0,54), U (0,39) e Y (0,91) - Garland *et al.* (1995), Nardy (1995). Segundo estes autores as rochas do tipo Chapecó podem ser divididas em dois grupos geoquimicamente distintos denominados de Ourinhos (OU) e Guarapuava (GUA), como mostra os diagramas das figuras 01 e 02. Não existe correlação estratigráfica entre esses dois magmas-tipo.

Rochas ácidas do tipo Palmas (ATP), correspondem a riolitos e riodacitos, tipicamente afíricos, com textura "sal-e-pimenta", hipohialinos a hemialinos. Segundo Peate *et al.* (1992), Garland *et al.* (1995) e Peate (1997) três são os magmas-tipo responsáveis pelas rochas ácidas do tipo Palmas, sendo denominados de Anita Garibaldi (AG), Caxias do Sul (CS) e Santa Maria (SM), contudo neste trabalho, foi identificado mais grupo, denominado de Jacuí (JC), como mostra os diagramas das Figuras 3 e 4. Embora haja sobreposições nos valores geoquímicos, no geral, há um incremento na concentração de elementos do tipo LILE: Ba (AG= 633 ppm, CS= 625, SM= 710) e Rb (AG= 160 ppm, CS= 170, SM=

223); HFSB: Nb (AG= 21,6 ppm, CS= 21,5, SM= 24,8) e Zr (AG= 272 ppm, CS= 280, SM= 333).

De maneira geral, as rochas ácidas do tipo ATP e tipo ATC estão distribuídas em platôs na região sul da Bacia do Paraná, como mostra o mapa litogeoquímico da Figura 5. O estudo da estratigrafia química da região permite estabelecer com clareza que as rochas correspondentes ao magma-tipo Santa Maria estão estratigraficamente acima daquelas do tipo Anita Garibaldi, que por sua vez sobrepõem àquelas do tipo Jacuí e Caxias do Sul. As correlações estratigráficas entre os platôs mostram que as rochas ATC estão estratigraficamente acima das ATP.

CONCLUSÕES

Além das diferenças petrográficas e geoquímicas entre os litotipos ácidos Palmas e Chapecó é possível reconhecer quatro magmas-tipo nas rochas ATP (Santa Maria, Anita Garibaldi, Jacuí e Caxias o Sul) e outros dois para as rochas ATC (Ourinhos e Guarapuava).

Estes diferentes magmas-tipo constituem platôs em regiões claramente distintas fornecendo informações valiosas a cerca do vulcanismo da bacia, onde cada área delimitada no mapa da Figura 5 corresponde a uma zona distinta de efusão magmática de rochas ácidas da Formação Serra Geral, na Bacia do Paraná.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ERNESTO, M.; PACCA, I.G.; HIODO, F.Y. & NARDY,A.J.R. 1990. Paleomagnetism of the Mesozoic Serra Geral Formation – Southern Brazil. *Phys. Earth Plan. Inter.*, 64:153-175.

GARLAND, F.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.M. 1995. Description and Petrogenesis of the Paraná Rhyolites, Southern Brazil. *J. Petrol.*, 36(5):1193-1227.

NARDY, A.J.R. 1995. Geologia e Petrologia do Vulcanismo Mesozóico da Região Central da Bacia do Paraná. São Paulo, UNESP/Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 316p. Tese de Doutorado.

PEATE, D. 1997. The Paraná-Etendeka Province. In: MAHONEY, J.J. & COFFIN, M.F. (ed.). Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism. *Geophys. Monogr.*,100:217-245.

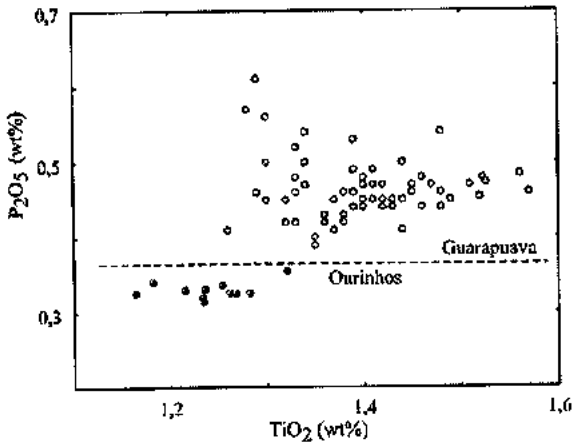


Figura 1. Diagrama TiO_2 versus P_2O_5, mostrando os diferentes magmas-tipo das rochas ácidas do tipo ATC.

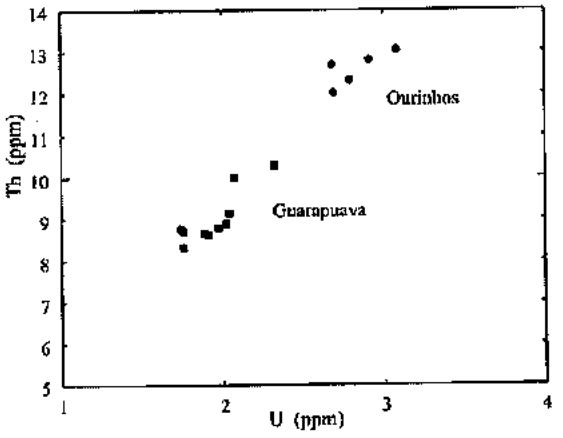


Figura 2. Diagramas U versus Th, mostrando os diferentes magmas-tipo das rochas ácidas do tipo ATC.

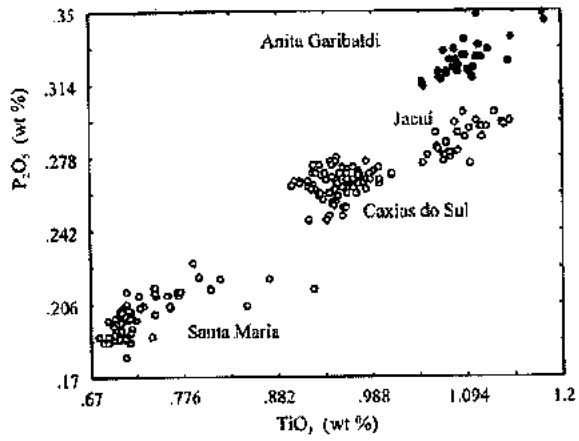


Figura 4. Diagramas U versus Th, mostrando os diferentes magmas-tipo das rochas ácidas do tipo ATC.

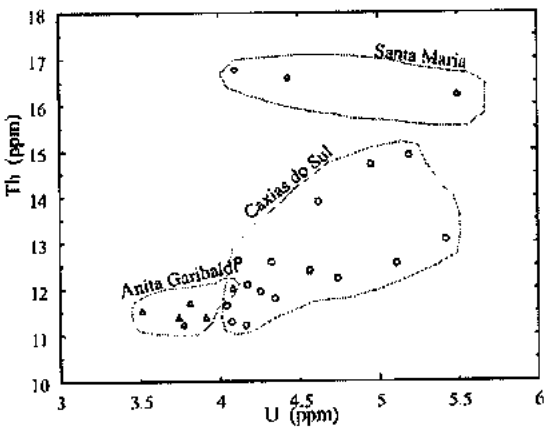


Figura 3. Diagrama TiO_2 versus P_2O_5, mostrando os diferentes magmas-tipo das rochas ácidas do tipo ATC.

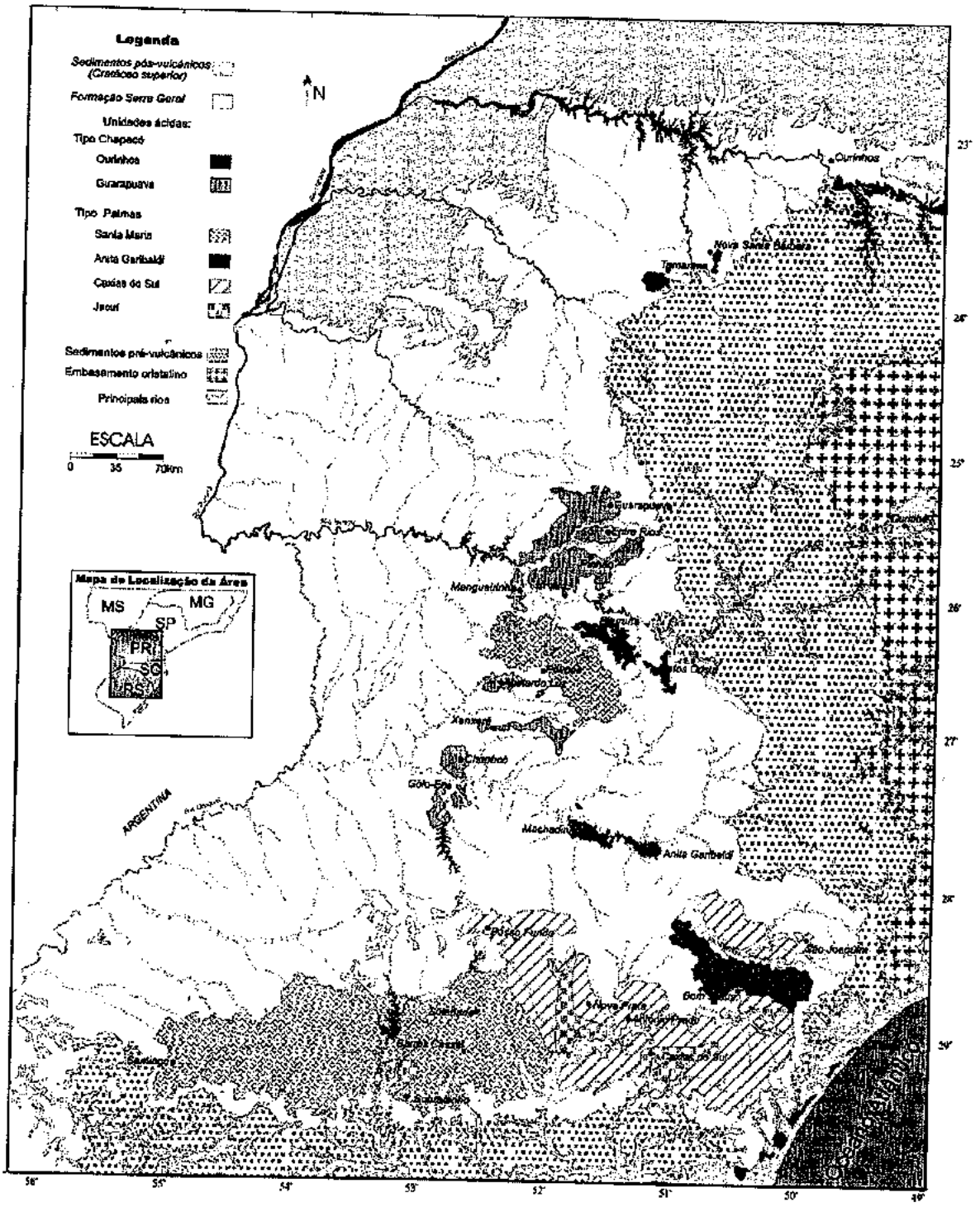


Figura 5. Mapa Litogeoquímico da Formação Serra Geral.

PETROGRAFIA E GEOQUIMICA DOS GNAISSES-MIGMATÍTICOS DO COMPLEXO ATUBA, PEDREIRA ATUBA, CURITIBA-PR: RESULTADOS PRELIMINARES

Silva, J.A.[1] & McReath, I.[2]

[1]Instituto de Geociências (USP). Mestranda programa de Geoquímica e Geotectônica. Josiane.as@bol.com.br;
[2]Instituto de Geociências (USP). Departamento de Geoquímica e Geotectônica.

ABSTRACT

The Atuba Complex is composed of migmatitic gneisses containing leucogranitic to alkali-feldspar leucogranitic leucosomes and granodioritic to quartz monzodioritic mesosomes. Preliminary studies have indicated that the rocks may have undergone at least two migmatizations, widely separated in time. Detailed petrographic analysis, cathodoluminescence mapping of feldspars, SEM/EDS and EMP mineral analyses are important tools in the identification of source rocks and their melting products. The rocks chosen for analysis include possible mesosomes and corresponding leucosomes. They are mainly subalkaline, with medium- to high-K affinities. Ti, P, Fe, Mn and Mg display negative correlations. The behaviours of Ti and P are probably controlled by sphene and apatite, while mica and amphibole control the other three elements. Some of the leucosomes are undersaturated in apatite and zircon, and also have very low Ti, Mg and Fe contents, suggesting that these leucosomes may be close to granitic minimum melts, and that accessory phases are not participating in the melting reactions. More data are necessary before Ca, Na, K and Al behaviours can be analysed.

INTRODUÇÃO

O Complexo Atuba, localizado numa faixa com direção NE-SW a nordeste do Estado do Paraná e sudeste do Estado de São Paulo, é limitado a N pelo Cinturão Ribeira, e a S pelo Cinturão Dom Feliciano. Os limites se fazem por zonas de cisalhamento (Figura 1). Estudos do sistema U-Pb em zircão (Sato *et al.* 2003) demonstraram a presença de núcleos paleoproterozóicos com herança arqueana, e bordas neoproterozóicas. Estudos preliminares da geologia do complexo (Siga Jr. *et al.*, 1995) sugerem que houve duas fases de migmatização, uma no paleoproterzóico, outra no brasiliano. Conseqüentemente, os modelos de balanço de massas durante migmatização (Hertongen e Gijbels, 1976; Olsen, 1984; Johannes, 1988), eventi=ualmente controlados por resultados experimentais (por. Ex., Singh e Johannes, 1988; Gardien *et al.*, 2000) terão que ser modificados para levar em conta a evolução polifásica:

Protólito → restito 1 + magma 1 (leucossoma 1
↓
restito 2 + magma 2 (leucossoma 2)

Para auxiliar na identificação das rochas-fonte e os produtos da fusão parcial, utilizam-se a petrografia convencional de detalhe, o mapeamento dos feldspatos por catodo-luminescência, exames por SEM/EDS, e análise mineral quantitativa por EMP. Posteriormente, as amostras selecionadas são analisadas para os elementos maiores e alguns traços por fluorescência de raios-X, e para os elementos terras raras por ICP-OES.

PETROGRAFIA

Os gnaisse-migmatitos da área da pedreira Atuba em Curitiba são bandados, compostos por níveis de leucossomas, raros melanossomas, e prováveis mesossomas. Os leucossomas ocorrem como níveis finos e descontínuos, com espessuras de 1 a 5 mm, e como bandas mais espessas, de 1 a 5 cm, contínuas, às vezes com bordas de melanossomas. As bandas mais espessas geralmente se intercalam com bandas mesocráticas, interpretadas como mesossomas em potencial.

Os leucossomas são inequigranulares, faneríticas, e contém K-feldspato, plagioclásio sódico, quartzo e pequenas quantidades de biotita como o único mineral ferromagnesiano. Algumas amostras contêm pequenas quantidades de zircão, apatita e titanita. Os grãos deste mineral são eu a sub-édricos. Entretanto, três amostras (ATU16(L), ATU18A(L) e ATU19) são desprovidos desses acessórios.

Os mesossomas são inequigranulares, com textura seriada. Contém plagioclásio mais cálcico que nas leucossomas, K-feldspato em menor quantidade, quartzo, biotita e hornblenda, esta freqüentemente em vias de substituição pela biotita. Os acessórios, geralmente inclusos nos minerais ferromagnesianos, especialmente a hornblenda, são zircão, apatita e titanita. Esta ocorre em grãos tanto amebóides como euédricos. As mesossomas são representadas pelas amostras analisadas quimicamente, ATU02, ATU04, ATU16(M) e ATU18(M).

A petrografia detalhada revelou que em alguns casos, os leucossomas contém pequenos agregados minerais que se semelham aos presentes nas mesossomas vizinhas, sugerindo que a separação dos minerais do restito pode ser ineficiente.

Um corpo granítico de maior porte é representado por um veio com espessura de até 1m aproximadamente, se encaixa concordantemente com a foliação principal. Esse granito é representado pela amostra ATU-12.

Para fins comparativos, analisou-se uma amostra de granito da Suíte Serra do Mar (JAS01D), encontrado a 30 km da pedreira Atuba.

GEOQUÍMICA

As amostras analisadas incluem possíveis mesossomas e leucossomas, incluindo-se alguns pares coexistentes, bem como mesossomas em que não foi possível separar, fisicamente, os pequenos corpos de leucossomas presentes, más que apresentam claras diferenças quanto às proporções volumétricas das leucossomas. Foram analisadas também, corpos graníticos individualizados, de maior porte que os leucossomas.

As rochas classificam-se como quartzo monzodiorito e granodiorito no caso dos mesossomas, e como granito e álcali-feldspato granito no caso dos leucossomas (Figura 2a). As rochas são subalcalinas a alcalinas (no caso dos leucossomas mais diferenciadas; Figura 2b), de afinidades desde baixo a médio K para os mesossomas a alto-K no caso dos leucossomas.

Os mesossomas e leucossomas são bem separadas em diagramas de variação bivariantes. Em alguns casos, as composições definem arranjos lineares (Figura 3a), em que os leucossomas são praticamente desprovidas de elementos normalmente concentrados nos minerais acessórios, em conformidade com as expectativas levantadas pela petrografia de detalhe. Em outros casos (Figura 3b), as composições de alguns leucossomas divergem das outras. Os leucossomas com baixíssimos teores de Zr (e P, também) são subsaturadas em zircão (e apatita) às temperaturas de *liquidus* esperadas (650-850°C: Watson e Harrison, 1984). Nos casos de Zr e P, os minerais-fonte principais, zircão e apatita, encontram-se protegidos dentro de minerais ferromagnesianos que pouco contribuem para a composição da fusão mínima. Entretanto, as concentrações mais expressivas de Zr em algumas leucossomas podem ter sido contribuídas pela fusão incongruente da biotita, mesmo que nenhuma fase anidra esteja preservada atualmente nas rochas.

Os minerais ferromagnesianos exercem forte controle sobre os teores de Fe, Mg e Mn nas leucossomas e mesossomas, como é de se esperar. Por outro lado, os controles sobre Ca, Na, Al e K, embora obviamente envolvendo os feldspatos, ainda estão sob investigação.

CONCLUSÕES

O estudo feito até o momento revela a necessidade de identificar com segurança, as rochas-fonte e os produtos da fusão parcial. Nos casos em que identificações satisfatórias foram obtidas, a possibilidade de desequilíbrio durante fusão ocasionado pela situação textural de minerais acessórios (Bea, 1996), e de separação ineficiente de magma e restito, tem forte influência sobre as composições dos leucossoma e mesossomas.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela Bolsa de Mestrado, à Bolsa de produtividade em Pesquisa cedida ao Ian McReath e as colaborações de Eleonora Vasconcellos, Miguel Ângelo Stipp Basei e Oswaldo Siga Junior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEA, F. 1996. Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *J. Petrol.*, 37(3):521-552.

GARDIEN, V.; THOMPSON, A.B.; ULMER, P. 2000. Melting of Biotite + Plagioclase + Quartz Gneisses: the role of H2O in the Stability of Amphibole. *J. Petrol.*, 41 (5):651-666.

HERTOGEN, J. & GIJBELS, R. 1976. Calculation of trace element fractionation during partial melting. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 40: 313-322.

JOHANNES, W. 1988. What controls partial melting in migmatites? *J. Metamorphic Petrol.*, 6: 451-465.

LE MAITRE, R.W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms*. Blackwell, Oxford, 193 p.

MIDDLEMOST, E.A.K. 1985. *Magmas and Magmatic Rocks: a introduction to igneous petrology*. Essex, Longman Group Limited, 266p.

OLSEN, S.N. 1984. Mass-balance and mass-transfer in migmatites from the Colorado Front Range. *Contrib. Mineral Petrol.*, 85: 30-44.

SATO, K.; SIGA JÚNIOR, O.; NUTMAN, A.P.; BASEI, M.A.S.; McREATH, I.; KAULFUSS, G. 2003. The Atuba Complex, Southern South American Platform: Archean Components and paleoproterozoic to neoproterozoic. *Gond. Rese.*, 6(2):251-263.

SIGA JÚNIOR, O.; BASEI, M.A.S.; REIS NETO, J.M.; MACHIAVELLI, A. & HARARA, O.M. 1995. O Complexo Atuba; um cinturão Paleoproterozóico intensamente retrabalhado no neoproterozóico. *Bol. IG-USP, Sér. Cient.*, 26:69-98.

SINGH, J. & JOHANNES, W. 1996. Dehydration melting of tonalities. Part I. Beginning of melting. *Contrib. Mineral Petrol.*, 125: 16-25.

WATSON, E.B. & HARRISON T. 1984. Accessory minerals and the geochemical evolution of crustal magmatic systems; a summary and prospectus of experimental approche. *Phys. Earth Planet Interiors*, 35:19-30.

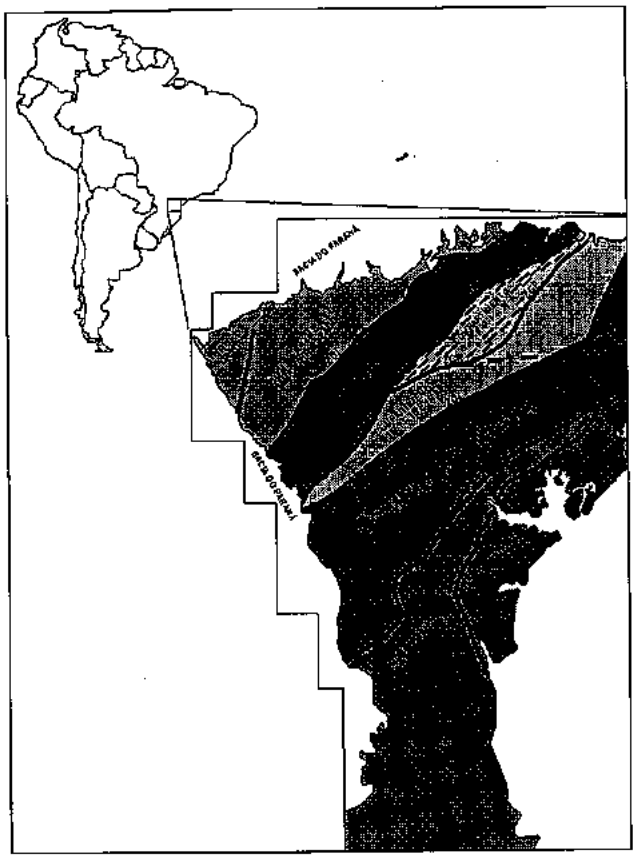


Figura 1. Localização e Compartimentação Tectônica.

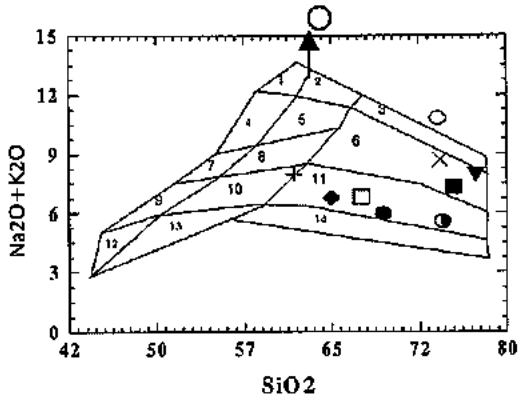


Figura 2a. Diagrama de classificação química, onde os leucossomas são classificados como 3-álcali-feldspato granito, 6-granito, e os mesossomas como 10-qzo monzodiorito e 11-granodiorito. Fonte: Middlemost (1985).

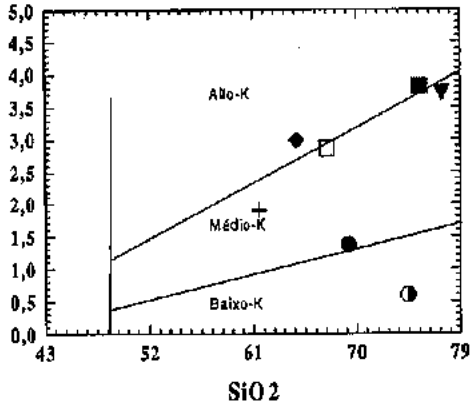


Figura 2b. Diagrama SiO_2 versus K_2O, onde as rochas predominam no campo média a alto K. As amostras ATU12 e ATU19 caem no campo do valores de K_2O acima de 8,0%. Fonte: Le Maitre (1989)

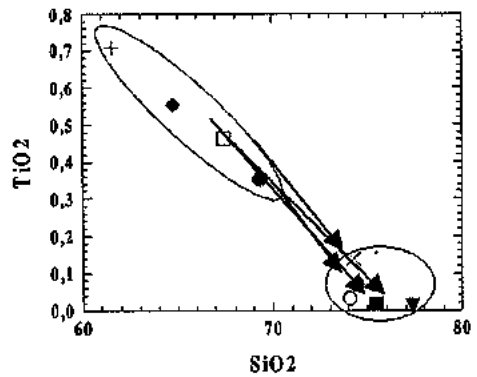


Figura 3a. Diagrama SiO_2 versus TiO_2, onde é possível a individualização do grupo dos mesossomas e do grupo dos leucossomas, e ver a evolução dos mesmos pelas setas.

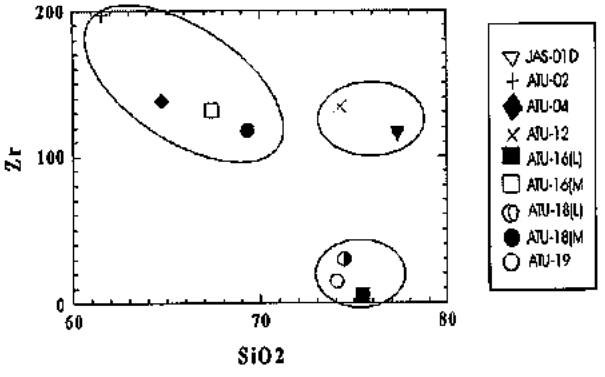


Figura 3b – Diagrama SiO_2 versus Zr, onde é possível a individualização do grupo dos mesossomas e do grupo dos leucossomas com mais Zr e outro com menor %, e ver a evolução dos mesmos pelas setas.

MINERALOGIA E RELAÇÕES DE FASE ENTRE OS SULFETOS DE COBRE DE SALOBO, CARAJÁS

Choque Fernandez, O.J.[1]; Costa, M.L. [2]; Pöllmann, H.[3] & Brandão, P.R.G. [4]

[1]Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, GG/UFPA. ochof@ufpa.br; [2]Pesquisador CNPq (GG/UFPA). mlc@ufpa.br; [3]Institut für Geologische Wissenchaften und Geiseltalmuseum, Fachgruppe Mineralogie/Geochemie, Universidade de Halle, Alemanha; [4]Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais.

ABSTRACT

New studies were accomplished in the mineralogy and mineral chemistry of the copper sulfides of the Salobo deposit, Carajás. Bornite, chalcocite and chalcopyrite are the more abundant copper mineral phases. They occur as simple phases, as bornite-chalcocite and bornite-chalcopyrite substitution and, as bornite/chalcocite and bornite/chalcopyrite mirmekitic intergrowth. These phases were resulted of complex processes and characterized by compositional controls, mainly for the increase in Fe in those phases. Although those phases occur associated with several minerals in paragenesis different, the ore features have been affected drastically by the metamorphism, difficulting the reconstruction of its mineral metamorphic evolution.

INTRODUÇÃO

O depósito de cobre do Salobo, localizado na região de Carajás, sudeste do Pará, é reconhecidamente uma das maiores reservas de cobre no país. Apesar de já terem sido desenvolvidos vários estudos mineralógicos sobre este minério, ele ainda desperta muitas controvérsias quanto à origem, dando lugar a diversas interpretações como: "minério de Cu e de óxido de Fe vulcanogênico", "sulfeto maciço vulcanogênico" e "óxidos de ferro (Cu-U-Au-ETR)". Quando comparado com outros exemplos conhecidos mundialmente, ele se apresenta como um exemplo raro de mineralização cupro-aurífera.

Trabalhos detalhados sob a mineralogia e relações entre as fases sulfetadas inexistem ou são de extrema reserva da empresa Salobo Metais S.A. Diante disto foram realizadas novas investigações sobre mineralogia e a química-mineral do minério deste depósito.

Nas microanálises químicas foram usadas amostras de testemunhos de furos de sondagem. As análises laboratoriais compreenderam a microscopia óptica de luz refletida, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de energia dispersiva (MEV/SED) e microssonda eletrônica (Cameca SX-50).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No minério de Salobo, os principais sulfetos de cobre são a bornita (br), calcocita (cc) e calcoprita (cpy). Eles ocorrem como cristais e grãos finos, irregulares e disseminados, finas bandas alternadas e/ou foliadas com os silicatos, vênulas e/ou *stringers* compridos ou curtos, diminutas inclusões, intercrescimentos mirmequíticos br/cc e br/cpy e, substituições br-cc (Figura 1) e br-cpy. A calcopirita, também ocorre como lamelas alongadas na bornita.

A composição química da bornita obtida por microssonda eletrônica apresenta teores (em % atômico) de S (39,01-40,59), Fe (10,03-11,47) e Cu (48,14-50,27), com pequenas variações composicionais situados na margem de 1-2 %, quando comparada com da bornita estequiométrica. Os resultados da Salobo Metais S.A. indicam Cu (63,3 % peso) na faixa dos resultados obtidos neste estudo (61,69-64,03% peso) e levemente menor ao Cu (63,55% peso) teórico.

Os controles composicionais da fase bornita foram estudados por Grguric & Putnis (1998) no diagrama Cu-Fe-S (Figura 2). Nesse diagrama os teores de Fe, da bornita de Salobo, tendem a ser mais enriquecidas. Segundo Sugaki et al. (1975), a bornita apresenta uma solução com digenita com calcocita e outra como uma solução sólida intermediaria (SSI) a temperaturas > 300°C, quando se apresenta enriquecida em Fe. Estas, talvez, tenham sido as condições que permitiram o enriquecimento em ferro (conseqüentemente o empobrecimento do cobre) na bornita de Salobo. Na bornita ocorrem calcocita e calcopirita na forma de diminutos *blebs* ou microvênulas, que podem estar "contaminando" essa fase, ou seja, modificando a sua composição. Esses "contaminantes", microscopicamente visíveis podem influenciar as análises microquímicas por MSE.

Por sua vez a calcocita de Salobo, apresentou concentrações de S (19,50-21,11% peso) com um desvio de 1% da estequiométrica S (20,15% peso), enquanto as de Cu (77,75-79,48% peso) encontram-se 2% abaixo da estequiométrica Cu (79,85% peso). Esta calcocita apresenta Fe (< 0,96% peso) na maioria dos pontos analisados.

A calcocita é estável desde temperatura ambiente até 103,5°C, quando se reordena para a forma hexagonal (na natureza não ocorre como fase mineral, Roseboom 1966). Estudos do sistema enxofre-cobre (Roseboom 1966, Potter 1977 e Craig & Scott 1982) indicam que se produz ampla gama de fases, com certas ambigüidades devido a forte tendência desse sistema de exibir metaestabilidade e a uma semelhança nos padrões de difração de raios-X e propriedades óticas. No intervalo de 19,5 a 21,11% peso de S do Salobo (20 a 22,2% peso teórico) além de calcocita, podem ser formadas digenita, djurleíta e outras duas a três fases

cristalinas de alta temperatura (calcocita hexagonal e digenita de alta temperatura). Não é surpresa, portanto, que as concentrações de S e Cu da calcocita do Salobo sejam diferentes daquelas da calcocita teórica formando misturas de fases estabelecidas ou alguma fase metaestável.

Há duas explicações sobre essas diferenças composicionais. Segundo Putnis (1977), são possíveis a partir de estruturas ordenadas e quando existe uma ligeira deficiência em cobre, como é o caso da calcocita do Salobo. Mas deve-se considerar ainda a presença de ferro modificando a composição da calcocita. Segundo Evans (1981), o ferro na calcocita ocorre quando a estrutura é altamente desordenada, isto deve alterar as relações do sistema binário Cu-S. Acima de 435°C existe uma solução sólida de calcocita hexagonal (Cu_2S) com digenita. Nesta temperatura esta fase se inverte para digenita (Cu_9S_5). Segundo Roseboom (1966), a 300°C a digenita em equilíbrio com calcocita pode incorporar grandes quantidades de ferro na sua estrutura até atingir a composição ideal de bornita. Mas a calcocita hexagonal é instável e somente durante o esfriamento para a calcocita monoclínica, que é estável, incorpora o ferro na sua estrutura. Portanto os conteúdos de ferro, da calcocita do Salobo podem ter sido incorporados sob essas condições. A digenita não foi confirmada pelas análises por DRX, no entanto, segundo Barton (1973) e Pósfal & Buscek (1994) ela é estável em temperatura ambiente se contiver pequenas quantidades de ferro.

As análises químicas da calcopirita por MSE mostram teores (% atômico) de S (48,69-49,31) e Cu (24,01-24,76), 1% abaixo do estequiométrico S (50%) e Cu (25%). Já os teores de Fe (26,19-27,12) estão 2% acima do estequiométrico Fe (25%). Os teores em Cu (33,89-34,78% peso) analisado por MSE deste estudo confirmam os teores de Cu (34,5% peso) obtidos pela Salobo Metais S.A. (Souza & Vieira, 1998). Este último abaixo do cobre estequiométrico (34,63% peso).

Da mesma forma que bornita, os resultados analíticos por MSE mostram variações nas concentrações de Cu, Fe e S e, quando plotadas no diagrama Cu-Fe-S (Figura 3), localizam-se em direção ao vértice do ferro, no campo entre a solução sólida intermédia (SSI) e mais próximo da calcopirita ideal. Sugaki *et al.* (1975) ressaltam que calcopirita tem um campo estreito de solução sólida a 350°C, entre $CuFeS_2$ estequiométrico e $Cu_{0,9}Fe_{1,1}S_2$ e com razões atômicas Cu/Fe de 1 a 0,87, respectivamente (segundo Missack *et al.* 1989, a calcopirita é formada a partir de uma solução sólida de calcopirita a 500°C). A solução sólida é tetragonal como a calcopirita natural. A solução sólida intermediária SSI envolve a cubanita $CuFe_2S_3$ (Yund & Kullerud, 1966) e uma fase rica em cobre $Cu_{1,20}Fe_{1,11}S_{2,00}$, tendo razões Cu/Fe de 0,50 e 1,08, respectivamente (Sugaki *et al.* 1975). Calcopirita e SSI são completamente miscíveis acima de 450°C (Cabri 1973). Assim, pela variação em ferro dois aspectos são observados na calcopirita do Salobo: I) tendência para o campo de calcopirita solução sólida, devido à composição ser mais rica em Fe com razão Cu/Fe=0,91 e; II) a razão Cu/Fe=0,91, compatível com as razões da SSI, não apresenta concentrações enriquecidas em cobre. Sendo assim, a calcopirita se correlaciona melhor com I, com o excesso de ferro incorporando-se à alta temperatura.

O enriquecimento em ferro da calcopirita está também relacionado à coexistência com bornita ou/e idaíta dentro da calcopirita estequiométrica $CuFeS_2$. A calcopirita solução sólida apresenta diversos campos divariantes com fases portadores de Fe como calcopirita + bornita (uma das assembléias comuns no depósito do Salobo), calcopirita + pirita, calcopirita + solução sólida intermediária e, calcopirita + idaíta (Sugaki *et al.* 1975).

CONCLUSÕES

Duas principais associações de sulfetos de cobre foram reconhecidas. A primeira bornita-calcocita (br-cc e/ou br/cc) e bornita-calcopirita (br-cpy e br/cpy) foi formada a alta temperatura, relacionada com a atividade de fluidos termais ascendentes; a segunda, calcocita-djurleíta (cc-dj) de baixa temperatura foi resultante das transformações dos sulfetos disseminados devido às reações de oxidação no estado sólido.

As soluções sólidas em bornita e calcopirita foram formadas a altas temperaturas com excesso de ferro. As razões atômicas de Cu/Fe na bornita (4,3-4,9) e calcopirita (média de 0,9) permitiram a co-existência de equilíbrio de br-cpy e, portanto de br/cpy. A calcocita provavelmente tem uma margem de solução sólida desde Cu_2S ao mínimo $Cu_{1,97}S$; esta última provavelmente é metaestável.

Os sulfetos de cobre bornita, calcocita e calcopirita, apesar dos leves excessos em ferro, não se desviam significativamente dos sulfetos estequiométricos Cu_5FeS_4, Cu_2S e $CuFeS_2$. Isto é uma conseqüência das estabilidades termodinâmicas dessas fases e as velocidades de exsolução a temperaturas geologicamente baixas (acima de 350°C, Souza & Vieira, 1998). A caracterização química desses sulfetos sugere que o campo de estabilidade de fases simples pode incluir composições levemente mais ricas em ferro, pobres em Cu e com pouca ou nada de modificação em S, estendendo-se para $Cu_{4,94}Fe_{1,07}S_{3,98}$ (bornita), Cu_xS x = 1,97-2,02 (calcocita) e $Cu_{0,99}Fe_{1,01}S_{2,00}$ (calcopirita) As variações químicas de Cu, Fe e S estão na faixa de 1-3% em peso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARTON, Jr. P.B. 1973. Solid Solutions in the System Cu-Fe-S, Part I: The Cu-S and CuFe-S Joins. *Econ. Geol.*, 68:455-465.

CABRI, L.J. 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.*, 68:443-454.

CRAIG, J.R. & SCOTT, S.D. 1982. Sulfide phase equilibria. RIBBE, P.H. (ed.). Sulfide Mineralogy. *Mineral. Soc. Amer.*, 1:1-109.

EVANS, H.T. 1981. Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides. *Amer. Mineral.*, 66:807-818.

GRGURIC, B. & PUTNIS, A. 1998. Compositional controls on phase-transition temperatures in bornite: A diferential scanning calorimetry story. *Canad. Mineral.*, 36:215-227.

MISSACK, E.; STOFFERS, P. & EL GORESY, A. 1989. Mineralogy, parageneses, and phase relations of copper-iron sulfides in the Atlantis II deep, Red Sea. *Mineral.Deposita*, 24:82-91.

PÓSFAL, M. & BUSECK, P.R. 1994. Djurleite, digenite, and chalcocite: Intergrowths and transformations. *Amer. Mineral.*, 79:308-315.

POTTER, R.W. 1977. An electrochemical investigation of the System Copper-Sulfur. *Econ. Geol.*, 72:1524-1542.

PUTNIS, A. 1977. Electron difraction study of phase transformations in copper sulfides. *Amer. Mineral.*, 62:107-114.

ROSEBOOM, Jr. E.H. 1966. An investigation of the System Cu-S and some natural copper sulfides between 25° and 700°C. *Econ. Geol.*, 61 (4):641-672.

SOUZA, L.H. & VIEIRA, E.A.P. 1998. *Jazida de cobre Salobo/ouro/prata. Relatório final de geologia, fase Salobo Metais S.A. (1997-1998)*. Salobo Metais S.A., Projeto Salobo. 81p.

SUGAKI, A.; SHIMA, H.; KITAKAZE, A. & HARADA, H. 1975. Isothermal phase relations in the System Cu-Fe-S under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, 70:806-823.

YUND, R.A. & KULLERUD, G. (1966). Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S. *Journal of Petrology*, 7:454-488.

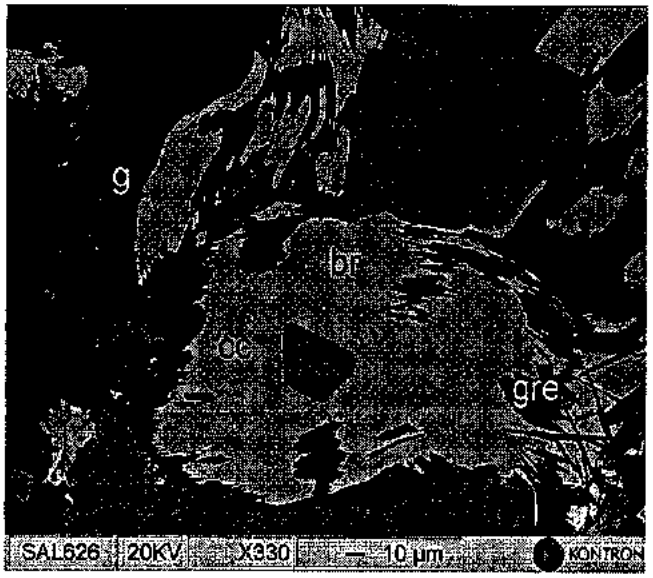


Figura 1. Bornita (br) intercrescida com calcocita (cc) hospedados no silicato greenalita (gre). Grafita (g) e magnetita (mg) estão associados a esses sulfetos. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

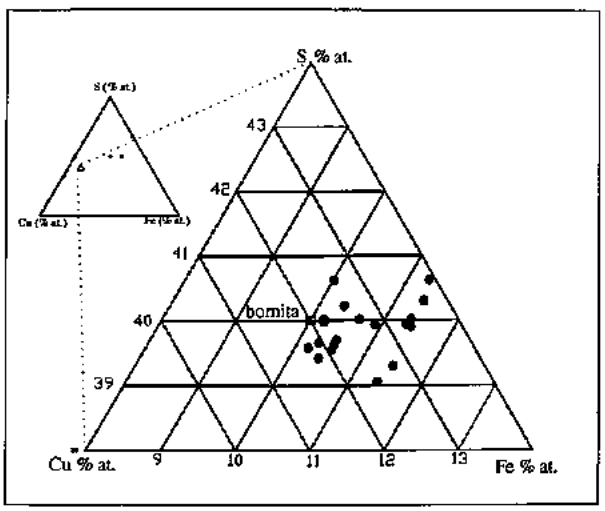


Figura 2. Variação composicional da bornita de Salobo no diagrama Cu-Fe-S.

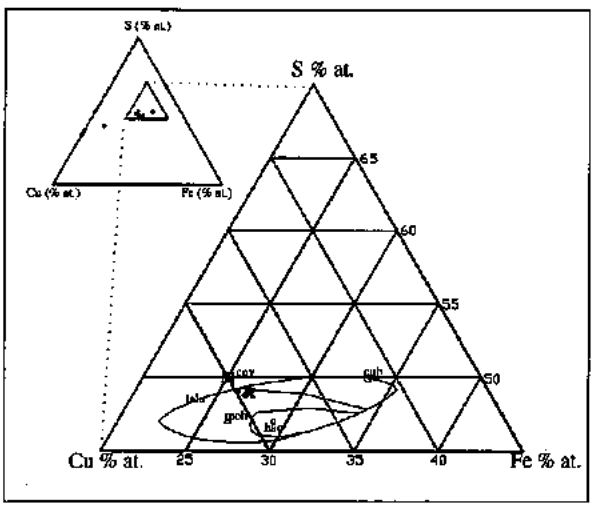


Figura 3. Variação composicional da fase calcopirita de Salobo no diagrama Cu-Fe-S (cpy=calcopirita; tal=talnakhita; moh=moolhoekita; hac=haycockita; cub=cubanita)

QUÍMICA MINERAL DE ZIRCONOLITAS DA SUÍTE ALCALINA DA ILHA MONTE DE TRIGO

Enrich, G.E.R.[1] & Ruberti, E.[1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP). gastonenrich@hotmail.com

ABSTRACT

Zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) occurs as acicular grains in a nepheline microsyenite dyke within the Ilha Monte de Trigo alkaline complex. Its composition is characterized by high Nb and Fe contents and by a large variation in Th and REE contents.

INTRODUÇÃO

O mineral zirconolita ($CaZrTi_2O_7$) foi descrito pela primeira vez em 1824 por Berzelius (Bayliss *et al.*, 1989) em Fredricksvärn, na Noruega, com o nome de polymignita. É um mineral acessório relativamente raro descrito em pouco mais de 50 localidades, encontrado em ampla variedade de rochas deficientes em sílica (Williams & Gieré, 1996).

No Brasil, a zirconolita foi descrita em 1895 por Hussak & Prior (Williams & Gieré, 1996) sob a denominação de zirkelita, tendo sido encontrada em fração de minerais pesados de uma areia piroxenítica no complexo alcalino de Jacupiranga. Outras duas localidades em que a zirconolita também está presente são as dos carbonatitos de Catalão e Araxá (Williams & Gieré, 1996).

O presente trabalho descreve, pela primeira vez, a ocorrência e a química mineral das zirconolitas na Ilha Monte de Trigo, litoral norte do Estado de São Paulo. Esta pode ser a quarta ocorrência deste mineral no Brasil, sendo a única associada a nefelina sienitos.

De acordo com a IMA (Bayliss *et al.*, 1989) a nomenclatura do mineral de composição $CaZrTi_2O_7$ é zirconolita, para a variedade não cristalina (metamítica) ou quando sua estrutura não pode ser determinada; zirconolita-3O, para o politipo ortorrômbico de três camadas; zirconolita-3T, para o politipo trigonal de três camadas; zirconolita-2M, para o politipo monoclínico de duas camadas; e finalmente, zirkelita, para a fase isométrica com fórmula $(Ti, Ca, Zr)O_{2-x}$. Polymignita é considerado pela IMA um nome inválido para a zirconolita.

Vale salientar que, devido à sua capacidade de imobilizar elementos radioativos, a zirconolita ganhou nas últimas décadas grande importância para questões ambientais (Williams & Gieré, 1996), sendo uma zirconolita sintética o principal componente de cerâmica desenvolvida para reter lixo de alto teor radioativo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análises quantitativas pontuais (WDS) e imagens de elétrons retro-espalhados em modo composicional (BEI-COMPO) das zirconolitas foram realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do IGc-USP, utilizando-se instrumental JEOL-8600, com sistema de automação Voyager-NORAN. As condições analíticas empregadas foram de 25kV para potencial de aceleração, 100nA para corrente de feixe eletrônico e 2μm de diâmetro de feixe. Para a obtenção de imagens, as condições foram de 15kV, 20nA e 1μm, respectivamente. A rotina analítica WDS desenvolvida conta com 27 elementos, incluindo maiores e traços (ETR, HFSE e LILE).

CONTEXTO GEOLÓGICO E CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

A ilha Monte de Trigo consiste de um complexo alcalino intrusivo do tipo sienito-gabróide (Enrich, 2000), cretácico, pertencente à Província Alcalina da Serra do Mar. Diques de nefelina microssienito inequigranular seriado fino a médio, hololeucocrático e de tendência agpaítica ocorrem na ilha cortando olivina gabros com nefelina, melateralitos e clinopiroxenitos. Aparentemente, eles representam diferenciados finais do *stock* nefelina sienítico miaskítico que sustenta o maciço.

Os diques de nefelina microssienito possuem textura em mosaico, constituído por feldspato alcalino, nefelina euédrica, além de egirina e (mangano) magnetitaanédricas. Nas paredes dos diques destaca-se uma faixa de reação de 1 a 10cm, onde a mineralogia da rocha encaixante (melateralitos, olivina gabros com nefelina e os clinopiroxenitos) é substituída pela paragênese de anfibólio, biotita, granada e opacos principalmente. A zirconolita ocorre com maior freqüência próximo às bordas do dique, e junto à faixa de alteração da encaixante. Ela apresenta hábito prismático a acicular, euédrica a subédrica, de aspecto metamítico. Em algumas amostras ocorre em agregados com os demais máficos. Nestes agregados, ela está associada principalmente ao piroxênio, baddeleita, wöhlerita/hiortdahlita e, eventualmente, a outro mineral máfico como magnetita, britholita e pirocloro.

QUÍMICA MINERAL

A estrutura da zirconolita é composta por camadas de poliedros de Ti que se alternam com planos de Ca e Zr (Gieré *et al.*, 1998). A camada de Ti é composta por dois sítios distintos, um poliedro de coordenação 6 (sítio *M6*) e uma

bipirâmide trigonal de coordenação 5 (sítio *M5*), enquanto que o Ca ocupa um cubo distorcido (sítio *M8*) e o Zr um poliedro de coordenação 7 (sítio *M7*).

Análises representativas de um total de 16 determinações de zirconolitas da ilha Monte de Trigo estão listadas na Tabela 1. A fórmula estrutural foi calculada para 7 oxigênios, de forma similar à compilação de Williams & Gieré (1996), locando o Ca, ETR, Y, Th, U, K e Na no sítio *M8*, Zr e Hf no sítio *M7* e Si, Ti, Nb, Ta, Al, Fe, Mn, Mg e Zn nos sítios *M(5,6)*.

Nas zirconolitas analisadas, o Zr com, aproximadamente, 1 a.f.u., ocupa por completo o sítio *M7*, acompanhado de traço de Hf (até 0,007 a.f.u.).

Os sítios *M(5,6)* encontram-se ocupados predominantemente por Ti (1,0920 a 1,2502 a.f.u.), Fe (0,3745 a 0,4094 a.f.u.), Nb (0,2770 a 0,3896 a.f.u.), e Mn (0,0773 a 0,1231 a.f.u.), com traço de Zn (até 0,0251 a.f.u.), Ta (até 0,0115 a.f.u.) e Mg (até 0,0062 a.f.u.). A principal variação química é caracterizada pela correlação positiva entre Fe, Ti e Mn e negativa deles com Nb e Ta (Figura 1a). Além disso, é provável que o Ti preencha preferencialmente um dos sítios (*M5* ou *M6*), com o outro sítio sendo dividido entre os demais cátions.

Mais da metade do sítio *M8* é ocupado por Ca (0,4807 a 0,6022 a.f.u.), com o restante dividido entre ETR (0,1724 a 0,3277 a.f.u.), Th (0,0445 a 0,2277 a.f.u.), Y (0,0309 a 0,0926 a.f.u.), Na (0,0411 a 0,1095 a.f.u.), além de quantidades traço de U (0,0076 a.f.u.) e K (0,0034 a.f.u.). As quantidades elevadas de ETR determinadas neste mineral permitem classificá-lo como zirconolitas de alto ETR, segundo Gieré *et al.* (1998). Neste sítio, Ca, ETR (principalmente os pesados), Y e U evidenciam uma correlação positiva entre si e negativa com o Th (Figura 1b).

O comportamento dos ETR em relação ao condrito C1 (McDonough & Sun, 1995) é caracterizado por um enriquecimento quase linear dos ETR leves em relação aos pesados (Figura 1c), com uma razão Ce_N/Yb_N variando entre 15 e 55. Destaca-se uma anomalia negativa de La, que segundo Gieré *et al.* (1998) é muito freqüente nas zirconolitas, devido ao menor volume do sítio do Ca.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As zirconolitas encontradas nos diques de nefelina microssienito da ilha Monte de Trigo são caracterizadas por altos conteúdos de Th, ETR, Nb e, em menor escala, Fe, comparadas às zirconolitas de outras ocorrências de sienitos e nefelina sienitos compilados por Williams & Gieré (1996). A presença deste mineral ilustra a abundância de elementos tipicamente incompatíveis no magma, que é característico de magmas agpaíticos.

O componente ideal $CaZrTi_2O_7$ representa aproximadamente metade de sua composição, variando entre 48 e 60%. A parte restante é composta principalmente pelos membros finais teóricos $ACTZrTiMe^{2+}O_7$ e $ETRZrMe^{5+}Me^{2+}O_7$, com ACT representando os actinídeos (U e Th). Estima-se que grande parte do Fe esteja na forma divalente para compensar parte das cargas adicionais dos ETR, actinídeos e Nb.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAYLISS, P.; MAZZI, F.; MUNNO, R. & WHITE, T.J. 1989. Mineral nomenclature: Zirconolite. *Min. Mag.* 53(5):565-569.

ENRICH, G.E. 2000. *Geologia e química mineral da Ilha Monte de Trigo, litoral norte do Estado de São Paulo.* São Paulo, IGc-USP, 227p. Dissertação de mestrado.

GIERÉ, R.; WILLIAMS, C.T. & LUMPKIN, G.R. 1998. Chemical characteristics of natural zirconolite. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 78(3):433-459.

McDONOUGH, W.F. & SUN, S. 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, 120: 223-253.

WILLIAMS, C.T. & GIERÉ, R. 1996. Zirconolita: a review of localities worldwide, and a compilation of its chemical compositions. *Bull. nat. Hist. Mus. Lond. (Geol.)* 52(1):1-24.

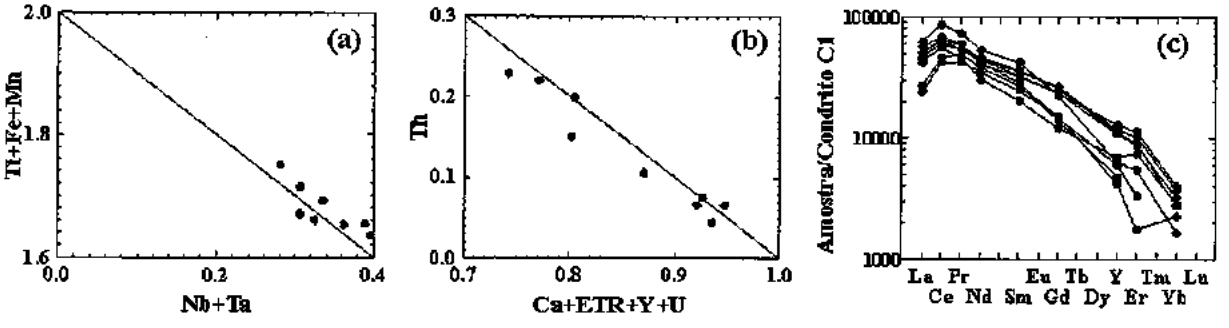


Figura 1. Diagramas de variação química para as zirconolitas da Ilha Monte de Trigo. (a) substituição no sítio *M(5,6)*; (b) substituição no sítio *M(8)*; (c) multielementar para ETR, normalizados segundo o condrito C1 de McDonough & Sun (1995).

Tabela 1. Composição química representativa, em porcentagem de peso, para zirconolitas da Ilha Monte de Trigo. Fórmula estrutural calculada na base de 7 oxigênios.

	mtr01a-1	mtr01a-2	mtr01a-3
SiO_2	0.024	<0,018	0.072
TiO_2	24.242	22.474	20.670
ZrO_2	30.599	27.926	29.092
HfO_2	0.185	0.098	0.146
Nb_2O_5	9.880	11.281	11.783
Ta_2O_5	0.237	0.341	0.604
Al_2O_3	<0,015	<0,015	<0,015
Y_2O_3	2.571	0.834	1.266
La_2O_3	1.421	0.672	1.755
Ce_2O_3	4.703	3.045	6.142
Pr_2O_3	0.639	0.457	0.796
Nd_2O_3	2.326	1.842	2.843
Sm_2O_3	0.563	0.427	0.725
Gd_2O_3	0.544	0.347	0.521
Er_2O_3	0.209	0.032	0.101
Yb_2O_3	0.074	0.041	0.030
ThO_2	2.892	12.525	6.580
UO_2	0.181	0.402	0.395
Fe_2O_3	7.845	7.138	7.374
MnO	1.411	1.691	1.898
MgO	0.031	0.044	0.026
ZnO	0.330	0.420	0.447
CaO	8.066	7.962	6.507
Na_2O	0.313	0.700	0.360
K_2O	0.039	<0,008	0.026
F	0.274	<0.17	0.336
Cl	<0,006	<0,006	<0,006
-O≡Cl,F	0.12	0.00	0.14
Total	99.48	100.70	100.35

Comp. Moleculares	mtr01a-1	mtr01a-2	mtr01a-3
$CaZrTi_2O_7$	0.585	0.531	0.490
$CaZr(Me^{5+}Me^{3+})O_7$	0.000	0.064	0.000
$ETRZr(TiMe^{3+})O_7$	0.086	0.000	0.041
$ETRZr(Me^{2+}Me^{3+})O_7$	0.262	0.208	0.334
$ACTZr(TiMe^{3+})O_7$	0.047	0.205	0.111
$Me^{+}ZrTiMe^{5+}O_7$	0.044	0.095	0.051

F. Estrutural	mtr01a-1	mtr01a-2	mtr01a-3
Zr	1.0096	0.9493	0.9963
Hf	0.0036	0.0020	0.0029
$\Sigma M(7)$	1.0132	0.9512	0.9993
Si	0.0016	<0.0010	0.0051
Ti	1.2338	1.1784	1.0920
Nb	0.3022	0.3555	0.3741
Ta	0.0044	0.0065	0.0115
Al	<0.0012	<0.0012	<0.0012
Fe	0.3995	0.3744	0.3897
Mn	0.0809	0.0998	0.1129
Mg	0.0031	0.0046	0.0027
Zn	0.0165	0.0216	0.0232
$\Sigma M(5,6)$	2.0420	2.0409	2.0113
Ca	0.5848	0.5947	0.4896
Y	0.0926	0.0309	0.0473
La	0.0355	0.0173	0.0455
Ce	0.1165	0.0777	0.1579
Pr	0.0158	0.0116	0.0204
Nd	0.0562	0.0459	0.0713
Sm	0.0131	0.0103	0.0175
Gd	0.0122	0.0080	0.0121
Er	0.0044	0.0007	0.0022
Yb	0.0017	0.0010	0.0007
Th	0.0445	0.1987	0.1052
U	0.0027	0.0062	0.0062
K	0.0034	<0.0007	0.0023
Na	0.0411	0.0946	0.0490
$\Sigma M(8)$	1.0245	1.0976	1.0274
Σ Cátions	4.0796	4.0897	4.0379
F	0.0586	<0.0366	0.0746
Σ Ânions	0.0586	0.0000	0.0746

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção VIII
Prospecção Geoquímica e Geoquímica de Depósitos Minerais

AVALIAÇÃO DOS DADOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS (SEDIMENTO DE CORRENTE E CONCENTRADO DE BATEIA) RELACIONADOS ÀS SUPRACRUSTAIS DO COMPLEXO BACAERI-MÓGNO FOLHA SC.21-V-D (RIO SÃO JOÃO DA BARRA-MT)

Ribeiro, P.S.E.[1]; Villas Boas, P.E.[1] & Araújo, E.S.[1]

[1]CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Goiânia-GO. geremigo@terra.com.br

ABSTRACT

This reconnaissance work (1:250.000), deals with a preliminary evaluation of the Bacaeri-Mogno Complex geological environment (supracrustal rocks), carried out through analysis pan concentrate and stream sediments sampling geochemical results, mainly for As, Pb, Zn an Au. This unit, composed of ocean bottom MORB type, distinguished by the REE content (amphibolites); chemical sediments (chert and iron formations); pelitic and psamitic sediments described as calc-silicate rocks and , high aluminum - kyanite and sillimanite - gneisses, outcrops in the SE portion of São João da Barra quadrangle MT, Alta Floresta Gold Province, where the most part of the known mineralizations are reported to granite terrains quartz veins.

The consistency of anomalous zones for the above mentioned elements, besides significant concentrations for Cr, Fe and V in close relationship to the basic rocks and/or the banded iron formations beds, as well as the presence of Au in pan concentrate, disclose, in that region, the perspective of exploration targets for gold and base metals in environments other than that well known as gold bearing granitic terrains.

INTRODUÇÃO

Este trabalho de reconhecimento (escala 1/250.000) fornece uma avaliação preliminar do ambiente representado pelas rochas supracrustais do Complexo Bacaerí-Mogno, embasada na análise dos resultados da amostragem geoquímica de sedimento de corrente, principalmente para As, Pb, Zn e Au, e concentrado de bateia. Esta unidade constitui-se de anfibolitos, cuja litoquímica de elementos menores e elementos terras-raras, sugere tratar-se de basaltos de fundo oceânico (tipo MORB), além de sedimentos químicos (*chert* e formação ferrífera bandada) e sedimentos psamo-pelíticos (calcossilicáticas e cianita-sillimanita gnaisses) que afloram na porção sudeste da folha Rio São João da Barra-MT, na província mineral de Alta Floresta, onde, a maior parte das mineralizações conhecidas estão em veios de quartzo relacionados a terrenos graníticos. A consistência de zonas anômalas para os elementos acima mencionados, ao lado de significativas concentrações de Cr, Fe e V, em íntima relação com rochas básicas e/ou formação ferrífera bandada, além da presença de Au em concentrado de bateia, abre a perspectiva para alvos de exploração para Au e metais básicos em ambientes distintos daqueles predominantemente graníticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A tabela 1, resume os parâmetros utilizados na prospecção geoquímica. Para a confecção dos mapas de distribuição dos elementos químicos selecionados foi utilizado o soft OASIS Montaj 4.3. Os mapas de distribuição dos elementos selecionados foram confeccionados a partir das principais associações geoquímicas estabelecidas através da matriz de correlação. Nos concentrados de bateia, a partir da análise semiquantitativa foram estabelecidos intervalos para a distribuição dos minerais, em termos percentuais, além da contagem e caracterização morfométrica das pintas de ouro.

SÍNTESE GEOLÓGICA

A área mapeada (Figura 2), está inserida no contexto do Arco Magmático Juruena, de idade paleoproterozóica (1,85 Ga a 1,75 Ga), cuja evolução envolve processo de subducção, consumo de placa oceânica, geração de crosta, colisão oblíqua de alta temperatura e acresção transcorrente.

Foram cartografadas nesta folha 14 unidades litoestratigráficas e identificados dois domínios estruturais justapostos, individualizados segundo os seus posicionamentos crustais: i) Terreno Pluto-vulcânico (idade U/Pb entre 1,85 Ga e 1,8 Ga), formado em domínio rúptil a rúptil-dúctil,composto por uma associação de vulcânicas e granitos pouco deformados, calcioalcalinos de médio a alto potássio, essencialmente metaluminosos, com assinatura geoquímica de arco vulcânico, onde se destacam granitos tipo "I" oxidados, portadores da maioria das mineralizações auríferas. São componentes deste domínio as suítes intrusivas Juruena, Paranaíta, Intrusivas Básicas Guadalupe e as vulcânicas da Suíte Colíder; ii) Terreno Acrescionário de Médio a Alto Grau Metamórfico, formado em domínio dúctil, composto por granitos deformados, pós-colisionais, sincinemáticos, de natureza calcioalcalina de alto potássio, metaluminosos (predominantes) a peraluminosos. Este domínio está representado pelo Complexo Nova Monte Verde, de idade 1774±28 Ma, composto de gnaisses e migmatitos ortoderivados e pelos granitos: São Pedro de idade U/Pb 1784±17 Ma, São Romão de idade U/Pb 1770±9 Ma e Apiacás e pelas rochas básicas da Suíte Intrusiva Vitória de idade U/Pb 1785±8 Ma. Imbricadas com as rochas deste domínio, como remanescentes de crosta oceânica não digerida, encontram-se as supracrustais orto e paraderivadas do Complexo Bacaeri-Mógno. Ocorrem na porção sudeste da área e estão representados por anfibolitos cuja litoquímica de elementos menores e elementos terras raras sugerem tratar-se de basalto de fundo oceânico tipo "MORB" com idade isocrônica Sm/Nd 2,24 Ga.,

AVALIAÇÃO DOS DADOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS (SEDIMENTO DE CORRENTE E CONCENTRADO DE BATEIA) RELACIONADOS ÀS SUPRACRUSTAIS DO COMPLEXO BACAERI-MÓGNO FOLHA SC.21-V-D (RIO SÃO JOÃO DA BARRA-MT)

Ribeiro, P.S.E.[1]; Villas Boas, P.F.[1] & Araújo, E.S.[1]

[1]CPRM – Serviço Geológico do BrasiL, Superintendência Regional de Goiânia-GO. geremigo@terra.com.br

ABSTRACT

This reconnaissance work (1:250.000), deals with a preliminary evaluation of the Bacaeri-Mogno Complex geological environment (supracrustal rocks), carried out through analysis pan concentrate and stream sediments sampling geochemical results, mainly for As, Pb, Zn an Au. This unit, composed of ocean bottom MORB type, distinguished by the REE content (amphibolites); chemical sediments (chert and iron formations); pelitic and psamitic sediments described as calc-silicate rocks and , high aluminum - kyanite and sillimanite - gneisses, outcrops in the SE portion of São João da Barra quadrangle MT, Alta Floresta Gold Province, where the most part of the known mineralizations are reported to granite terrains quartz veins.

The consistency of anomalous zones for the above mentioned elements, besides significant concentrations for Cr, Fe and V in close relationship to the basic rocks and/or the banded iron formations beds, as well as the presence of Au in pan concentrate, disclose, in that region, the perspective of exploration targets for gold and base metals in environments other than that well known as gold bearing granitic terrains.

INTRODUÇÃO

Este trabalho de reconhecimento (escala 1/250.000) fornece uma avaliação preliminar do ambiente representado pelas rochas supracrustais do Complexo Bacaerí-Mogno, embasada na análise dos resultados da amostragem geoquímica de sedimento de corrente, principalmente para As, Pb, Zn e Au, e concentrado de bateia. Esta unidade constitui-se de anfibolitos, cuja litoquímica de elementos menores e elementos terras-raras, sugere tratar-se de basaltos de fundo oceânico (tipo MORB), além de sedimentos químicos (*chert* e formação ferrífera bandada) e sedimentos psamo-pelíticos (calcossilicáticas e cianita-sillimanita gnaisses) que afloram na porção sudeste da folha Rio São João da Barra-MT, na província mineral de Alta Floresta, onde, a maior parte das mineralizações conhecidas estão em veios de quartzo relacionados a terrenos graníticos. A consistência de zonas anômalas para os elementos acima mencionados, ao lado de significativas concentrações de Cr, Fe e V, em íntima relação com rochas básicas e/ou formação ferrífera bandada, além da presença de Au em concentrado de bateia, abre a perspectiva para alvos de exploração para Au e metais básicos em ambientes distintos daqueles predominantemente graníticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A tabela 1, resume os parâmetros utilizados na prospecção geoquímica. Para a confecção dos mapas de distribuição dos elementos químicos selecionados foi utilizado o soft OASIS Montaj 4.3. Os mapas de distribuição dos elementos selecionados foram confeccionados a partir das principais associações geoquímicas estabelecidas através da matriz de correlação. Nos concentrados de bateia, a partir da análise semiquantitativa foram estabelecidos intervalos para a distribuição dos minerais, em termos percentuais, além da contagem e caracterização morfométrica das pintas de ouro.

SÍNTESE GEOLÓGICA

A área mapeada (Figura 2), está inserida no contexto do Arco Magmático Juruena, de idade paleoproterozóica (1,85 Ga a 1,75 Ga), cuja evolução envolve processo de subducção, consumo de placa oceânica, geração de crosta, colisão oblíqua de alta temperatura e acresção transcorrente.

Foram cartografadas nesta folha 14 unidades litoestratigráficas e identificados dois domínios estruturais justapostos, individualizados segundo os seus posicionamentos crustais: i) Terreno Pluto-vulcânico (idade U/Pb entre 1,85 Ga e 1,8 Ga), formado em domínio rúptil a rúptil-dúctil,composto por uma associação de vulcânicas e granitos pouco deformados, calcioalcalinos de médio a alto potássio, essencialmente metaluminosos, com assinatura geoquímica de arco vulcânico, onde se destacam granitos tipo "I" oxidados, portadores da maioria das mineralizações auríferas. São componentes deste domínio as suítes intrusivas Juruena, Paranaíta, Intrusivas Básicas Guadalupe e as vulcânicas da Suíte Colíder; ii) Terreno Acrescionário de Médio a Alto Grau Metamórfico, formado em domínio dúctil, composto por granitos deformados, pós-colisionais, sincinemáticos, de natureza calcioalcalina de alto potássio, metaluminosos (predominantes) a peraluminosos. Este domínio está representado pelo Complexo Nova Monte Verde, de idade 1774±28 Ma, composto de gnaisses e migmatitos ortoderivados e pelos granitos: São Pedro de idade U/Pb 1784±17 Ma, São Romão de idade U/Pb 1770±9 Ma e Apiacás e pelas rochas básicas da Suíte Intrusiva Vitória de idade U/Pb 1785±8 Ma. Imbricadas com as rochas deste domínio, como remanescentes de crosta oceânica não digerida, encontram-se as supracrustais orto e paraderivadas do Complexo Bacaeri-Mógno. Ocorrem na porção sudeste da área e estão representados por anfibolitos cuja litoquímica de elementos menores e elementos terras raras sugerem tratar-se de basalto de fundo oceânico tipo "MORB" com idade isocrônica Sm/Nd 2,24 Ga.,

além de *chert*, formação ferrífera bandada e gnaisses aluminosos, cujos protólitos são sedimentos químicos pelíticos e psamíticos.

O final da evolução do Arco Magmático Juruena é marcado por uma granitogênese pós-orogênica constituída pelos granitos calcioalcalinos alto potássio, com estrutura rapakivi, pertencentes a Suite Intrusiva Teles Pires, de idade U/Pb 1757±16 ma e pelo magmatismo básico representado por diques e "stocks" indiferenciados.

A reativação das mega-estruturas geradas durante a edificação do Arco Magmático Juruena, em zonas de cisalhamento sinistrais, foi possivelmente a responsável pela formação da bacia ("pull-apart?") na qual se depositaram os sedimentos do Grupo Beneficente.

INTEGRAÇÃO DOS DADOS

A partir da matriz de correlação e dos mapas de distribuição de todas as amostras coletadas na folha Rio São João da Barra, foi possível identificar as principais associações de elementos relacionados ao Complexo Bacaeri-Mógno e seus respectivos índices de correlação: C_{Fe-V} = 0,93, C_{As-La} = 0,91, C_{As-Y} = 0,89, C_{Cr-V}=0,86, C_{Pb-Zn} = 0,58. As altas concentrações de Fe , Cr e V devem estar relacionadas com as rochas básicas e/ou com as lentes de Formação ferrífera bandada. O mapa de distribuição do As (Figura 3), apresenta as maiores concentrações deste elemento relacionado a esta unidade. Pb e Zn embora apresentem moderados índices de correlação, distribuem-se também de uma forma anômala. O Au foi detectado em amostras de sedimentos de corrente (60 ppb).

Tabela 1. Principais parâmetros referentes à Prospecção Geoquímica.

Material Parâmetros	Sedimentos de corrente (amostras compostas)	Concentrados de bateia (amostra simples)
Quantidade de amostras coletadas	290	285
Densidade de amostragem	1 amostra/15km²	1 amostra/15km²
Volume amostrado	1 a 2 litros	15 litros
Preparação das amostras	peneiramento<60#(mesh) no campo secagem e pulverização a –200#	Concentração e envio para análise
Análises químicas: Limite inferior de sensibilidade/métodos analíticos	-Au 5ppb – Fire Assay -Ag,Cd – 2ppm – ICP-ES/AGUA RÉGIA -Cu,Zn,Mo,Ni,Co,Mn,Ba,Cr,V, La,Sr,Y,Li,Nb,Zr- 1ppm-ICP-ES/AGUA RÉGIA -Pb,Ga – 2ppm –ICP-ES/ÁGUA RÉGIA -Bi,As,Sb,Sc – 5ppm – ICP-ES/ÁGUA RÉGIA -Te,Ta – 10ppm ICP-ES/ÁGUA RÉGIA -Sn,W – 20 ppm ICP-ES/ÁGUA RÉGIA -Al,Fé,Mg,Ca,Na,K,Ti-0,01%-ICP-ES/ÁGUA RÉGIA	Mineralogia ótica semiquantitativa

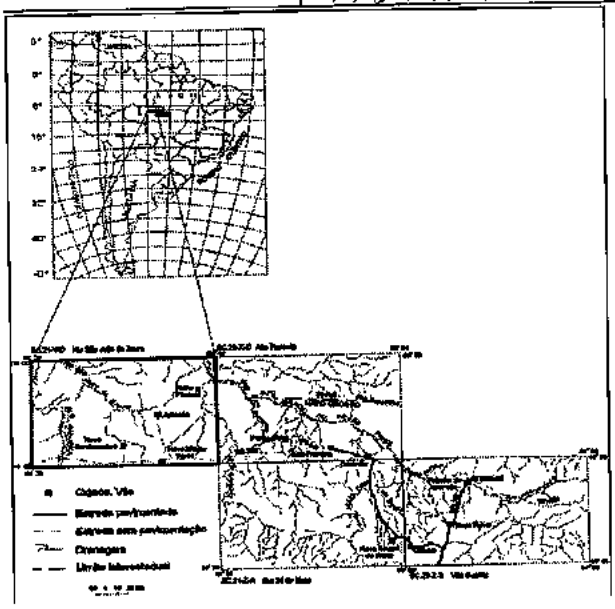


Figura 1. Mapa de Localização da área.

CONCLUSÕES

O Complexo Bacaeri-Mogno apresenta semelhanças (litológicas, geocronológicas e litoquímicas) com seqüências supracrustais orto e paraderivadas, portadoras de depósitos minerais, (exemplo: depósito de Pb e Zn de Brookem Hill, Both & Rutland, 1976). Considerando os indícios de ouro e as concentrações anômalas de As, Pb, Zn, conclui-se que esta unidade pode constituir-se em alvo prospectivo para sulfetos de metais básicos e ouro.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BOTH, R.A.; RUTLAND, R.W.R. 1976. The problem of identififyng and interpreting stratiform ore bodies in highly y metamorphosed terrains: Broken Hill example. In.: WOLF, K.H. (edit). *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Amsterdan.* Elsevier Scientific Publishing Company, p.261-325.

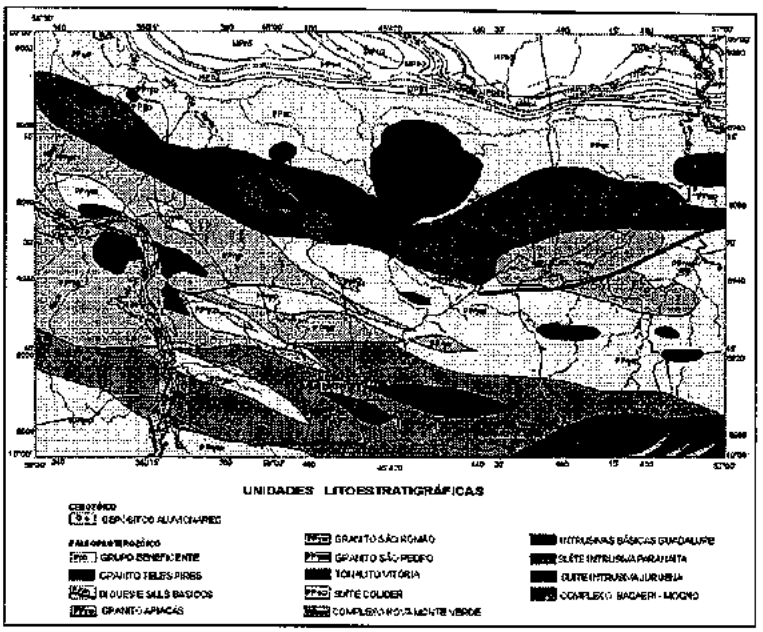


Figura 2. Mapa geológico da folha rio São João da Barra.

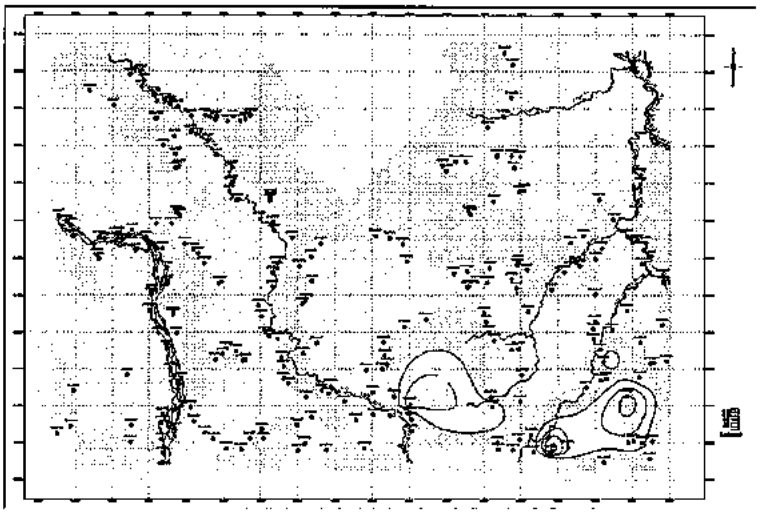


Figura 3. Mapa de distribuição do As(ppm) em sedimento de corrente.

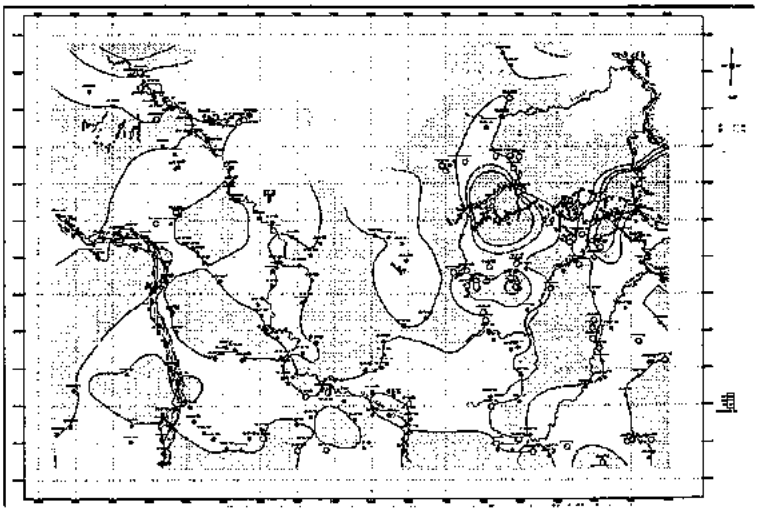


Figura 4. Mapa de distribuição do Au(ppb) em sedimento de corrente.

ANÁLISE DA VARIÂNCIA DE DADOS GEOQUÍMICOS ASSISTIDA POR SISTEMAS DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA – ESTUDO DE CASO NO VALE DO RIBEIRA, SÃO PAULO

Álba, J.M.F.[1]; Souza Filho, C.R.[1] & Figueiredo, B.R.[1]

[1]Departamento de Geologia e Recursos Naturais (IG-UNICAMP). Campinas-SP. filippi@ige.unicamp.br

ABSTRACT

This paper aims to evaluate the usefulness of variance analysis applied to multi-element (Pb, Zn, Cu) geochemical data derived from stream sediments, using the Vale do Ribeira area (São Paulo State), as a control. Data were classified according to hydrological microbasins. The polygons were outlined with the support of a Geographical Information System. Variability was analyzed for different mean sizes of microbasins (2 to 50 km²). Each element showed intrinsic variability behaviour, probably related to its superficial mobility. Extrapolated sampling errors were greater than the values obtained through traditional methods, using sampling replicates.

INTRODUÇÃO

Os Sistemas de Informação Geográfica (SIG) provocaram uma reformulação da maneira de processar a informação nos diversos campos das Geociências durante os últimos anos (Boham-Carter, 1994). Algumas de suas principais características são a capacidade de análise espacial, envolvendo multicamadas de informação, e a diversidade de métodos de modelagem disponíveis.

Garrett (1983) indicou a análise de variância como um procedimento ótimo para a avaliação da variabilidade geoquímica de amostras coletadas em levantamentos sistemáticos, considerando as celas quadradas geradas por uma malha regular. Uma adequação dessa técnica, melhor adaptada aos processos naturais, em particular para estudos envolvendo geoquímica exógena, seria a substituição das celas por microbacias hidrográficas.

No presente trabalho são discutidos os resultados da análise de variância de dados geoquímicos de sedimentos ativos, considerando amostras classificadas em função de microbacias hidrográficas, visando avaliar a variância de amostragem e a variabilidade espacial dos dados. Para isso, foram executados vários procedimentos de modelagem hidrográfica, modificando o tamanho médio das microbacias, de maneira a avaliar a resposta da variância residual (intralocais) e geoquímica (interlocais), em cada caso. Estudos com esse enfoque são de utilidade para aprimorar os métodos de interpolação e modelagem da informação geoquímica.

Os dados geoquímicos foram levantados pela CPRM em projetos pretéritos no Vale do Ribeira – SP (Addas & Vinha, 1975; Morgental *et al.*, 1975; Morgental *et al.*, 1978; Alegri *et al.*, 1980; Silva, 1982).

ÁREA DE PESQUISA

A área de pesquisa está localizada no médio Vale do Ribeira, no setor Iporanga – Eldorado, entre as coordenadas UTMS - X = 725950,65 – 805437,15 e UTMS - Y = 7267238,03 – 7326860,03; datum Córrego Alegre - MG.

O clima da região é quente e chuvoso, com temperatura média anual de 22°C e precipitações médias de 41 mm em Agosto e 230 mm em janeiro (DAEE, 2000). Características do setor são o relevo montanhoso e cárstico, vales profundos preenchidos por cursos ou quedas de águas e a abundância de biodiversidade e vegetação (Mata Atlântica). A altitude varia entre 5 e 1550 m acima do nível do mar (Sinbiota, 1999). As atividades agropecuárias dominam o panorama econômico.

Do ponto de vista geológico, as seqüências supracrustais predominantes na região orientam-se segundo direção geral NE-SW, e incluem faixas metassedimentares de unidades terrígenas, químicas e clastoquímicas, com intercalações vulcânicas e subvulcânicas básicas, atribuídas ao Grupo Açungui (Perrotta, 1996). Essas rochas são cortadas por corpos granitóides sin a tardi orogênicos, de idades ainda desconhecidas. Corpos granitóides pós-orogênicos ocorrem localmente. No período Mesozóico, associado à tectônica de abertura do oceano Atlântico e à reativação da Plataforma Sul-Americana, ocorreu magmatismo básico fissural, com a intrusão do enxame de diques básicos do Arco de Guapiara. Também de idade mesozóica, ocorrem intrusões alcalinas do tipo Jacupiranga (Perrotta, op. cit). Há registros de 128 ocorrências ou depósitos minerais de As, Au, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn na região (Perrotta, op. cit.).

MATERIAL E MÉTODOS

O SIG da área de pesquisa foi desenvolvido no ambiente do *software ArcView*. Dados fisiográficos (Sinbiota, 1999), imagens do sensor ETM do satélite Landsat-7, modelos digitais de elevação (extraídos a partir de dados gerados pelo *Shuttle Radar Topographic Mission – SRTM, da NASA*), dados geoquímicos multi-elementares (CPRM, 1998), o mapa geológico na escala 1:250.000 (Campanha *et al.*, 1995) e informações sobre as ocorrências minerais (Perrotta, 1996), compõem a base de dados. No que tange aos dados geoquímicos, foram utilizados aqueles

referentes ao Cu, Pb e Zn, da fração inferior a 80 mesh de sedimentos ativos, com extração por ácido nítrico e determinação por absorção atômica (CPRM, 1998).

As microbacias hidrográficas, com área média variando entre 1,7 e 53,0 km², foram geradas em função do modelo digital de elevação, com *pixel* de 90m, através do módulo *Hidrologic Modeling* do *ArcView*. Posteriormente, as amostras correspondentes a cada microbacia foram classificadas e cálculos relativos à análise de variância desbalanceada a um nível foram realizados. As microbacias contendo menos de 5 amostras foram descartadas. A análise de variância supõe que as sub-populações são independentes, normalmente distribuídas e de variância homogênea (Davis, 1986). Assim, os dados foram transformados em logaritmos e as microbacias com coeficiente de variação superior a 0,80 foram eliminadas. Esse valor de corte foi escolhido com base nas premissas estabelecidas em Koch & Link (1970).

RESULTADOS

O número de amostras considerado variou em função do modelo hidrológico, o qual norteou pequenas modificações na média e na variância da população total (Tabela 1). A estatística 'F' (soma média de quadrados inter-microbacias/soma média de quadrados intra-microbacias) foi significativa em todos os casos. Ao aumentar os valores de área média de microbacias houve, em geral, um acréscimo da variabilidade inter-microbacias em relação à variabilidade intra-microbacias. A soma média de quadrados intra-microbacias apresentou um patamar de estabilização para as microbacias de maior tamanho (acima de 20 km²). O Pb apresentou um máximo relativo para 9,5 km² e o Zn apresentou um mínimo relativo para 4,4 km² (Figura 1). Esse comportamento parece estar relacionado à mobilidade dos três elementos. A soma média de quadrados intra-microbacias foi extrapolada da porção inicial das curvas, sendo relacionada ao erro de amostragem, considerando a estatística de Student com significação de 2,5% e a média total de cada elemento como 100%. Na tabela 2, esses erros são comparados aos erros calculados em função da análise de variância, considerando replicatas de amostragem em 37 locais. Observa-se que os valores calculados pelo método de extrapolação são superiores em todos os casos. Isso aponta para a necessidade de um melhor detalhamento da curva de variância residual versus área média de microbacia na sua porção inicial.

CONCLUSÃO

O método proposto foi adequado para analisar a variabilidade espacial de cada elemento. Porém, os erros de amostragem foram superiores aos obtidos pelo método convencional, considerando a análise de variância com as replicatas de amostragem. Um aprimoramento do método envolveria maior detalhamento da curva de variância residual em função da área média de microbacia.

AGRADECIMENTOS

J.M. Filippini Alba agracede à FAPESP pela concessão de uma bolsa de pós-doutorado (Proc. No. 02/13341-6). C.R. Souza Filho e B.R. Figueiredo agradecem ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa. Os autores são gratos ainda a FAPESP pelo Auxílio à Pesquisa (Proc. No. 2002/00271-0) e aos colegas Gilberto J. Machado (CPRM), Ginaldo A. Campanha (IG-USP) e Mônica M. Perrotta (CPRM) pela concessão e permissão de uso de dados geológicos e geoquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDAS, W. & VINHA, C.A.G. 1975. *Projeto Sudelpa: relatório final reconhecimento geoquímico (parte 1 a 3)*. CPRM, v. 15/17.

ALEGRI, V.; PIZZATO, L.G.; FERRARI, C.P.; ADDAS, W.; MORGENTAL, L.A. 1980. Projeto serra do Jabaquara: relatório de prospecção preliminar. CPRM, 2 v.

BONHAM-CARTER, G. 1994. Geographic Information Systems for Geoscientists: Modelling with SIG. Pergamon, 398p.

CAMPANHA, G.A.C.; GIMENEZ-FILHO, A.; BISTRICHI, C.A. 1995. Geologia da Folha Itararé em escala 1:250.000. *Simpósio de Geologia do Sudeste*, 4. Resumos. Águas de São Pedro:111.

CPRM. 1998. *Catálogo Geoquímico. Didote – CPRM Sede*. Disponível na Internet: http://www.cprm.gov.br. Acesso em: 28/04/2003.

DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. 2000. *Banco de dados hidrográficos*. Disponível na Internet: http://www.daee.sp.gov.br. Acesso em 04/06/2003.

DAVIS, J. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley & Sons, 646p.

GARRETT, R. 1983. *Sampling methodology*. In: HOWARTH, R.J. (ed.). *Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting*. Elsevier Sci. Pub. Co., p. 83-110.

KOCH, G. & LINK, R. 1970. *Statistical Analysis of Geological Data*. Dover Pub. Inc., 375p.

MORGENTAL, A.; BATOLLA JÚNIOR, E.; PINTO, G.G.; PAIVA, I.P. & DRUMOND, J.B.V. 1975. *Projeto Sudelpa*. Relatório final. CPRM, 18v.

MORGENTAL, A.; SILVA, A.A.G.P.; BORIN JÚNIOR, T.; ALEGRI, V.; OLIVEIRA, P.E.P. 1978. *Projeto geoquímica no Vale do Ribeira*. Relatório final. DNPM/CPRM, 8v.

SINBIOTA-Sistema de Informação Ambiental. 1999. *Programa Biota/ FAPESP: o Instituto Virtual da Biodiversidade*. Disponível na Internet: http://www.sinbiota.org.br. Acesso em: 03/06/2003.

PERROTTA, M. 1996. Potencial aurífero de uma região no Vale do Ribeira, São Paulo, estimado por modelagem de dados geológicos, geoquímicos, geofísicos e de sensores remotos num Sistema de Informações Geográficas. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 150p. Tese de doutorado.

SILVA, A.A.G. 1982. Projeto Serra do Jabaquara: relatório preliminar de pesquisa de ouro, cobre, chumbo, e zinco do município de Capão Bonito (SP). 2.v. CPRM.

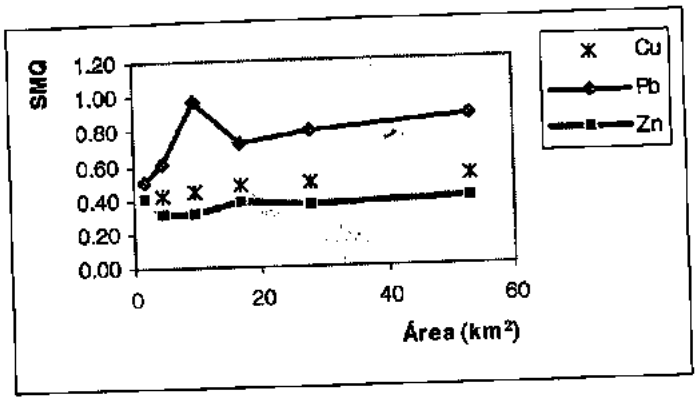


Figura 1. Gráfico de Soma média de quadrados (SMQ) em função da área média das microbacias para Cu, Pb e Zn.

Tabela 1. Estatísticas básicas de Cu, Pb e Zn para as amostras consideradas em função dos modelos hidrológicos processados, que envolveram diferente Quantidade de Amostras devido aos critérios de seleção aplicados (seção "Metodologia – SIG do Médio Vale do Ribeira").

	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
Intervalo de variação	2 - 750	0 - 5100	1 - 1200
Média	48 - 50	61 - 65	110 - 116
Desvio padrão	46 - 48	155 - 163	81 - 85
Quantidade de Amostras	1759 - 2350	1835 - 2412	1748 - 2350

Tabela 2. Cálculos dos erros de amostragem a partir das replicatas e do método de extrapolação em função da área de microbacia.

	Replicatas		Extrapolação	
	CV	EM	CV	EM
Cu	0.64	11 %	0.96	28 %
Pb	1.77	20 %	2.51	29 %
Zn	0.57	9 %	0.74	24 %

CV = Coeficiente de variação (valor médio da Tabela 1); EM = Erro de amostragem (calculado em função dos dados log-transformados).

PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA NA FOLHA SÃO JOÃO DA BARRA –MT(SC.21-V-D)

Araújo, E.S.[1]

[1]CPRM-Serviço Geológico do Brasil- SUREG-GO. ericaraujo@terra.com.br

ABSTRACT

This work presents the geochemical prospection results carried out in the Alta Floresta Mineral Province (PROMIN PROJECT), São João da Barra sheet. Gold mineralization are the most important target of the geological context in the selected area of 18.000km² in the northern part State of Mato Grosso.

Field work consisted of systematic sampling of pan concentrate analyzed for semiquantitative mineralogy and stream sediments which were submitted to a multielementary analysis.

INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta os resultados da Prospecção Geoquímica na Área do PROMIN - Projeto Província Mineral Alta Floresta (Folha São João da Barra). A área foi selecionada em função do contexto geológico e do potencial das mineralizações auríferas conhecidas. A fase de campo constou da coleta sistemática de amostras de sedimentos de corrente e concentrados de bateia com análise multielementar em uma área de aproximadamente 18.000km² no norte do Estado de Mato Grosso. Na figura 1 observa-se o mapa de localização do PROMIN Alta Floresta e, na figura 2, a distribuição das folhas, onde foi realizada a Prospecção Geoquímica. Neste contexto, destaca-se o Complexo Bacaeri-

Mogno, constituído de uma associação de rochas supracrustais e plutônicas, representadas por gnaisses sílico aluminosos, enderbitos e metagabros.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem foi executada com o objetivo de caracterizar associações geoquímicas relacionadas com as mineralizações auríferas e verificar suas relações com a geologia da área. Na programação de amostragem procurou-se manter uma densidade média de 01 amostra/15km², adensando até 5km² em área onde a geologia fosse mais favorável às mineralizações. As amostras de sedimentos de corrente foram compostas e acondicionadas em sacos de pano, enquanto as de concentrados de minerais pesados foram simples ou pontuais, a partir de 15 litros de material aluvionar acondicionados em sacos plásticos. Com o objetivo de verificar a variância de amostragem e analítica foram coletadas amostras controles (replicatas e duplicatas) em pontos previamente definidos.

Nas áreas de garimpo já conhecidas não foi programada coleta de amostras em função das prováveis contaminações, conseqüentes dos trabalhos ali realizados.

Na tabela 1 encontram-se os elementos analisados, com respectivos métodos analíticos e limites de sensibilidade, das amostras coletadas de sedimentos de corrente.

As amostras de sedimentos de corrente foram analisadas nos laboratórios da ITS-Intertek Testing Services – Bondar Clegg do Brasil, através de ICP-ES, com abertura por Água Régia. Sendo as amostras de concentrados de bateia analisadas por mineralogia ótica semiquantitativa no laboratório da Superintendência da CPRM Serviço Geológico do Brasil em Recife.

Na confecção dos mapas de distribuição dos elementos selecionados foi utilizado o OASIS Montaj 4.3. Os mapas serão apresentados em figuras, de acordo com as associações geoquímicas estabelecidas, através das matrizes de correlação. Nos concentrados de bateia visando diminuir os efeitos das altas variabilidades, desenvolveu-se um tratamento que pode ser considerado não paramétrico, uma vez que não foi definido nenhum parâmetro populacional ou amostral.

INTEGRAÇÃO DOS DADOS

Na integração Geoquímico-Geológica, foram selecionados os elementos químicos Al, Cr, Au, Fe, Li, Ba, La e Cu, analisados em sedimentos de corrente, que integrados com os resultados da mineralogia de minerais pesados, forneceu importantes subsídios ao mapeamento geológico. Os elementos afins e não selecionados para mapas, foram colocados em diagramas biplot, mostrando a relação linear entre os mesmos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi coletado um total de 290 amostras de sedimentos ativos de corrente. Os elementos mais representativos, detectados em todas as amostras foram Fe, Mn, Ba e V. Em 75% das amostras foram detectados Zn, Cr, Al, La, Pb, Zr , K, Ti, Co, Sr e em 25% foram detectados Li, Ni, Ga, Cu, Mg, Ca,, Nb, e Au .

Foram coletados 285 amostras de concentrados de bateia. Os minerais mais freqüentes identificados foram :Ilmenita, Magnetita, Estaurolita, Epidoto e Anatásio, detectados em todas as amostras. Além destes também foram identificados em menor quantidade o rutilo, monazita, anatásio, piroxênio e cianita etc. O Ouro foi encontrado em 38 % das amostras coletadas. Embora não se tenha coletado amostras na área do Garimpo Novo Planeta,caracterizado por mineralizações do tipo *stokwork*, nas proximidades foram detectados valores para Au em sedimentos de corrente acima de 60 ppb e pintas de Au ao sul e a norte do garimpo.

CONCLUSÕES

A Análise Multielementar foi de fundamental importância para abranger os mais expressivos ambientes litológicos.

As altas concentrações para Cr – Fe – Y e La observados na Folha São João da Barra, estão superpostas com anomalias aeromagnéticas e refletem as litologias , representadas pelo Complexo Bacaerí Mogno,cartografado também nas Folhas Ilha 24 de Maio e Alta Floresta onde são comuns as concentrações de hematita e ilmenita. Altas concentrações de As, devem estar refletindo a presença de ouro primário na parte centro-leste da folha, onde também foi constatada nos concentrados de minerais pesados uma variação entre 50 e 100 pintas de ouro. nas proximidades do principal garimpo da Folha – Garimpo Novo Planeta. As concentrações de Cr, integradas com a presença de cromita, piroxênios, hiperstênio e anfibólio sem minerais pesados, refletem nitidamente as rochas básicas do Complexo Bacaeri-Mogno.

No extremo NW da folha São João da Barra, foi detectado em sedimentos de corrente concentração de Au acima de 60 ppb, que coincide com pintas de ouro em rochas vulcânicas da Suíte Colider.No extremo SE, este mesmo processo foi observado em rochas do Complexo Bacaeri-Mogno.

A relação entre os elementos químicos e os minerais pesados, subsidiou de forma bastante positiva no mapeamento geológico, auxiliando de uma forma sistemática na delimitação dos corpos litológicos.

Tabela 1. Elementos analisados no PROMIN Alta Floresta (ICP-ES).

Elementos	Limite inferior de sensibilidade	Método
Au	5 ppb	Fire Assay
Ag, Cd	0,2 ppm	
Cu, Zn, Mo, Ni, Co, Mn,Ba, Cr, V, La, Sr, Y, Li, Nb, Zr	1 ppm	ICP com digestão de Água Régia
Pb, Ga	2 ppm	
Bi, As, Sb, Sc	5 ppm	
Te, Ta	10 ppm	
Sn, W	20 ppm	
Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti	0,01%	

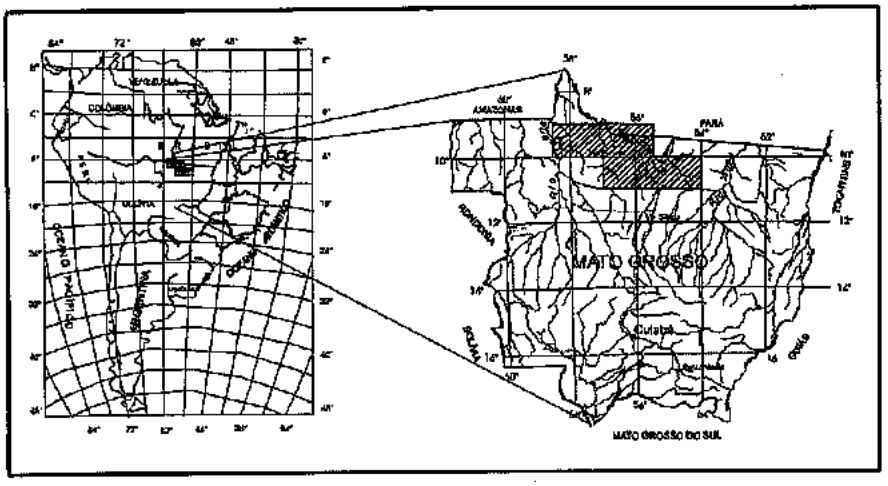


Figura 1. Localização e acesso do projeto Promin Alta Floresta.

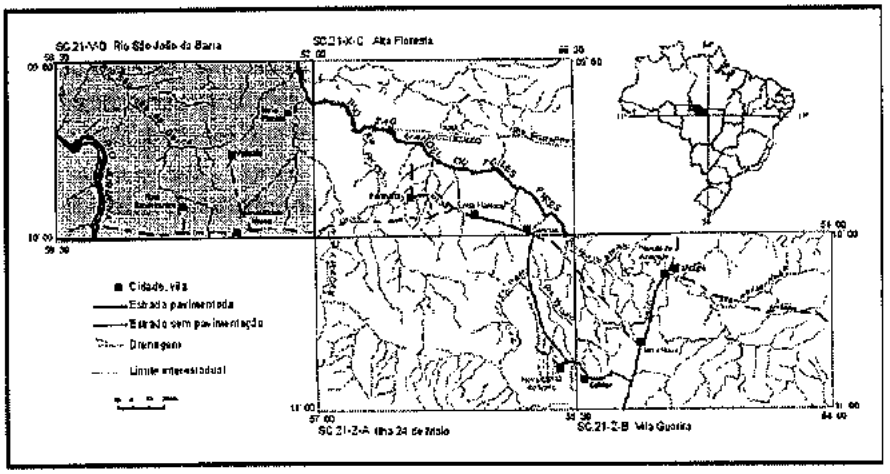


Figura 2. Distribuição da rede hidrográfica e principais vias de acessos nas folhas do Projeto Promin Alta Floresta.

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DE CHUMBO E ZINCO NA FAIXA MINERALIZADA DE VAZANTE-PARACATU

Souza, C.J.M.[1] & Ramos, A.J.L.A.[2]

[1]CPRM, Superintendência Regional de Belo Horizonte-MG. claudio@cprmbh.gov.br; [2]Petrobrás

ABSTRACT

This paper presents the analytical procedure used in three geochemical surveys of historical projects in CPRM. The data processing allowed the use of the Bambuí Geochemical Project in Goiás (Stage I and Stage II) and Minas Gerais (Stage II) in west São Francisco Basin. The purpose of this geochemical mapping is an integrated approch to geochemical mapping for much more comprehensive understaning of the region prospective, metalogenetical, geophysical and geology. The geochemical results obtained from the evaluation the maps reflect the high variation with trends of formation association with potencial mineralizations and specifies litology.

INTRODUÇÃO

Para este trabalho, foram utilizados os dados analíticos de três levantamentos geoquímicos de projetos históricos da CPRM - Projeto Geoquímica do Bambuí de Goiás (Etapa I e Etapa II) e Minas Gerais (Etapa II), localizados na borda oeste da bacia do São Francisco. O objetivo fundamental destes mapeamentos geoquímicos é integrar e contribuir para um melhor entendimento geológico, geofísico, metalogenético e prospectivo da região. Do ponto de vista geoquímico, os mapas refletem altos relevos, com formação de "trends", que podem sugerir associações com mineralizações potenciais e com litologias específicas.

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DE CHUMBO E ZINCO

Os dados analíticos foram provenientes de levantamentos geoquímicos realizados, em nível regional, por sedimentos de corrente na borda oeste da bacia do São Francisco (estados de Goiás e Minas Gerais). As estações de amostragem de sedimentos de corrente foram definidas em microbacias, onde a densidade de amostras não ultrapassa a 10 km², abrangendo tanto as formações carbonáticas quanto as formações clásticas do Grupo Vazante e Bambuí. Os dados de sedimentos de corrente foram utilizados para a geração de mapas geoquímicos de zinco e chumbo na região de Vazante-Paracatu. O chumbo e o zinco foram analisados por absorção atômica, sendo empregado o ácido nítrico concentrado a quente em suas aberturas. As amostras foram peneiradas numa fração menor que 40 mesh e, posteriormente, pulverizadas a menos 150 mesh. As feições desses elementos estão expressas em mapas de relevo geoquímico, cujos processamentos foram obtidos através do Sistema Chimera do Oasis-Montaj da Geosoft. Estes mapeamentos geoquímicos são, também, básicos para estudos ambientais. Nesse caso, tanto os baixos quanto os altos valores são significativos na avaliação do meio físico. Por isso que os mapas de relevo geoquímico não representam somente os valores anômalos, mas contemplam também, todos os valores que reflitam os mais variados tipos litológicos.

Várias ocorrências e jazimentos plumbo-zincíferas da região de Vazante-Paracatu apresentam correspondências com valores geoquímicos mais elevados de chumbo e zinco. A formação de halos de dispersão desses elementos no ambiente secundário possibilita a sua aplicabilidade em programas seletivos de exploração mineral.

CONCLUSÕES

Os resultados geoquímicos dos mapas obtidos por meio de sedimentos de corrente mostram variações regionais nos teores dos elementos chumbo e zinco, refletindo oscilações metálicas em função de diferenças litológicas e fatores específicos ambientais secundários. As variações regionais do zinco são mais expressivas do que as do chumbo. Portanto, os halos de alto relevo do zinco são mais amplos devido a uma maior mobilidade no ambiente secundário. Os halos do chumbo são mais estreitos e menores em virtude da sua pequena mobilidade.

Os resultados analíticos apresentam uma boa representatividade e expressiva configuração dos padrões de distribuição geoquímica, definida pela paisagem geoquímica de cada elemento, ou seja, pela variabilidade originária das diferentes feições das unidades geológicas. Especificamente, os altos relevos geoquímicos de chumbo e zinco estão associados às áreas de maior potencialidade mineral da faixa mineralizada plumbo-zincífera de Vazante-Paracatu. As mineralizações de Pb-Zn estão encaixadas na faixa dolomítica do Grupo Vazante.

A visualização do relevo geoquímico auxiliará na integração de mapas geoquímicos com a geologia regional, metalogenia e geofísica, destacando-se áreas com maior potencialidade para prospecção mineral e fornecendo subsídios para estudos ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Os dados primários utilizados neste trabalho (dados analíticos) foram obtidos da Base de Dados Geoquímicos da CPRM (Unified Geochemical Data Base (UGDB), disponível em ambiente ACCESS em CD-Rom. Os dados são relativos aos seguintes projetos históricos executados pela CPRM:

 Projeto Geoquímica do Bambuí - Etapa II - Belo Horizonte (Estado de Minas Gerais), 1980.

 Projeto Geoquímica do Bambuí - Etapa I - Goiânia (Estados de Goiás e Minas Gerias), 1977.

 Projeto Geoquímica do Bambuí - Etapa II - Belo Goiânia (Estados de Goiás e Minas Gerias), 1980.

ANÁLISE DE FATORES DE MATERIAIS REGIONAIS – NE BRASIL

Frizzo, S.[1]

[1]CPRM – REFO. Fortaleza-CE. sfrizzo@yahoo.com

ABSTRACT

Factor Analysis and Grand Tour exploratory analysis were applied to regional multi-element geochemical data of stream sediments, nearby soils and flood plain sediments from NE Brazil. Previous work observed a fairly good visual agreement of the geographical distribution of geochemical associations of these materials, which was now explained by the results of statistical analyses.

INTRODUÇÃO

Um projeto piloto para testar metodologias aplicáveis ao Mapa Geoquímico Internacional, finalizado pela CPRM em 2001, abrangeu quase todo o Nordeste brasileiro (Lins *et al.*, 2001); nele são relatados os resultados da análise de sedimentos de drenagem (240 amostras representando bacias de captação entre 20 e 100 km²), regolitos (240 amostras, correspondentes e coletadas nas proximidades à montante de cada sedimento) e sedimentos de planície de inundação (119 amostras representativas de bacias entre 1.000 e 6.000 km²).

No mencionado projeto, a comparação entre esses materiais foi efetuada visualmente, verificando-se nos mapas de distribuição a disposição geográfica das famílias geoquímicas. Com geral boa superposição, foram observados casos de associações, em um material, ausentes em outro na mesma região, ocorrências estas mais freqüentes quanto menor sua expressividade (nº de amostras e elementos constituintes). Tal exame não foi conclusivo para sugerir, *per se*, os materiais adequados para representar a paisagem geoquímica regional.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi investigar as relações entre os materiais amostrados (regolitos, sedimentos de corrente e sedimentos de planície de inundação), na expectativa de detectar características de evolução e maturidade, aumentando o conhecimento sobre a dispersão geoquímica dos elementos e, por conseguinte, permitindo estimar os melhores meios e métodos prospectivos a serem aplicados naquela ampla região.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os elementos estudados foram Nb, Rb (análise por fluorescência de Raios X), Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Ti, V, Y, Zn e Zr (análise por ICP-AES, extração triácida, total). Os resultados analíticos, após corrigidos os valores qualificados, foram tomados sem transformação para a Análise de Fatores, método estatístico adequado para organizar dados multielementares em associações. A variante aplicada foi a de principais fatores – eixos principais, finalizando com rotação varimax dos dados normalizados. Os fatores gerados foram visualizados com a técnica de análise exploratória *Grand Tour*, descrito por Buja & Asimov (1986).

RESULTADOS

Considerando-se somente eigenvalores ~1 a maiores, para os três materiais amostrados foram obtidos modelos com 5 fatores, esquematizados na figura 1.

O fator I corresponde a elementos constituintes dos minerais de rochas máficas (anfibólios, piroxênios e plagioclásios cálcicos) cujas associações, lideradas por Fe e V, são muito semelhantes nos três materiais, embora verifique-se a ocorrência, isolada, de alguns componentes com cargas (*loadings*) baixas (Mg, Al, Y, Li, Pb). Este único fator representa 53 a 55% da variância explicada pelo modelo e 32 a 41% da variância total dos dados.

Mudanças começam a ser registradas no fator II, que contribui com 13 a 17% da variabilidade total dos dados, sendo composto por elementos de minerais de rochas félsicas (alcalifeldspatos, micas). Nos regolitos a associação é de Sr-Ba (com secundários Na, La) e nos sedimentos é de Rb-K-Pb-Al; nos sedimentos de planície de inundação o fator II resulta da combinação desses elementos.

Os fatores seguintes têm diferente constituição, conforme o material. Com 6 a 9% da variabilidade total, o fator III dos regolitos mostra a conjunção Rb-K, Nb-Zr-Ti dos sedimentos de corrente e Ca-Mg-La dos sedimentos de planície. Os fatores IV e V (em geral elementos de fases minerais acessórias) registram de 5 a 6% e 3 a 4% da variabilidade, respectivamente, tendo também distinta composição conforme o material amostrado; destaca-se o fator V dos sedimentos de corrente (Sr-Ba-Na), de contrastante menor importância relativamente aos outros materiais.

A figura 2 resume as mudanças de comunalidade (ou grau de dependência) dos elementos. Assumindo-se uma relação evolutiva entre os materiais (regolito R, sedimento S e sedimento de planície de inundação PI), há estabilidade para vários elementos (Ba, Fe, K, Mg, Nb, Rb, V) em R-S-PI e a maior parte deles em S-PI; alguns aumentam de comunalidade (Na, Ni, Sb, Zn em R-S-PI), podendo significar associações e dependências mais complexas, e poucos diminuem (Mo em R-S-PI, Ca, Mn, Sc, Sr em R-S, Zr e Cr em S-PI), sugerindo tendência a formarem fases próprias ou com outros elementos/substâncias não analisados no presente trabalho.

A figura 3 ilustra um momento no *Grand Tour*, com os principais componentes do fator I; vê-se uma mistura indefinida dos pontos que representam os materiais, sem revelar agrupamentos ou estruturas preferenciais. Semelhantes nuvens são geradas na exploração dos outros fatores quando incluídos todos os respectivos elementos.

CONCLUSÕES

As análises mostram que há mais semelhanças do que diferenças entre as associações dos materiais coletados, corroborando assim as observações originais. As variações de comunalidade, se detalhadas e com apoio analítico, podem fornecer valiosos subsídios para o conhecimento da dispersão naquele ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUJA, A. & ASIMOV, D. 1986. Grand Tour Methods: an outline. In: ALLEN, D.M. (Ed.). *Symposium on the Interface, 17th. Proceedings*. Computer Science and Statistics: 63-67.

LINS, C.A.C; SOUZA, F.C.; OLIVEIRA, J.E. & FRIZZO, S.J. 2001. *Projeto Piloto – Mapa Geoquímico Internacional (texto explicativo – escala 1:5.000.000)*. Recife, CPRM. [rel. inédito].

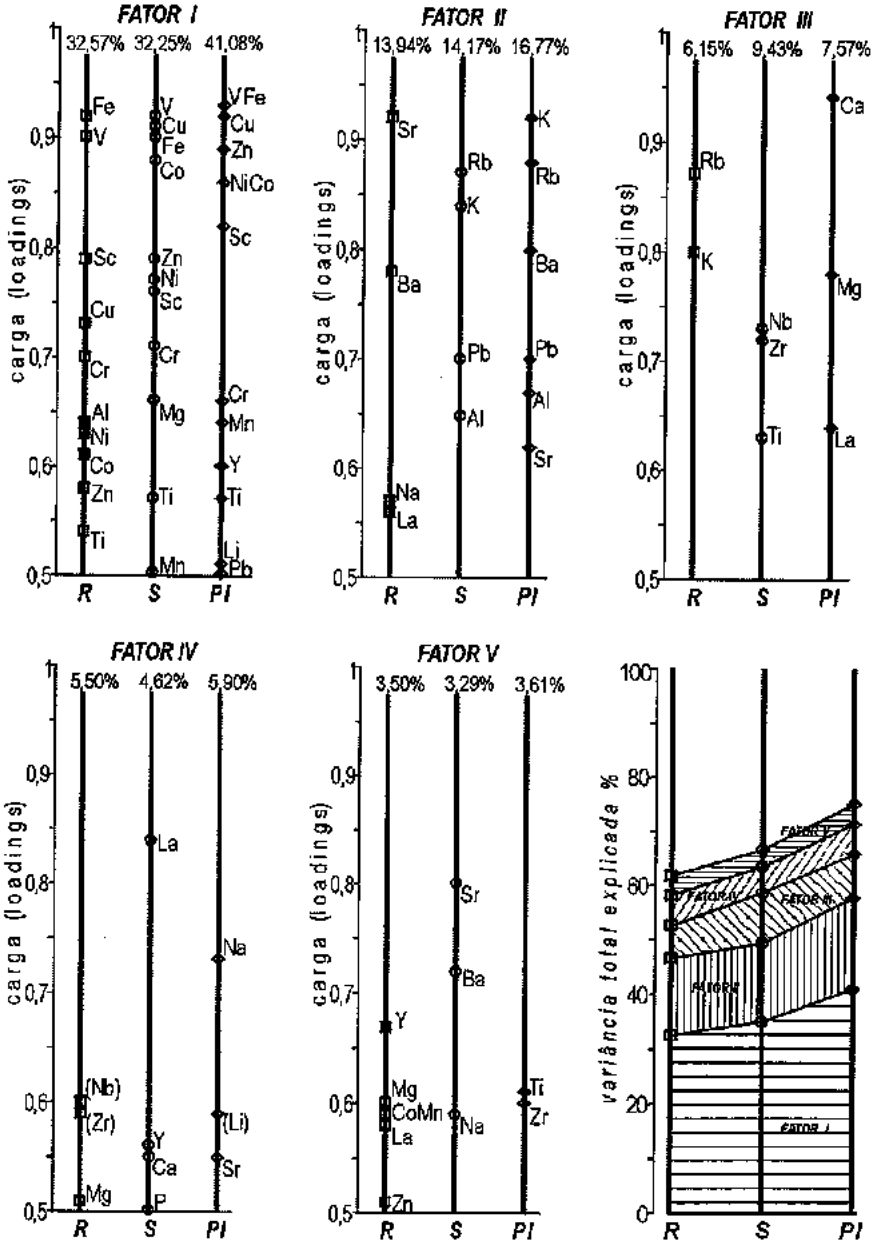


Figura 1. Modelo de 5 fatores Principais – Fatores de variância explicada
R = regolito, S = sedimento, PI = sedimento de planície de inundação

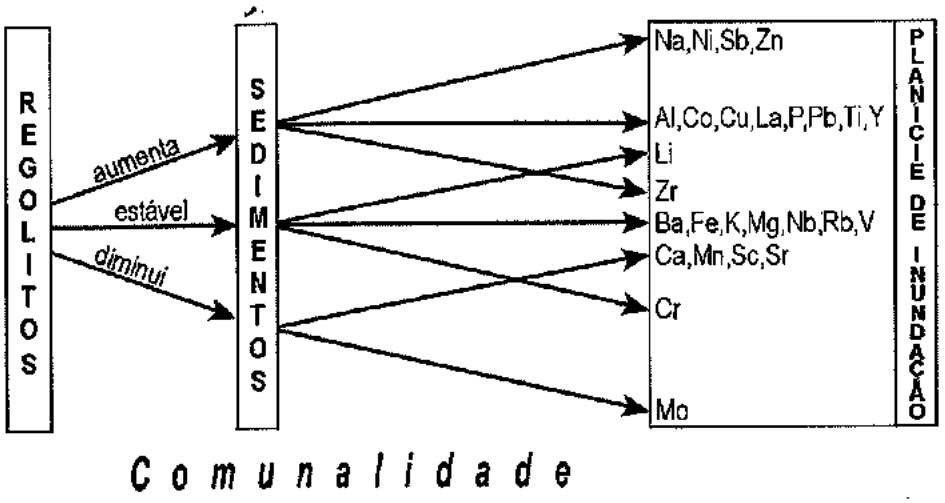


Figura 2. Variação na comunidade dos elementos em função dos materiais – modelo com 5 fatores.

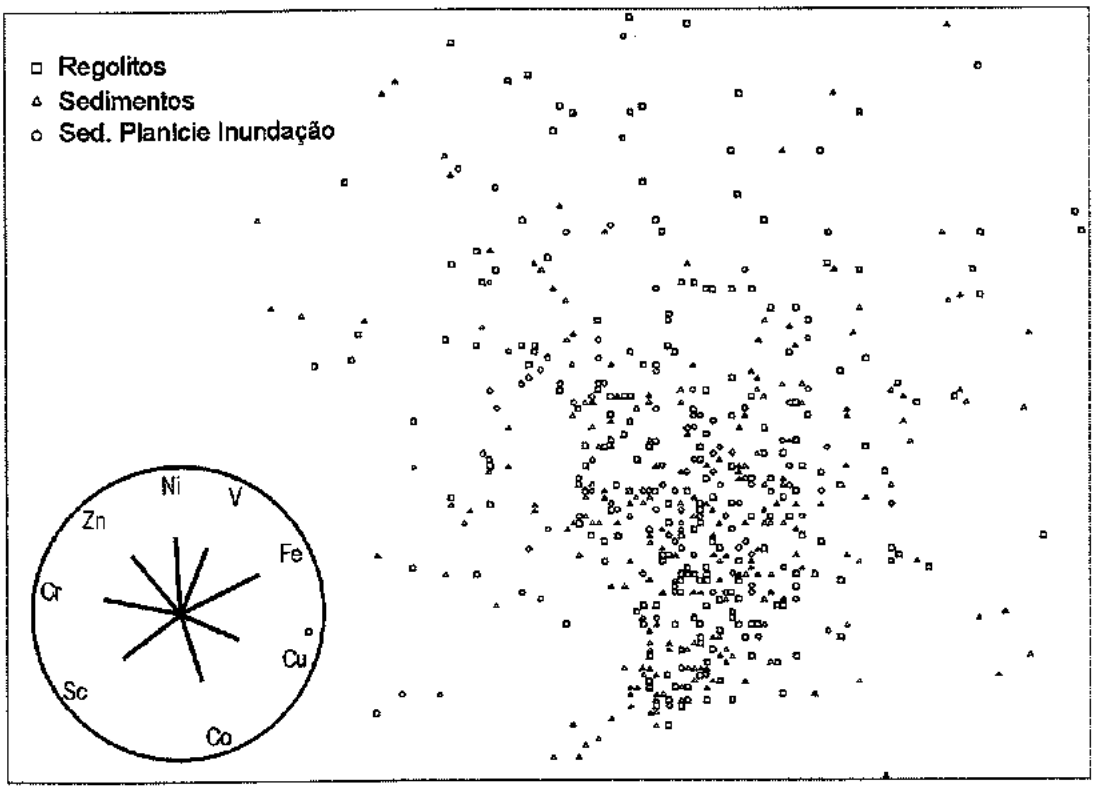


Figura 3. *Grand Tour* com a distribuição das amostras e a projeção dos eixos desta vista. Retirados outliers (3%).

BIOGEOQUÍMICA APLICADA À PROSPECÇÃO DE OURO NA SEQÜÊNCIA VULCANO-SEDIMENTAR DE PALMA, RIO GRANDE DO SUL

Dalmina, L.B.[1]; Pulz, G.M.[1,2]; Renner, L.C.[1]; Strim, J.[1] & Santos, A.F.[2]

[1]Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS
[2]FAPERGS-PADCT-FINEP. dalminas@zaz.com.br; genova@portoweb.com.br; leorenner@bol.com.br; strim@uol.com.br

ABSTRACT

Biogeochemistry and soil geochemistry were applied in the metal prospecting in the Vila Palma, southwestern of the Rio Grande do Sul State. Inductive plasma spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectroscopy-fire assay (AAS) data were obtained of soil samples and two plant species: *Baccharis* sp (vassoura) and *Baccharis Myriocephala* DC (carqueja). *Baccharis sp.* ashes contain gold grades, while that *Baccharis Myriocephala* DC ashes show anomalous Pt grades in relation to background. This research shows that biogeochemical applications can contribute to definition of prospective criterias for Au and Pt in the studied area.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho discute-se os resultados da amostragem biogeoquímica para Au nos arredores da Vila Palma, município de São Gabriel, no sudoeste do Estado do Rio Grande do Sul (Figura 1A). Nesta região a Seqüência Vulcano-Sedimentar da Palma forma uma extensa faixa curvilinear, de 25 km de extensão, com larguras variando de 1 km na porção norte a 7 km na porção sul (Dalmina, 2003).

A seqüência supracrustal da Palma está limitada à nordeste, por uma zona de cisalhamento, com dioritos da Suíte Intrusiva Lagoa da Meia Lua (UFRGS, 1996); a norte, por discordância, com rochas sedimentares gonduânicas e a sudeste com rochas metabásicas e com o Granito Jaguari, ambos com contatos tectônicos rúpteis.

PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

Caules e folhas de duas espécies da família *Baccharis*, denominadas popularmente de vassoura (*Baccharis* sp.) e carqueja (*Baccharis Myriocephala DC*) foram amostrados neste estudo. Dois perfis de amostragem foram selecionados (Figura 1B): (1) um perfil transversal à estruturação litológica da área segundo NW-SE; (2) outro perfil, segundo NE-SW, abrangendo as cavas ativa e inativa da mina Elias Zeca, na qual é explorado mármore calcítico. Ao longo dos perfis foram coletadas, sistematicamente de 250 em 250 metros, amostras de *Baccharis* sp. e *Baccharis Myriochephala DC* com estatura e diâmetros semelhantes, obtendo-se cerca de 100 gramas de material por espécie, totalizando 28 amostras de plantas. Em cada ponto de amostragem também foi coletado 1 litro de solo.

As amostras biogeoquímicas foram picadas manualmente; lavadas com água destilada e desidratadas em estufa a 80ºC, por cerca de 4 horas. Em seguida, o material foi calcinado em forno mufla, a 450ºC, por cerca de 7 horas. As cinzas produzidas na calcinação foram analisadas por espectrometria de plasma com acoplamento indutivo ICP-MS, no Activation Laboratories Ltd. (Ontário, Canadá).

As amostras de solo foram desidratadas em estufa a 80ºC, desagregadas e moídas até a fração menor que 80 *mesh*, para análise por difração de raios X. A fração menor que 80 *mesh* foi analisada por absorção atômica (*Fire-Assay*), na Lakefield Geosol (Belo Horizonte, Brasil).

TEORES DE Au-Ag-Pt

A associação Ag-Au apresenta valores muito próximos do limite de detecção nas amostras de solo (Tabela 1). Ao passo que, nas amostras biogeoquímicas, os teores de Au mostram-se relativamente enriquecidos, como denota a razão planta/solo e a distribuição dos teores ao longo do perfil (Dalmina, 2003). O enriquecimento relativo de Au nas cinzas das plantas é cerca de 12 vezes maior do que no solo (Dalmina, 2003). Os teores de Au nas cinzas das amostras de *Baccharis* sp. realçam anomalias deste elemento, as quais não são facilmente detectadas apenas pelas análises de solo (Dalmina, 2003). Por outro lado, os teores de Ag tanto no solo como na planta são pouco expressivos, em geral próximos do limite de detecção.

Valores anômalos em Au refletem a disponibilidade deste elemento "não essencial inerte" para as plantas (Reedman, 1979; Lima e Cunha *et al.*, 2001). As cinzas da espécie *Baccharis* sp. apresentam teores quatro vezes maiores do que aqueles comumente registrados em cinzas de plantas (Dunn, 1992). Por outro lado, os teores de Au registrados neste estudo são menores do que aqueles detectados em áreas com minas de Au, conforme Dunn (1992). Duas hipóteses devem ser consideradas para explicar as diferenças entre os teores das amostras biogeoquímicas da Vila Palma e aqueles descritos por Dunn (1992): (1) o substrato rochoso da área estudada contém baixos teores deste elemento; (2) a biodisponibilidade do Au para as espécies vegetais amostradas é dificultada, pois as fases minerais que o contêm foram pouco intemperizadas, impedindo sua liberação para o solo. Em relação ao *background* do solo, apenas os teores de Au que ocorrem no solo sobre o quartzito e a unidade tufácea são anômalos (Dalmina, 2003).

Teores de Pt apresentam valores anômalos tanto nas cinzas de *Baccharis* sp., como nas cinzas da espécie *Baccharis Myriocephala DC.*

CONCLUSÕES

A integração dos dados obtidos neste estudo permite concluir que ambas as espécies fornecem informações sobre a presença de elementos, de interesse metalogenético, em subsuperfície. Algumas amostras de *Baccharis* sp. têm teores anômalos de Au, enquanto que as de *Baccharis Myriocephala DC* apresentaram valores anômalos de Pt. Este elemento é adsorvido pelos argilominerais, óxidos e hidróxidos nos horizontes mais superficiais do solo (horizonte A). Ao passo que, o Au concentra-se em horizontes mais profundos (horizonte B), nos quais predominam condições físico-químicas redutoras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos geólogos Luis Antônio C. Maciel e Edu L. Santos pelas discussões durante esta pesquisa, bem como à FAPERGS-PADCT-FINEP (proc. 01/1517.8) pelo apoio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DALMINA, L.B. 2003. *Biogeoquímica aplicada à prospecção de metais e fitorremediação, na Vila Palma, RS.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, 120p. Trabalho de Graduação. Inédito.

DUNN, C.E. 1992. *Biogeochemical exploration for deposits of the noble metals*. Florida, CRC Press, p 47-89.

LIMA, M.C.; CUNHA, G.M.; PULZ, G.M.; FERNANDES, C.J.; PINHO, F.E.; QUADROS, A.P. & SOBRAL, M. 2001. Prospeccion biogeoquímica del oro en el yacimento de Pau-a Pique, Estado do Mato Grosso, Brasil. *Estudios Geologicos.*, 57(1-2): 3-13.

MARANHÃO, R.J.L. 1982. *Introdução à pesquisa mineral*. Fortaleza. Banco do Nordeste do Brasil (BNB/ETNE), 680p.

REEDMAN, J.H. 1979. Techniques in mineral exploration. London, Applied Sci. Publ. Ltd., 533p.

UFRGS. 1996. *Mapeamento Geológico 1: 25.000 das folhas Lagoa da Meia Lua, Rufino Farias e Vila Nova*. Trabalho final. UFRGS, Inst. Geoc., Poá. Inédito.

Tabela 1. Teores de Au, Ag e Pt em amostras de solo e nas cinzas de espécies vegetais da região da Vila Palma-RS.

	Au (ppb)	Ag (ppm)	Pt (ppb)
Solo	< 5 a 161	< 3 a 5	-
Baccharis Myriocephala DC	< 2 a 16	< 0,2 a 0,3	3 a 141
Baccharis sp.	< 2 a 37	< 0,2 a 0,6	3 a 23

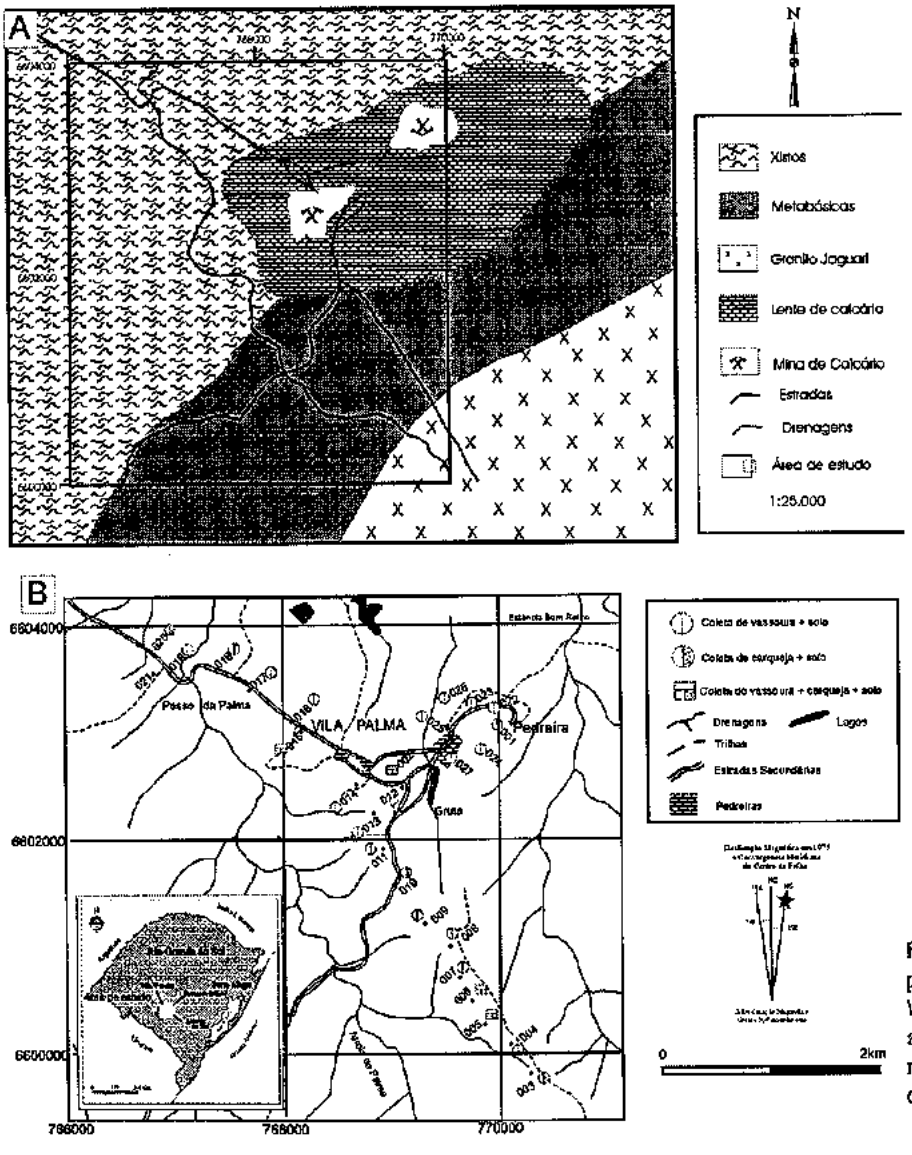


Figura 1. (A) Esboço geológico da porção meridional da Seqüência Vulcano-sedimentar Palma, destacando a área deste estudo. (B) Croqui da malha de amostragem biogeoquímica e de solo na área de estudo.

PROJETO GIS BRASIL AO MILIONÉSIMO - CONSISTÊNCIA DE DADOS GEOQUÍMICOS NO SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL

Silva, V.R[1].; Oliveira, J.E.; Grazia, C.A.; Kirchner, C.A.; Macambira, E.M.B. & Romanini, S.J.

[1]valmir@sa.cprm.gov.br

ABSTRACT

In april/2002 was established the GIS Brazil – Geochemistry at Millionth Project with the aim to organize a new geochemical database to support interpretation of multidisciplinary products of the GIS Brazil at Millionth Program.

The data of regional and datailed geochemical exploration led by CPRM in geochemical surveys in Brazil since 1972, contained in the GEOQ Database (Database of Geochemical Projects), were unified into UGDB (Unified Geochemical Database for Brazil) developed by PGW in 1998.

The new database (GEOBANK) catalogue was improved to the accessibility of geochemical data in brazilian territory for geochemical exploration and other potential uses. The data quality improved due to suitable documentation of procedures and consistence of sampling and analysis data. Significant progress has been also obtained in data digiting. However, much work rest to be carried out.

CPRM as Geological Survey of Brazil need assure that these data are adequaly catalogued and recorded.

INTRODUÇÃO

A CPRM/Serviço Geológico do Brasil tem como missão "gerar e difundir o conhecimento geológico e hidrológico básico para o desenvolvimento sustentável do Brasil". Acumula notável acervo de dados básicos na forma de mapas, relatórios, teses etc., com destaque para suas bases de dados.

A prospecção geoquímica foi introduzida na CPRM no ano de 1972, quando foram iniciados, juntamente com o mapeamento geológico, os primeiros projetos em escala regional ou de reconhecimento. Em 1975, foi criado o arquivamento eletrônico através do Sistema Estatístico de Amostragem Geoquímica (SEAG) e desde aquela época, vêm sendo regularmente armazenados dados geoquímicos por projetos, em dispositivos magnéticos. A partir de 1985, com a implantação do Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil (PLGB), o Sistema GEOQUANT possibilitou que os dados geoquímicos pudessem ser interpretados com o auxílio do microcomputador.

Em abril de 2002, o Projeto GIS Brasil – Geoquímica ao Milionésimo foi planejado com o objetivo de organizar uma nova base de dados geoquímicos (GEOBANK) para dar suporte à interpretação dos produtos multidisciplinares do Programa GIS Brasil ao Milionésimo. Os serviços de exploração geoquímica regional e de detalhe executados pela CPRM desde 1972 até 1997, constantes na Base de Dados GEOQ (Base de Dados de Projetos Geoquímicos), foram unificados na UGDB (*Unified Geochemical Database for Brazil*), desenvolvida pela PGW (Paterson, Grant & Watson) em 1998.

Atualmente a CPRM possui 310 projetos na nova base de dados geoquímicos (GEOBANK), com cerca de 351.436 amostras armazenadas de sedimentos de corrente, concentrados de bateia, rochas, solos, minérios e água, em contendo aproximadamente 3.000.000 de resultados analíticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Objetivando integrar os dados de geoquímica do Projeto GIS Brasil e ao mesmo tempo delinear, a curto prazo, um conjunto de ações que possibilitasse a migração de dados geoquímicos no Programa GIS Brasil ao Milionésimo, estabeleceu-se as seguintes diretrizes: 1) consistir o preenchimento de tabelas de dados geoquímicos, criando um procedimento padrão a ser adotado no GIS 1:1.000.000; 2) estabelecer um novo conjunto de tabelas relacionadas ao GEOBANK, onde os dados seriam inseridos; 3) formatar a tabela DBASE que será utilizada no GIS Brasil ao Milionésimo; 4) criar o Grupo de Geoquímica que trabalhe em apoio às unidades regionais da CPRM, utilizando os procedimentos estabelecidos; e 5) consolidar uma cultura de trabalho em geoquímica, modelagem de dados e mapeamento geoquímico, sob a forma de equipes integradas utilizando o ferramental de geoprocessamento.

A metodologia para a consistência da base de dados geoquímicos – GIS Brasil (1:1.000.000) foi realizada em 3 fases:

- A fase inicial compreendeu a recuperação dos dados, verificando-se que a melhor estratégia foi usar a base de dados unificada de geoquímica UGDB, montada em plataforma ACCESS. Esta estrutura permite uma recuperação rápida das informações.
- Na segunda fase, procedeu-se consistência na localização de cada amostra de sedimento de corrente. Nesta fase do trabalho exportou-se os dados da plataforma ACCESS para DBASE IV. Posteriormente houve a migração para o ARCVIEW 3.2. Com o auxílio deste programa examinaram-se todas as amostras espacialmente.
- Na terceira fase, os trabalhos relativos à segunda fase foram realizados nas superintendências da CPRM de Belém e Rio Grande do Sul, por ser necessário os mapas de trabalho e de amostragem geoquímica originais.

Para criar grupos de geoquímicos que trabalhassem em apoio às unidades operacionais regionais do Serviço Geológico do Brasil, orientando nos diversos procedimentos de consistência da base de dados compatíveis com a escala 1:1.000.000, face à grande extensão territorial do Brasil e ao grande volume de dados a serem consistidos, foi necessária a divisão da equipe de geoquímica em grupos que ficaram com a responsabilidade de implementação de tarefas, distribuídos segundo blocos (Tabela 1 e Figura 1).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1. Os trabalhos realizados nas superintendências regionais de Belém, Porto Alegre e Salvador da CPRM mostraram que a metodologia utilizada, testada e aprovada para os blocos de Manaus, Belém, Porto Velho, Porto Alegre e Salvador, para consistência das bases de dados geoquímicos do Serviço Geológico do Brasil, poderá ser empregada pelo Projeto GIS Brasil – Geoquímica ao Milionésimo em todo o território nacional.
2. Para a consistência dos dados de localização dos pontos amostrados e seus respectivos resultados analíticos deve ser utilizada a UGDB (*Unified Geochemical Database for Brazil*) desenvolvida pela PGW (Paterson, Grant & Watson) em 1998. Montada em plataforma ACCESS, os dados da UGDB podem ser migrados para o ARCVIEW, onde são efetuados os trabalhos de consistência com rapidez e eficiência, já que os pontos amostrados podem ser examinados espacialmente. Este trabalho deve ser executado nas unidades regionais, pois é necessário trabalhar com os mapas de amostragem geoquímica para uma melhor consistência de localização que deve ser complementada pela consistência analítica usando os arquivos da UGDB.
3. A integração dos dados de sedimento de corrente, consistidos quanto a sua localização, foram lançados em domínios geológicos denominados aqui, informalmente, por Craton Amazônico, Craton do São Francisco e Área Cratônica menor Rio da La Plata, que engloba por vezes importantes Coberturas de Plataformas, Faixas Móveis, etc., definidas no trabalho Metalogênese do Brasil (Dardenne e Schobbenhaus 2001).
4. A nova base de dados (GEOBANK) tornou-se não apenas mais completa como facilitou a acessibilidade dos dados geoquímicos do território brasileiro para a exploração geoquímica e outros usos potenciais. A qualidade dos dados melhorou em decorrência da sistemática adotada, para análise da documentação e para consistência dos dados de amostragens e analíticos. Em que pesem os avanços conseguidos, o desafio de se montar um competente banco de dados geoquímicos para todo o território nacional, demandará ainda muito trabalho, que deverá ser realizado em parceria com restituições federais, estaduais e municipais, e com a iniciativa privada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio dos Drs. Carlos Schobbenhaus Filho e João Henrique Gonçalves nas diferentes fases deste trabalho.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DARDENNE, M.A. & SCHOBBENHAUS, C. 2001. *Metalogênese do Brasil*. Brasília,: UNB, 392p. il.

PROGRAMA CARTAS GEOQUÍMICAS AO MILIONÉSIMO – AVALIAÇÃO DOS DADOS GEOQUÍMICOS DA FOLHA ARACAJÚ (SC-24)

Oliveira, J.E.[1] & Silva, V.R.[1]

[1]CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Salvador. erasmo@sa.cprm.gov.br

ABSTRACT

The work area with approximately 1.000.000km² is bounded between the Northeast Brazil ian coast and the 48° W. Gr meridian and the 8° – 12° S parallels. This area corresponds to five sheets in 1:1.000.000 scale in the international cartographical array: São Francisco (SC-23), Aracaju (SC-24), Recife (SC-25), Brasilia (SD-23) and Salvador (SD-24).

For the pilot study was selected the Aracaju sheet, with 285.400km², to test the methodology proposed for the Geochemical Charts at Millionth Program for the Bahia and Sergipe States and to establish a national model, considering some logistical and landscape peculiarities of Brazil. The work area was selected for griding studies because in this country it is one of best examples of "window" with methodology analyses and interpretations so heterogeneous that obstruct integration of geochemical data and ever comparisons between projects.

This work aims to evaluate preliminarily the geochemical data, after their location and analysis consistence. The Geosoft / OASIS / Montaj software is, among others that we tested, the one which better shows in clear and compact manner the distribution of the elements evalueted.

INTRODUÇÃO

O programa Cartas Geoquímicas ao Milionésimo em execução pela CPRM – Serviço Geológico do Brasil, sob responsabilidade da Superintendência Regional de Salvador, abrange uma área de aproximadamente 1.000.000km² na região Centro-Oriental do Brasil. Está contida entre o litoral e o meridiano de 48° W.Gr e os paralelos de 8° e 12° S, envolvendo as folhas de São Francisco (SC-23), Aracajú (SC-24), Recife (SC-25), Brasília (SD-23) e Salvador (SD-24).

A idéia do programa surgiu no Workshop realizado em Salvador, em fevereiro de 2001, com os geoquímicos do Serviço Geológico do Brasil, com a proposição do Projeto Cartas Geoquímicas dos Estados da Bahia e Sergipe, que seria o embrião do Programa Cartas Geoquímicas ao Milionésimo, cujas diretrizes foram definidas posteriormente em outro Workshop realizado no Rio de Janeiro, em agosto do mesmo ano.

Como meta inicial foi selecionada a folha Aracajú (SC-24), considerando que as informações geoquímicas armazenadas de antigos projetos na região constitui um bom exemplo no Brasil, de "janelas" com metodologias, análises químicas e interpretações tão heterogêneas, que dificulta comparações entre os projetos.

O Projeto RADAMBRASIL é ainda, o mais completo trabalho sistemático e integrado na área de fisiografia executado na região e o único que abrange toda a folha Aracajú (SC-24). Dele, podem ser extraídas informações de geomorfologia, pedologia e vegetação. Optou-se pelos mesmos domínios geomorfológicos, adaptando-os, o máximo possível, à base geológica utilizada como fundo tectônico simplificado (figura 1). O registro da sua história geológica mostra uma diversidade expressiva de depósitos minerais desde o Arqueano ao Recente (Figura 2).

METODOLOGIA

A interpretação dos dados geoquímicos baseiam-se em 20.985 amostras de sedimentos de corrente, coletadas durante os levantamentos geoquímicos regionais, normalmente representativas de bacias de captação com áreas aproximadas de 6km², peneiradas a menos 80 *mesh*, pulverizadas a menos 150 *mesh* e analisada por AA-- espectrometria de absorção atômica (Ag, As, Ba, Cu, Mn, Pb, V e Zn) e/ou EE – esctrografia de emissão semiquantitativa (Ag, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fé, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn e Zr), além de P por colorometria (C) e F por eletrodo de íon específico (EIE).

A sistemática de separação em populações amostrais não foi aconselhada, pois a grande maioria das áreas amostradas recebem a influências de várias litofácies e domínios geológicos. A primeira consideração a ser feita sobre os dados é que representam uma ampla dimensão territorial. Assim sendo, o tratamento como uma única população amostral torna-se, em princípio, mais prática e objetiva. Posteriormente pode ser adotado o critério da análise individual à divisão de áreas, segundo os seus vários aspectos, tanto geológicos, quanto metalogenéticos.

Na folha Aracajú (SC-24), apesar da grande quantidade de análises laboratoriais efetuadas, o controle dos componentes das amostras e dos fatores que influenciam na sua constituição são precários. Neste caso, os resultados obtidos, seja através do uso de estatísticas avançadas, seja por metodologias mais simples, deixam a desejar quanto a confiabilidade e indicam apenas, com alguma clareza, as características mais gerais das amostras.

Os dados analisados foram tratados através do Software Geosoft/OASIS/Montaj ao invés de modelo estatístico convencional, onde os parâmetros são baseados nos próprios dados e não em modelos populacionais pré-estabelecidos. Este método é constituído por um conjunto de gráficos que mostram, com base nas mudanças dos valores da média geométrica (G) e desvio geométrico (DG), de forma clara e compacta, a distribuição de cada elemento químico estudado.

Os elementos químicos, especialmente os elementos traços, apresentam características de populações lognormais com valores da média geométrica próximas da mediana (Tabela 1). O desvio geométrico expressa matematicamente a dispersão da variável em relação a média geométrica. O coeficiente de variação é a principal expressão quantitativa para definir a regularidade da distribuição dos elementos químicos e para uma população lognormal é definida pela fórmula $V = \ddot{O}e^{(\ln DG)2}-1$. Assim, pode-se distinguir, em princípio, quatro padrões de dispersão na área: 1) Dispersão Aleatória: Au-EE, Cd-EE e Sb-EE; 2) Dispersão Irregular: Co-EE, Cu-EE, F-EIE, Fe-EE, P-C, Pb-AA, Pb-EE, Sc-EE, V-EE, V-AA., Zn-AA e Zn-EE; 3) Dispersão Muito Irregular: Ba-AA, Cr-EE, Mn-EE, Ni-EE, As-AA, B-EE, Be-EE, Mo-EE, Nb-EE e Sr-EE; e 4) Dispersão Extremamente Irregular: Ag-AA, As-EE, Ba-EE, Ti-EE, Cu-EE, Fe-AA, Mn-AA, Sn-EE, W-EE e Zr-EE.

Os exemplos precedentes mostram que a maior vantagem dos gráficos de probabilidade, especificamente usando o Software Geosoft/OASIS/Montaj, é a de formar um agrupamento útil de dados. Comumente, esse agrupamento não é simplesmente usado com o propósito de obter limiares entre os valores anômalos e de *background*, mas, para deduzir limiares entre populações, o que auxilia na interpretação geral do significado dos dados.

Em particular, deve-se considerar o conceito de que os valores anômalos e de *background* representam populações que, em muitos casos, se sobrepõem. Virtualmente, toda a população anômala (exceto para as distribuições aleatórias e com excesso de valores baixos) está acima de 15,59% dos valores. O intervalo entre 15,59% e 2,14% contém remanescentes de valores de *background*. Desta forma, pode-se delimitar limiares (GDG^2 a GDG^3 e maiores que GDG^3); para efeitos práticos, definem todos os valores anômalos isentos de valores de *background* (Figura 4).

As principais anomalias de zinco estão relacionadas às Bacias e Coberturas Sedimentares (Figura 1) e associadas a Coberturas Proterozóicas (Figura 2).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1) Uma interpretação estatística segura requer que uma grande quantidade de dados seja tratada e que estes dados sejam homogêneos. Nos trabalhos de reconhecimento de drenagem realizados a primeira condição é satisfeita, mas a segunda não;
2) A sistemática de separação em populações amostrais não é aconselhada. Assim sendo, o tratamento estatístico como uma única população amostral tornou-se, em princípio, mais prático e objetivo;
3) Os dados analíticos tratados através do Software Geosoft/OASIS/Montaj são vistos de forma clara, sendo compacta a distribuição de cada elemento químico estudado;
4) Os elementos químicos, especialmente os elementos traços, apresentam características de populações lognormais com valores de média geométrica próximos da mediana.
5) Embora o desvio geométrico expresse matematicamente a dispersão da variável com relação a sua média geométrica, o coeficiente de variação é a principal expressão quantitativa para definir a regularidade da distribuição dos elementos químicos. Foram reconhecidos quatro padrões de dispersão na folha Aracajú (SC-24): Dispersão Aleatória, Dispersão Irregular, Dispersão Muito Irregular e Dispersão Extremamente Irregular.
6) A significância do coeficiente de variação é que ele está normalmente relacionado a tipos especiais de mineralização. Assim, por exemplo, é de se esperar depósitos de fluorita, fosforitos, metais base (Pb, Zn, Cu), Co, Sc e V, etc, relacionados à Dispersão Regular a Irregular e jazidas de tungstênio, em tactitos e graisens, pegmatitos com berilo, tântalo, columbita, platina, etc., associados à Dispersão Muito Irregular a Extremamente Irregular.
7) As populações com distribuições próximas à lognormalidade ou com excesso de valores altos podem ser melhor representadas considerando três intervalos de classe. Dois deles representando valores anômalos (GDG^2 a GDG^3 e > GDG^3) e o outro contendo os valores abaixo de GDG^2 que incluem os remanescentes de valores anômalos (GDG a GDG^2) e os de *background* e baixos geoquímicos (<GDG), como mostra a distribuição de Zn (Figura 4).

AGRADECIMENTOS

Ao geólogo Paulo Henrique Macedo Varão, pelo auxílio prestado durante a execução desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. 1983. *Projeto RADAMBRASIL. Folha SC.24/25, Aracajú/Recife: geomorfologia, geologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra*. Rio de janeiro, 852p.il. 7 mapas anexos. (Levantamento de Recursos Naturais, 30).

DELGADO, I.M. & PEDREIRA, A.J. (coord.). 1995. *Mapa de depósitos minerais selecionados e de garimpos do Brasil*. Brasília, CPRM (1 mapa, color., 82 cm x 70 cm. Escala 1:7.000.000).

IX Congresso Brasileiro de GEOQUÍMICA

2 a 9 de novembro de 2003 • Belém-Pará

Livro de resumos expandidos

Seção IX

II Simpósio "Magmatismo, Evolução Crustal e Metalogênese da Província Carajás e Províncias Adjacentes"

ANFIBÓLIOS CÁLCICOS DOS DEPÓSITOS DE CU-AU DE GAMELEIRA, SALOBO E IGARAPÉ BAHIA, CARAJÁS, PARÁ: MINERAIS METAMÓRFICOS OU HIDROTERMAIS?

Gomes, C.H.[1] & Lindenmayer, Z.G.[2]

[1]Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Programa de Pós-Graduação em Geologia (PPGEO/UNISINOS) São Leopoldo–RS. cris@euler.unisinos.br; zara@euler.unisinos.br

ABSTRACT

Calcic amphiboles from the Cu-Au deposits at Serra dos Carajás, Pará, Brazil, have been considered as metamorphic and/or hydrothermal in origin. The study of these minerals in mafic rocks at the Gameleira, Salobo and Igarapé Bahia Cu-Au deposits, along with the amphiboles from a barren area (Salobo-Pojuca Group, Fazenda Carajás), permitted distinguish them into three groups. The amphiboles at the Gameleira mafic rock are actinolite to pargasite, whereas in the vein are pargasite to hastingsite. Salobo amphiboles are pargasite to tschermakite both showing Cl, F and K 1.96%, 0.57% and 1.83 (pfu), respectively. The Salobo amphiboles present the highest Ti contents, indicating the higher equilibrium temperature. The Gameleira, Igarapé Bahia and Fazenda Carajás are in the same range of Ti contents, and lower than Salobo amphiboles. The amphiboles at the Bahia Mine are Fe-pargasite and at the Fazenda Carajás are pargasite and Mg-hornblende. The pargasites are devoid of F and the remaining amphiboles show Cl, F and K 0.87%, 0.34% and 0.82 (pfu), respectively. The Cl and K enrichment indicate formation under the influence of Cl and K-rich fluids. The data strongly suggest that the calcic amphiboles from Gameleira, Salobo and Igarapé Bahia Mine are the result of hydrothermal alteration, and the Fazenda Carajás amphiboles have metamorphic origin.

INTRODUÇÃO

A origem e as transformações pelas quais passaram as rochas vulcânicas máficas encaixantes dos depósitos de Cu-Au da Serra dos Carajás, portadoras de anfibólios, têm sido objeto de controvérsias há vários anos quanto à origem destes anfibólios; metamórficos e anteriores à formação do minério ou provenientes de alteração hidrotermal concomitante com os processos mineralizantes. Este trabalho visa investigar, a origem dos anfibólios cálcicos dos depósitos de Cu-Au de Gameleira, Salobo e Igarapé Bahia, a partir da composição química destes minerais, verificando também a interação das rochas máficas com fluidos externos ao sistema.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Província Mineral de Carajás (PMC), localizada no SE do Cráton Amazônico, é constituída pelo Complexo Xingu que é sobreposto pelo Supergrupo Itacaiúnas (DOCEGEO 1988) formado pelos Grupos Igarapé Salobo-Pojuca, Grão-Pará e Igarapé Bahia, cronocorrelatos (Machado *et al.*, 1991, Galarza *et al.*, 2001, Pimentel *et al.* 2003) e compostos por rochas vulcano-sedimentares arqueanas onde se encontram encaixados os depósitos de Gameleira, Salobo e Bahia. Depósitos clásticos, marinhos rasos a fluviais, que compõem a Formação Águas Claras recobrem o Supergrupo Itacaiúnas (Araújo & Maia, 1991; Nogueira & Truckenbrodt, 1994). A PMC é cortada por dois sistemas de falhas EW do tipo *Strike-Slip* (Pinheiro & Holdsworth, 1997), reativadas diversas vezes favorecendo a colocação de *sills* básicos, juntamente com intrusões de granitos de diversas idades.

CARACTERIZAÇÃO DOS ANFIBÓLIOS CÁLCICOS ESTUDADOS

Os anfibólios cálcicos estudados compreendem minerais contidos em rochas máficas e em veios pegmatóides dos depósitos de Gameleira, Salobo e Igarapé Bahia. As análises químicas dos anfibólios foram realizadas em microssonda eletrônica na Universidade de Brasília (UnB), marca Cameca, modelo SX50. Foi utilizada a voltagem de excitação de 15 kV, corrente de 25 ηA e diâmetro de feixe de 5μm. Os padrões utilizados foram minerais naturais e vidros sintéticos.

Os anfibólios cálcicos das rochas hospedeiras do depósito de Gameleira são actinolita a pargasita exibindo substituição parcial por flúor biotita e mais raramente por clorita e mica branca. Ocorrem associados a albita, ilmenita, magnetita, titanita, fluorita e minerais radioativos. Nos veios são pargasita a hastingsita, também substituídas por flúor biotita, além de albita, agregados de quartzo, almandina, titanita, leucoxênio, fluorita, turmalina e subordinadamente epidoto e mica branca.

Os anfibólios do depósito do Salobo são pargasita a tschermakita, mostrando substituição incipiente por biotita verde e clorita. Estão associados a plagioclásio cálcico, albita e agregados de quartzo. Observa-se ainda rutilo, turmalina, calcita e fluorita, bem como magnetita e ilmenita.

No depósito do Igarapé Bahia os anfibólios cálcicos são Fe-pargasitas, parcialmente substituídas por biotita verde e clorita. Estão associados à albita, bem como, quartzo, titanita e ainda ilmenita e titano-magnetita.

DISCUSSÃO

A classificação química dos anfibólios cálcicos estudados descritos anteriormente é apresentada nas figuras 1A e B.

Teores relativamente elevados de K e Cl foram encontrados nos anfibólios dos três depósitos: K até 1,8% e Cl> 1,5%. Os anfibólios cálcicos mostraram boa correlação positiva entre Cl e K e negativa entre OH e Cl (Figura 2A e B). A primeira sugere formação em equilíbrio com fluido rico em Cl e K e a segunda correlação mostra uma substituição simples entre os átomos de Cl e OH, mas limitada

devido ao tamanho dos raios iônicos envolvidos. Mecanismos de troca têm sido utilizados para explicar a incorporação de Cl na estrutura química de anfibólios (Léger *et al.* 1996). Esta substituição ocorre em função da temperatura, pressão, composição do fluido e da química cristalina (Zhu *et al.* 1994). As fases hastingsita e Fe-pargasita mostram-se mais ricas em Cl.

De acordo com o diagrama $Al^{IV}xFe^{2+}xK$ *versus* In (Cl/OH) (Figura 3) é possível diferenciar três grupos de anfibólios, formados por: A - anfibólios cálcicos de Gameleira e Salobo (r=0,83); B - Gameleira e Igarapé Bahia (r=0,91); e C – Fazenda Carajás. Este último grupo, representado por anfibólios da área sem mineralização, compõe um conjunto isolado, exibindo comportamento distinto dos demais. Os outros dois grupos (A e B) representam provavelmente produtos de interação de rochas e fluidos de composições diferentes. Como as rochas hospedeiras são máficas e de composições semelhantes entre si, pode-se atribuir essa diferença composicional à natureza dos fluidos ou a diferentes estágios de evolução dos mesmos. As amostras da Fazenda Carajás indicam que os anfibólios dessa área formaram-se em equilíbrio com fluidos de composições diferentes dos anfibólios dos três depósitos, podendo sugerir uma origem metamórfica. Além disso, fluidos ricos em Cl foram dominantes durante a formação dos anfibólios dos depósitos de Gameleira, Salobo e Igarapé Bahia, o mesmo não acontecendo com as amostras da área não mineralizada.

Considerando todos os dados expostos acima, sugere-se que os anfibólios cálcicos dos depósitos de Cu-Au de Gameleira, Salobo e da mina do Igarapé Bahia sejam provenientes de alteração hidrotermal e as amostras da Fazenda Carajás sejam o produto de metamorfismo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr Onildo Marini, Secretário Executivo da ADIMB, pelo seu apoio e ao PADCT/GTM/FINEP/ADIMB/DNPM pelos recursos financeiros. Agradecem a DOCEGEO por autorizar a utilização dos dados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO O.J.B. & MAIA R.G. 1991. *Programa levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Programa Grande Carajás.* Serra dos Carajás, Folha SB.22-Z-A. Brasília: DNPM/CPRM. 164p.

DOCEGEO. 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 5. Anexo, Belém, 1:11-54.

GALARZA, M.A.T.; MACAMBIRA, M.J.B.; MAURITY, C.W. & MEIRELES, H.P. 2001. Idade do Depósito Igarapé Bahia (Província Mineral de Carajás, Brasil) com base nos isótopos de Pb. *Workshop, Carajás e Províncias adjacentes; evoluções crustal e metalogênese*, 1. Resumos Expandidos, 116-119.

LEAKE, B.E.; WOOLLEY, A.R.; ARPS, C.E.S.; BIRCH, W.D.; GILBERT, M.C.; GRICE, J.D.; HAWTHORNE, F.C.; KATO, A.; KISCH, H.J.; KRIVOVICHEV, V.G.; LINTHOUT, K.; LAIRD, J.; MANDARINO, J.A.; MARESCH, W.V.; NICKEL, E.H.; ROCK, N.M.S.; SCHUMACHER, J.C.; WHITTAKER, E.J.W. & YOUZHI, G. 1997. Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and mineral names. *Am. Mineralogist*, 82:1019-1037.

LÉGER, A.; REBBERT, C. & WEBSTER, J. 1996. Cl-rich biotite and amphibole from Black Rock Forest, Cornwall, New York. *Am. Mineralogist*, 81:495-504

MACHADO, N.; LINDENMAYER, Z.G.; KROGH, T.E. & LINDENMAYER, D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambriam Rese.*, 49:329-354

NOGUEIRA, A.C.R. & TRUCKENBRODT, W. 1994. Evidências de maré e tempestades na Formação Águas Claras, Pré-Cambriano, Serra dos Carajás. *Acta Geológica Leopoldensia*, 40:7-30.

PIMENTEL, M.M.; LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H.; ARMSTRONG, R.; ARAÚJO, J.C. 2003. Geochronology and Nd isotopic geochemistry of the Gameleira Cu-Au deposit, Serra dos Carajás Brazil: 1.8-1.7Ga hydrothermal alteration and mineralization. *J. South Am. Geology*, 15:805-815.

PINHEIRO, R.V.L. & HOLDSWORTH, R.E. 1997. Reactivation of Archean strike-slip fault system, Amazon region, Brazil. *J. of the Geol. Soc.*, London, 154:99-103.

ZHU, C.; XU, H.; ILTON, E.S.; VEBLEN, D.R.; HENRY, D.J.; TIVEY, M.K. & THOMPSON, G. 1994. Tem-Aem observations of Cl-rich amphibole and biotite and possible petrologic implications. *Amer. Mineralogist*, 79:909-920

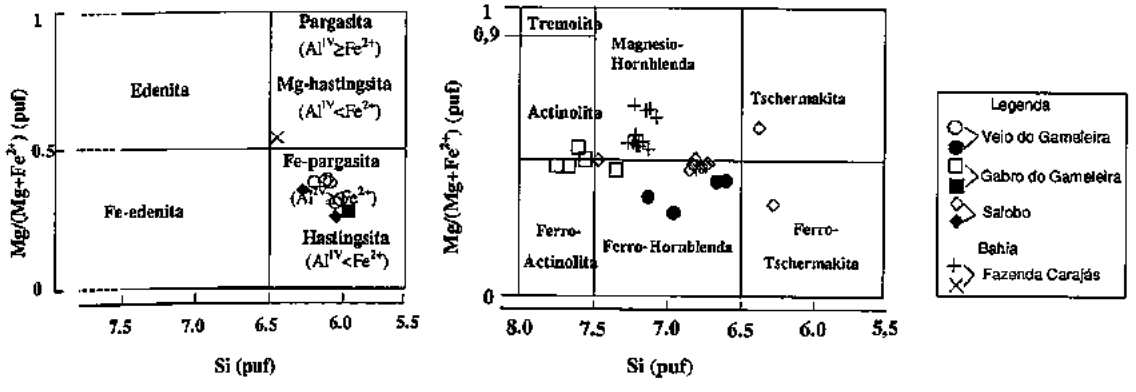


Figura 1. Anfibólios cálcicos estudados representados nos diagramas de classificação de Leake *et al.* (1997). A mesma legenda desta figura é utilizada nas figuras subseqüentes.

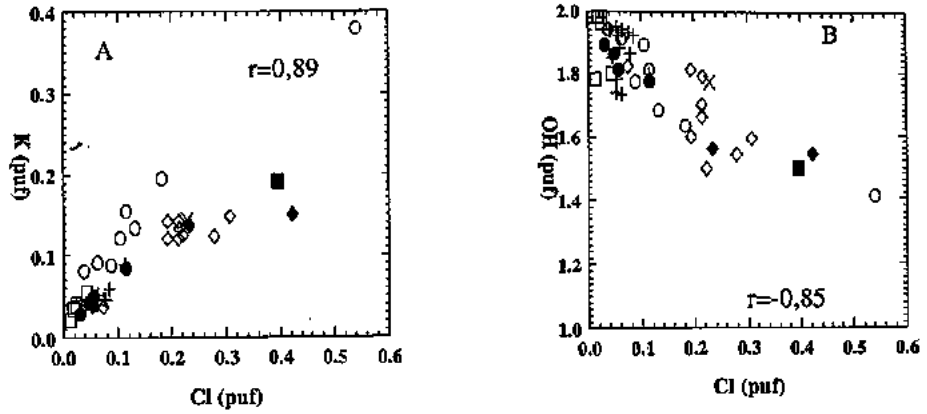


Figura 2. A - Diagrama binário mostrando uma correlação positiva entre K e Cl nos anfibólios, onde "r" é o coeficiente de correlação linear. B - Diagrama binário mostrando correlação negativa entre OH e Cl.

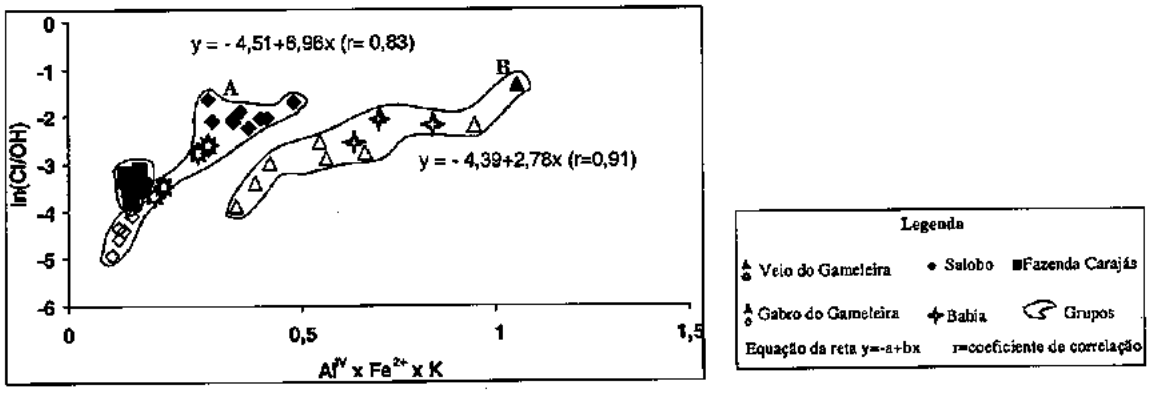


Figura 3. Gráfico binário do ln (Cl /OH) *versus* $Al^{IV}xFe^{2+}xK$ (puf), mostrando os diferentes *trends* de correlação entre os anfibólios estudados. Note existência de três campos diferentes.

ALTERAÇÃO HIDROTERMAL NO DEPÓSITO DE CU-AU DO SALOBO, SERRA DOS CARAJÁS: FERRIFICAÇÃO

Lindenmayer, Z.G.[1]

[1]Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas (PPGEO/UNISINOS).
São Leopoldo-RS. zara@euler.unisinos.br

ABSTRACT

The Cu-Au Salobo deposit is included in the world class of Fe-oxide Cu-Au deposits in reason of its metal content, type of alteration, similarity in metal association and tectonic environment. Recent data indicate that the Salobo host rocks formed under the influence of a decreasing temperature epigenetic hydrothermal system. Mixing lines $FeO^t - Al_2O_3$, $FeO^t - Zr$ and $FeO^t - SiO2$ strongly suggest that ferrification, potassification and sulfidation were the main processes responsible for the transformation of the basaltic andesites (amphibolites) and dacites (metagraywackes) into the Fe-rich rocks previously classified as aluminous iron-formations or schists. The influence of the 2.5 Ga old Salobo granite was important to the hydrothermal system and to the ore concentration, acting as a heat source and probably as a source for some metals. The titanite isotopic ages of 2.4 Ga indicate the closure of the hydrothermal system.

INTRODUÇÃO

O depósito de Cu-Au do Salobo, situado na região da Serra dos Carajás, foi descoberto pela Rio Doce Geologia e Mineração S/A (DOCEGEO) em 1977. Este é um dos maiores depósitos de cobre brasileiros, tendo sido estudado por diversos autores, desde a sua descoberta.

Neste trabalho é apresentada uma revisão dos dados litogeoquímicos das rochas hospedeiras do depósito, com base em novos dados.

GEOLOGIA DO DEPÓSITO

O depósito de Cu-Au do Salobo está situado 30 km a norte da Serra dos Carajás, encontrando-se inserido na Província Mineral de Carajás (PMC) localizada no SE do Cráton Amazônico, no estado do Pará. A PMC é constituída por um embasamento, formado pelo Complexo Xingu, composto por gnaisses tonalíticos, graníticos e trondhjemíticos migmatizados. Sobreposto a este, repousam as rochas vulcano-sedimentares arqueanas que compõem o Supergrupo Itacaiúnas (DOCEGEO 1988), denominadas de grupos Igarapé Salobo-Pojuca (hospedeiro de depósito), Grão-Pará e Igarapé Bahia; todos cronocorrelatos e formados por formações ferríferas, vulcânicas máficas e félsicas, metagrauvacas, filitos, e arenitos tufáceos (Beiseigel *et al.*, 1973; Gibbs *et al.*, 1986; Meirelles & Dardene, 1991; Teixeira & Eggler, 1994).

As rochas hospedeiras do depósito foram submetidas à alteração hidrotermal intensa, de tal forma que é impossível estabelecer com segurança os protolitos da maior parte dos litotipos presentes. A assembléia mineral de mais alta temperatura (750 °C), composta por fayalita, Mn-almandina, hastingsita, magnetita e calcopirita foi considerada por Lindenmayer (1990) como gerada a partir de metamorfismo de contato, em fácies piroxênio hornfels. Todavia, o conteúdo de potássio e cloro não usuais da hastingsita (~2 e 1%, respectivamente) indica que mesmo esta assembléia é proveniente de hidrotermalismo (Gomes 2002; Gomes e Lindenmayer 2003). O metamorfismo de contato foi atribuído a um granito antigo (*Old Salobo Granite*, OSG = GAS) datado de 2.573 +/-2 Ma (Machado *et al.* 1991), ou a quartzo-sienito (*Young Salobo Granite*, YSG = GJS) pós-tectônico (Lindenmayer 1990), colocado há 1880 +/- 80 Ma (Rb-Sr, Cordani 1981).

Se todas as rochas são produto de alteração hidrotermal, a classificação que vem sendo utilizada tradicionalmente não é apropriada, pois denomina como metamórficas rochas hidrotermais. Vale lembrar que metamorfismo corresponde a reações endotérmicas de desidratação progressiva, desenvolvidas em sistemas fechados, enquanto que hidrotermalismo compreende reações exotérmicas de hidratação que ocorrem em sistemas abertos.

Além disto, a denominação formação ferrífera tipo I (< 3% Al_2O_3) e tipo II (> 3% Al_2O_3) (Lindenmayer 1990), também não é apropriada, pois foi proposta para denominar rochas consideradas como sedimentos químicos, depositados por fumarolas em fundo oceânico, e não rochas formadas por processos hidrotermais epigenéticos, desenvolvidos numa zona de cisalhamento.

LITOGEOQUÍMICA

Apesar da alteração hidrotermal avançada a que essas rochas foram submetidas, há lentes mais ou menos preservadas onde os protolitos podem ser identificados. Essas rochas, denominadas de anfibolitos por Lindenmayer (1990), foram classificados como basaltos toleíticos continentais. Todavia, alguns aspectos desta classificação devem ser examinados com cautela, em virtude da alteração hidrotermal que as afetou.

No diagrama de classificação de rochas vulcânicas da Figura 1A, foram utilizadas razões de elementos menos móveis em processos de alteração (Nb/Y X Zr/(TiO_2 x 0,0001)). De acordo com este diagrama, as rochas a hastingsita e plagioclásio são basaltos andesíticos, tal como as rochas encaixantes dos depósitos de Gameleira e Estrela (Lindenmayer *et al.* 2001; 2003), enquanto que as rochas a biotita, almandina, quartzo ± plagioclásio mostram razão Nb/Y e TiO_2 compatíveis com riodacitos-dacitos/traquiandesitos. Estas rochas foram aqui denominadas genericamente de dacitos.

No diagrama binário da Figura 1B (Al_2O_3 X FeO_t) as rochas ricas em magnetita (> 3% Al_2O_3) ocupam uma linha de mistura entre as rochas contendo < 3% Al_2O_3, os basaltos andesíticos alterados e os dacitos. Na Figura 1C (Zr X FeO_t) distinguem-se duas linhas de mistura uma delas ligando as rochas a hastingsita e plagioclásio (basaltos) às rochas ricas em magnetita, e outra ligando os dacitos, também às rochas ricas em magnetita. Estes dados sugerem fortemente que as rochas ricas em magnetita, compostas por magnetita, grunerita, almandina, fayalita, biotita, hastingsita repesentam alteração hidrotermal extrema de protolitos basálticos e dacíticos.

CONCLUSÕES

As classificações das rochas, utilizadas atualmente na área não estão de acordo com rochas formadas por processos hidrotermais. As denominações propostas são: Anfibolitos ⟹ rochas a hastingsita e plagioclásio, ou basaltos alterados; metagrauvacas ⟹ rochas a biotita, granada e quartzo (± plagioclásio, ± grunerita), ou dacitos alterados; quartzitos ⟹ rochas a quartzo (± muscovita, ±granada, ± plagioclásio, ± grunerita), ou rochas ricas em quartzo; xistos e formações ferríferas ⟹ rochas a magnetita, grunerita, almandina, fayalita, biotita, hastingsita, quartzo ou rochas ricas em magnetita.

As rochas a hastingsita e plagioclásio são basaltos andesíticos, tal como as rochas encaixantes dos depósitos de Gameleira e Estrela. As rochas a biotita, granada e quartzo provavelmente são dacitos. O valor de ε_{Nd} indica que os basaltos andesíticos do Salobo são mais primitivos e com menor contaminação de crosta continental do que os andesitos Gameleira.

As rochas ricas em magnetita (> 3% Al_2O_3) ocupam uma linha de mistura entre as rochas contendo < 3% Al_2O_3, os basaltos andesíticos alterados e as rochas a biotita, granada e quartzo, em relação aos conteúdos de Al_2O_3, SiO_2, e Zr. Estes dados sugerem que as rochas ricas em magnetita e hospedeiras da mineralização, compostas por magnetita, grunerita, almandina, fayalita, biotita, hastingsita representem o resultado de alteração hidrotermal extrema, ferrificação e potassificação de protolitos de composição basalto andesítica e dacítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEISIEGEL, V.R.; BERNARDELLI, A.L.; DRUMMOND, N.F.; RUFF, A.W.; TREMAINE, J.W. 1973. Geologia e recursos minerais da Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geociências*, 3: 215-242.

CORDANI, U. 1981. Comentários sobre as determinações geocronológicas da Região da Serra dos Carajás. São Paulo, USP/DOCEGEO. Unpublished report.

DOCEGEO. 1988. Revisão litoestratigráfica da província mineral de Carajás. In:, *Congresso Brasileiro de Geologia*, 35. Anexo. Belém, SBG: 11-54.

GIBBS, A.K.; WIRTH, K.R.; HIRATA, W.K.; OLSZEWSKI Jr., W.J. 1986. Age and composition of Grão Pará Group volcanics, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geociências*, 16 : 201-211.

GOMES, C.H.; LINDENMAYER, Z.G. 2003. Anfibólios cálcicos dos depósitos Cu-Au de Gameleira, Salobo e Bahia Carajás, Pará: minerais metamórficos ou hidrotermais? *Caracterização e Modelamento de Depósitos Minerais*. UNISINOS (submetido).

GOMES, C.G. 2002. Anfibólios Cálcicos dos depósitos Cu-Au de Gameleira, Salobo e Bahia Carajás, Pará: minerais metamórficos ou hidrotermais? UNISINOS, 100p.Trabalho de conclusão de curso.

LINDENMAYER, Z.G. 1990. *Salobo, Carajás, Brazil: Geology, Geochemistry and metamorphism*. Canada, University of Western Ontario, 407p. Ph.D. Thesis.

LINDENMAYER, Z.G.; PIMENTEL, M.M.; RONCHI, L.H.; ALTHOFF, F.J.; LAUX, J.H.; ARAÚJO, J.C.; FLECK, A.; BAECKER, C.A.; CARVALHO, D.B. & NOWATZKI, A.C. 2001. Geologia do Depósito de Cu-Au de Gameleira, Serra dos Carajás, Pará. In: H. Jost, J.A. Brodt, Queiroz, E.T. (eds.). *Caracterização de Depósitos Auríferos Brasileiros*. Brasília, DNPM/ADIMB, 79-139.

LINDENMAYER, Z.G.; FLECK, A.; GOMES, C.H.; TRAVASSOS, D.P. & ARAÚJO, J.C. 2003. *Alvo Estrela: Caracterização Petrográfica e Litogeoquímica Preliminar. Projeto caracterização de Distritos Mineiros da Amazônia*. CT Mineral-ADIMB-DNPM-FINEP, 114 p.

MACHADO, N.; LINDENMAYER, Z.; KROGH, T.E.; LINDENMAYER, D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, 49: 1-26.

MEIRELLES, M.R. & DARDENNE, M.A. 1991. Vulcanismo basáltico de afinidade shoshonítica em ambiente de arco arqueano, Grupo Grão-Pará, Serra dos Carajás-Pará. *Rev. Brasil. Geociências*, 21: 41-50.

PIMENTEL, M.M.; LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H.; ARMSTRONG, R. & ARAÚJO J.C. 2003. Geochronology and Nd isotopic geochemistry of the Gameleira Cu-Au deposit, Serra dos Carajás Brazil: 1.8-1.7 Ga hydrothermal alteration and mineralization. *J. South Amer. Geology* , 15: 805-815.

TEIXEIRA, J.B.T. & EGGLER, D.H. 1994. Petrology, Geochemistry and Tectonic Setting of Archean Basaltic and Dioritic Rocks from the N4 Iron Deposit, Serra dos Carajás, Pará, Brazil. *Acta Geol. Leopoldensia*, 40:71-114.

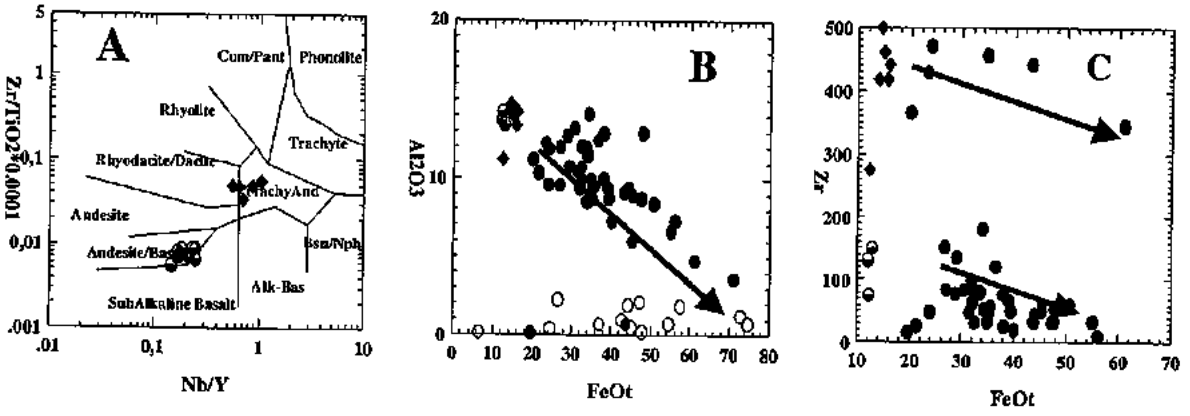


Figura 1.A. As rochas a hastingsita, plagioclásio, (±) biotita ocupam o campo dos andesitos basálticos (círculos semi preenchidos), no diagrama Nb/Y x Zr/TiO_2(0,0001) e as rochas a biotita, almandina e quartzo (losangos) ocupam o campo dos riodacitos-traquiandesitos. B - A seta indica uma linha de mistura entre as rochas ricas em magnetita e os basaltos e os dacitos. C –duas linhas de mistura, indicadas pelas setas, são individualizadas no diagrama Zr X FeOt, sugerindo que os dois protolitos distintos tenham sido ferrificados. (B e C – Pontos, rochas ricas em magnetita com < 3% FeO^t, círculos >3% FeO^t).

IDADES MODELO SM-ND DE COMPLEXOS METAMÓRFICOS E GRANITÓIDES DO CINTURÃO JARI: IMPLICAÇÕES PARA A EVOLUÇÃO ARQUEANA/PALEPROTEROZÓICA DO SUDESTE DO ESCUDO DAS GUIANAS

Rosa-Costa, L.T.[1] & Lafon, J.M. [2]

[1] CPRM – Superintendência Regional de Belém. ltravassos@amazon.com.br
[2] Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) (UFPA)

ABSTRACT

New Sm-Nd geochronological results for Archean and Paleoproterozoic rocks from the Jari Belt (NW Pará / SE Amapá) indicate that this sector of SE Guiana Shield constitutes an Archean crustal segment, which geological framework is mainly the result of a complex evolution, driven by Archean and Paleoproterozoic orogenetic events. The isotopic data, suggest that, in the Jari Belt, crustal accretion mainly occurred during Mesoarchean while crustal reworking processes predominated during Neoarchean and Paleoproterozoic.

INTRODUÇÃO

Na região leste do Cráton Amazônico, recobrindo toda borda oriental do Escudo das Guianas, é definido um extenso cinturão móvel, denominado, segundo as propostas mais recentes de compartimentação tectônica do referido cráton, Província Maroni-Itacaiúnas (2,2 – 1,95 Ga) ou Província Transamazônica (2,25 – 2,2 Ga), de acordo com Tassinari *et al.* (2000) e Santos *et al.* (2000), respectivamente. Esta unidade representa, em linhas gerais, um domínio tectônico fortemente afetado pela Orogenia Transamazônica (2,2 – 1,95 Ga), que consiste em grandes extensões de crosta paleoproterozóica e alguns núcleos arqueanos retrabalhados.

Estudos geocronológicos recentes, realizados através de métodos geocronológicos mais precisos (Pb/Pb, U/Pb e Sm/Nd), têm revelado um crescente número de registros de crosta arqueana, no setor compreendido entre a região noroeste do Pará e central do Amapá (Sato & Tassinari, 1997; Lafon *et al.*, 1998; Avelar, 2002; Pimentel *et al.*, 2002; Ricci *et al.*, 2002; Rosa-Costa *et al.*, 2003). Os novos dados indicam que, neste setor, podem ser delimitados extensos segmentos crustais arqueanos, e não apenas pequenos núcleos isolados, envolvidos por rochas paleoproterozóicas.

Neste trabalho, serão apresentados os resultados obtidos através do estudo isotópico Sm/Nd, realizado em rochas do Cinturão Jari, os quais possibilitam discutir sobre os processos de evolução crustal que atuaram neste domínio tectônico.

GEOLOGIA REGIONAL

Na região NW do Pará/SE do Amapá, Ricci *et al.* (2001) definiram três domínios geológicos distintos, baseados em contrastes geológicos, geofísicos e geocronológicos existentes entre eles. Estes são denominados de NE para SW de Domínio Cupixi, Cinturão Jari e Domínio Carecuru, e são justapostos através de grandes zonas de cisalhamento transcorrentes. Estudos geocronológicos demonstram que o Domínio Cupixi e o Cinturão Jari apresentam padrões de idades arqueanas para os conjuntos rochosos do embasamento, enquanto que, no Domínio Carecuru, apenas idades paleoproterozóicas foram registradas em seu embasamento regional (Sato & Tassinari, 1997; Avelar, 2002; Pimentel *et al.*, 2002; Ricci *et al.*, 2002; Rosa-Costa *et al.*, 2003).

O Cinturão Jari representa o domínio mais expressivo da região, balizado com os domínios adjacentes através dos lineamentos Cupixi e Ipitinga. Consiste em uma faixa linear de aproximadamente 100 km de largura, na qual é registrada uma conspícua estruturação dúctil NW-SE, que imprime uma foliação pervasiva em todos os conjuntos rochosos. A foliação apresenta mergulhos baixos a médios sistematicamente para SW, em cujos planos identifica-se a lineação de estiramento indicando movimentação oblíqua, relacionada a um regime compressivo com vergência para NNE. Este padrão é fortemente modificado ao longo de zonas de cisalhamento direcionais e tardias, ao longo das quais a foliação assume altos valores de mergulho e as lineações de estiramento apresentam-se sub-horizontais.

A assembléia de embasamento do Cinturão Jari é definida por gnaisses granulíticos do Complexo Jari-Guaribas, gnaisses graníticos da transição anfibolito-granulito do Complexo Baixo-Mapari e por gnaisses TTG de fácies anfibolito do Complexo Guianense. Adicionalmente, são cartografados diversos plútons charnoquíticos/enderbíticos, intrusivos naqueles gnaisses, alongados, principalmente segundo a estruturação regional. Determinações geocronológicas Pb/Pb apontam idades mesoarqueana (> 2,8 Ga) e neoarqueana (2,65 Ga) para os protólitos dos gnaisses granulíticos e gnaisses TTG, respectivamente (Rosa-Costa *et al.*, 2003). A idade de 2,60 Ga obtida em um plúton charnoquítico deste domínio, também demonstra uma idade neoarqueana para este evento magmático (Ricci *et al.*, 2002).

No Cinturão Jari são cartografadas ainda seqüências metavulcanossedimentares de fácies xisto verde a anfibolito, representadas principalmente em faixas posicionadas nos limites com os domínios adjacentes, sendo fortemente controladas pelos lineamentos Ipitinga e Cupixi, definindo grandes cinturões

supracrustais de direção NW/SE. Nestas seqüências os dados geocronológicos Sm/Nd indicam idade paleoproterozóica (McReath & Faraco, 1997; Pimentel *et al.*, 2002). Diversos plútons granitóides de idade paleoproterozóica determinada (Rosa-Costa *et al.*, 2003) ou inferida, complementam a geologia do Arqueano e Paleoproterozóico do Cinturão Jari.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Foram selecionadas para análises isotópicas pelo método Sm/Nd 16 amostras, que englobam gnaisses TTG e granulitos dos complexos Guianense, Baixo-Mapari e Jari-Guaribas, além de granitóides, incluindo charnoquitos arqueanos e granitóides paleoproterozóicos. As análises isotópicas foram realizadas em um espectrômetro de massa modelo Finnigan MAT262, do Laboratório Pará-Iso da Universidade Federal do Pará. Os procedimentos experimentais adotados por aquele laboratório na abertura química, diluição isotópica e separação de Sm e Nd, além daqueles procedimentos utilizados nas análises isotópicas no espectrômetro de massa, estão descritos em detalhe em Oliveira (2002). Para o cálculo das idades modelo, foi adotado o modelo de evolução do manto empobrecido (DM-Depleted Mantle), proposto por DePaolo (1981).

RESULTADOS

A figura 1 exibe o diagrama de evolução da composição isotópica do Nd [εNd(T)] durante o tempo geológico (T), de acordo com os dados obtidos para as amostras analisadas do Cinturão Jari. Este diagrama inclui ainda as curvas de evolução mantélica (CHUR) e de evolução do manto empobrecido, proposto por DePaolo (1981).

A avaliação preliminar dos dados permite observar que as rochas com idades de cristalização arqueanas apresentam idades T_{DM} com valores oscilando entre 2,83 e 3,33 Ga, predominando idades entre 2,94 e 3,33 Ga. Portanto, pode-se considerar que as rochas que compõem a assembléia de embasamento do Cinturão Jari derivam de magmas diferenciados do manto na transição Paleo-Mesoarqueano. Diferentes tempos de residência crustal podem ser admitidos para os magmas originais, uma vez que os protólitos das rochas analisadas apresentam idades de cristalização Meso e Neoarqueanas.

As idades modelo registradas nestas rochas são compatíveis com aquelas obtidas em outros segmentos arqueanos do Escudo das Guianas, como na região de Tartarugal Grande, leste do Amapá (Avelar, 2002; Oliveira, 2002), e no Complexo Imataca na Venezuela (Tassinari *et al.*, 2001).

Um padrão distinto de idades modelo foi registrado nos granitóides paleoproterozóicos analisados, os quais apresentaram valores oscilando entre 2,30 e 2,52 Ga. Estas idades não estão relacionadas a nenhum evento orogenético conhecido neste segmento do Cráton Amazônico, assim como eventos de diferenciação manto-crosta na transição Neoarqueano-Paleoproterozóico ainda não foram caracterizados na região. Em virtude disso, pode-se admitir preliminarmente que, as idades modelo obtidas nos granitóides paleoproterozóicos, refletem processos de mistura de fontes arqueanas e paleoproterozóicas na origem dos magmas durante o Transamazônico. Uma hipótese de mistura de fontes já foi evocada para explicar os padrões de idades modelo registrados em rochas paleoproterozóicas da porção norte do Amapá (Avelar, 2002; Lafon & Avelar, 2002).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As idades modelo obtidas neste trabalho permitiram evidenciar um evento de diferenciação crustal a partir do manto em torno de 3,0 Ga, o qual já foi identificado na porção central do Amapá e na Província de Carajás, caracterizando, assim, o Mesoarqueano, como um período importante para a formação de crosta continental juvenil na porção oriental do Cráton Amazônico. A escassez de idades modelo T_{DM} neoarqueanas sugere que, neste último período, processos de retrabalhamento crustal predominaram sobre os processos de acresção crustal. Esse novo conjunto de dados isotópicos sustenta a hipótese de que o Cinturão Jari representa um expressivo segmento arqueano do sudeste do Escudo das Guianas, cuja configuração crustal é produto de uma evolução magmática policíclica, resultante de eventos orogenéticos arqueanos e paleoproterozóicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVELAR, V.G. 2002. *Geocronologia Pb-Pb em zircão e Sm-Nd em rocha total da porção centro-norte do Estado do Amapá – Brasil: Implicações para a evolução geodinâmica do setor oriental do Escudo das Guianas*. Belém, CPGG-UFPA, 213 p. Tese de doutorado.

DE PAOLO, D.J. 1981. Nd isotopic studies: Some new perspectives on Earth Structure and Evolution. *EOS*, 62: 137-145.

LAFON, J.M.; ROSSI, P.; DELOR, C.; AVELAR, V.G.; FARACO, M.T.L. 1998. Novas testemunhas de relíquias arqueanas na crosta continental paleoproterozóica da Província Maroni-Itacaiúnas (Sudeste do Escudo das Guianas). *Congresso Brasileiro de Geologia*, 40. Anais. Belo Horizonte: 64.

LAFON, J.M. & AVELAR, V.G. 2002 . O Arqueano do sudeste do Escudo das Guianas.). *Congresso Brasileiro de Geologia* 41. Anais. João Pessoa: 520.

McREATH, I. & FARACO, M.T.L. 1997. Sm/Nd and Rb/Sr systems in part of the Vila Nova metamorphic suite, northern Brazil. *South Amer. Symp. Isot. Geol.*, 1. *Extended abstracts*. Campos do Jordão:194-196.

OLIVEIRA, E.C. 2002. *Implantação do método Sm-Nd em minerais metamórficos e sua aplicação em rochas da região central do Amapá, sudeste do Escudo das Guianas*. Belém, UFPA, 108p. Tese de mestrado.

PIMENTEL, M.M.; FERREIRA FILHO, C.F; SPIER, C.A. 2002. Estudo Sm-Nd do Complexo Máfico-Ultramáfico Bacuri, Amapá: idade da intrusão, metamorfismo e natureza do magma original. *Rev. Bras. Geoc.*, 32(3):371-376.

RICCI, P.S.F; CARVALHO, J.M.A.; ROSA COSTA, L.T.; KLEIN, E.L.; VASQUEZ, M.L.; VALE, A.G.; MACAMBIRA, E.M.B.; ARAÚJO, O.J.B. 2001. *Geologia e recursos minerais do Projeto RENCA – Fase I*. Belém, CPRM.

RICCI, P.S.F.; CARVALHO, J.M.A.; ROSA-COSTA, L.T LAFON, J.M. 2002. Plúton charnoenderbítico Arqueano intrusivo nos ortognaisses granulíticos do Cinturão Jari – Terreno Arqueano expressivo do sudeste do Escudo das Guianas. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41. *Anais*. João Pessoa, SBG-NE: 524.

ROSA-COSTA, L.T; RICCI, P.S.F; LAFON, J.M.; VASQUEZ, M.L.; CARVALHO, J.M.A.; KLEIN, E.L.; MACAMBIRA, E.M.B. 2003. Geology and geochronology of archean and paleoproterozoic domains of the southeastern Amapá and northwestern Pará, Brazil – southeastern Guyana Shield. *Géol. France*, 2-3: 125-144.

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 Rese.*, 3(4): 453-488.

SATO, K. & TASSINARI, C.C.G. 1997. Principais eventos de acreção continental no Cráton Amazônico baseados em idade-modelo Sm-Nd, calculada em evoluções de estágio único e estágio duplo. In: COSTA, M.L.C. & ANGÉLICA, R.S. (Coords.). *Contribuição à Geologia da Amazônia*. SBG-NO: 91-142.

TASSINARI, C.C.G.; BETTENCOURT, J.S.; GERALDES, M.C.; MACAMBIRA, M.J.B.; LAFON, J.M. 2000. The Amazonian Craton. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; FILHO, A.T.; CAMPOS, D.A. (eds.) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro. *International Geological Congress*, 31. Rio de Janeiro, SBG: 41-95.

TASSINARI, C.C.G.; TEIXEIRA, W.; NUTMAN, A.P.; SZABÓ, G.A.; MONDIN, M.; SATO, K. 2001. Archean crustal evolution of the Imataca Complex, Amazonian Craton: Sm-Nd, Rb-Sr e U-Pb (SHRIMP) evidences. *Simpósio de Geologia Amazônia*, 7. Belém. (CD-ROM).

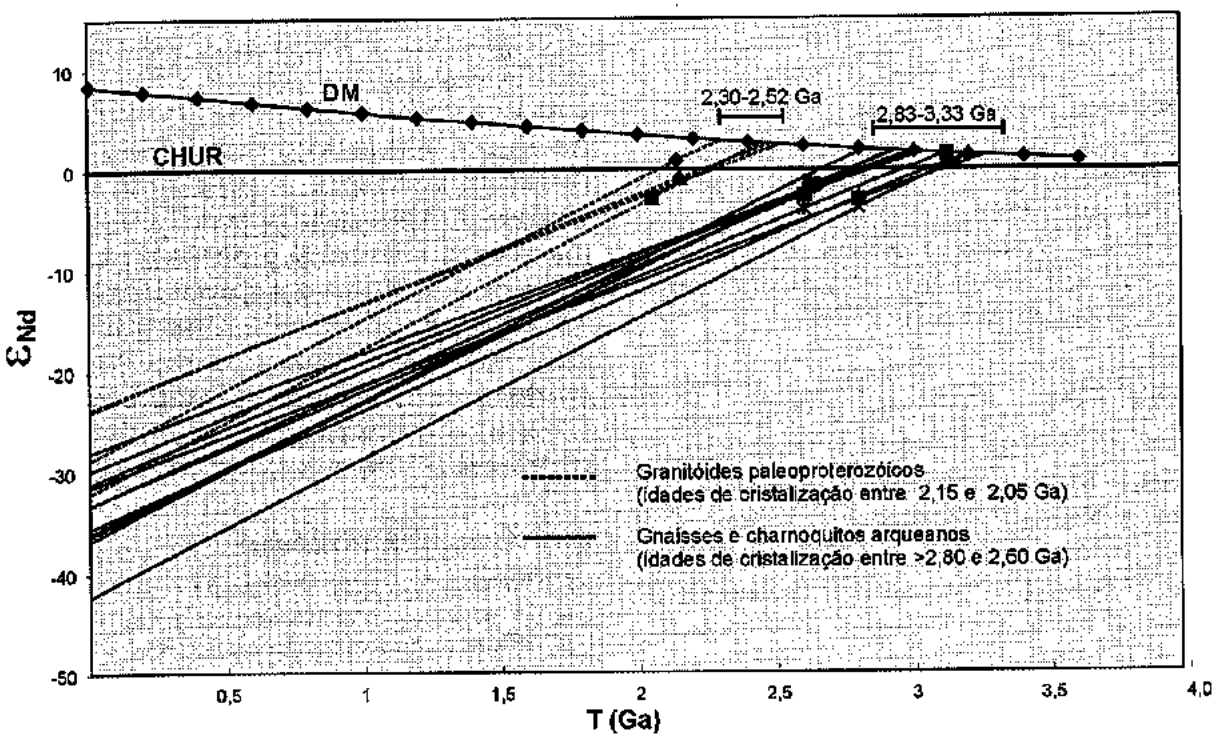


Figura 1. Diagrama Tempo (Ga) versus ε Nd (De Paolo 1981). Linhas de evolução do Nd para as rochas do Cinturão Jari, representadas por gnaisses e charnoquitos de idade arqueana e granitóides de idade paleoproterozóica.

QUÍMICA MINERAL DA MICA DIOCTAÉDRICA DE ROCHAS GRANÍTICAS E GREISENS DA SUÍTE INTRUSIVA VELHO GUILHERME, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DO SUL DO PARÁ

Fernandes, C.M.D.[1]; Teixeira, N.P.[1]; Pinho, S.C.C[1]; Cruz, V.L.C.[1] & Paiva, A.L.[1]

[1]Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. cmdf@ufpa.br

ABSTRACT

42 analyses were realized by electronic microprobe in white mica of the Antônio Vicente, Velho Guilherme, Mocambo, Benedita and Ubim/Sul granitic massifs and associated greisens of the Velho Guilherme Intrusive Suite of the South Pará Tin Province.

In all the massifs the white mica analyzed corresponds to a secondary phase, product of postmagmatic hidrothermal alteration which affected the granitic rocks in different degree. In relation to the greisen bodies, it corresponds to a primary phase.

In the Mocambo and Ubim/Sul granitic massifs it does present compositional variation from very close to the end member muscovite until the end member fengite, characterizing a typical fengitic substitution [^{IV}Al , $^{VI}Al \leftrightarrow {}^{IV}Si$, ^{VI}R (Fe, Mn, Mg, Ti)], since the proportion of Si and Fe is variable. In the Antônio Vicente, Velho Guilherme and Benedita granitic massifs, that substitution was less expressive, implying in close structural formulas to the end member muscovite. In relation to the greisen bodies associated to Antônio Vicente and Mocambo massifs, the white mica exhibits the same mechanism of fengitic substitution, although it is shown enriched relatively in total Aluminum to the mica of the granites.

Petrographic studies showed a great coincidence between the expressive presence of the studied white mica and the development of cassiterite. This allows to consider, in relation to the granites and greisens studied, that important amounts of that mica can indicate the presence of cassiterite mineralizations and then to represent an metalogenetic indicative for tin mineralizations, so much for another granitics bodies of the region, as of another provinces.

INTRODUÇÃO

Os granitos estaníferos da Suíte Intrusiva Velho Guilherme (CPRM/DNPM, 1997), Província Estanífera do Sul do Pará (Abreu & Ramos, 1974) situam-se no contexto do Cráton Amazônico (Almeida, 1981), nos domínios da Província Geocronológica Amazônia Central (Tassinari & Macambira, 1999). Geograficamente, afloram na região sul-sudeste do Estado do Pará, na região compreendida entre os municípios de Tucumã e São Félix do Xingu. A área de ocorrência abrange porções Arqueanas representadas por unidades do Terreno *Granito-Greenstone* do Sul do Pará e do Cinturão de Cisalhamento Itacaiúnas (Araújo *et al.*, 1988), bem como abriga conjuntos intrusivos máfico-ultramáficos e félsicos e rochas vulcânicas intermediárias e félsicas Paleoproterozóicas (Teixeira *et al.*, 2002).

Neste trabalho são apresentados dados da química mineral da mica branca relacionada a processos hidrotermais pós-magmaticos que afetaram os granitos dos maciços Antônio Vicente, Velho Guilherme, Mocambo, Benedita e Ubim/Sul, em diferentes intensidades e propiciaram a formação de greisens. Os greisens estudados encontram-se associados aos maciços Antônio Vicente e Mocambo (Teixeira, 1999). Para o estudo foram realizadas análises quantitativas (WDS), através de microssonda eletrônica, com vista a investigar mais detalhadamente a sua tipologia e composição química, bem como ocorrência de substituições isomórficas que possam ter afetado a mesma (Fernandes, 2003).

CLASSIFICAÇÃO

Com base na proposta de Tischendorf *et al.* (1997) para a classificação de micas dioctaédricas, os dados químicos da mica branca investigada de todos os maciços revelaram uma composição fengítica, exceto as do maciço Velho Guilherme, que mostraram composições variáveis entre fengita e muscovita. Isto demonstra que a substituição fengítica (Al por Fe, Ti e Mn, na camada octaedral, e Si, na camada tetraedral) ocorreu em diferentes graus, fato que é evidenciado nas fórmulas estruturais, que exibem proporções variáveis das moléculas celadonítica e aluminoceladonítica. Resultados semelhantes foram obtidos quando se tomou por base a proposição de Foster (1960c).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os dados químicos revelam que a mica branca do maciço Velho Guilherme é mais rica em Mg e apresenta valores mais baixos de XFe, comparativamente a dos demais maciços. A mica branca do maciço Ubim/Sul, comparativamente a dos outros quatro maciços, apresenta quantidades mais elevadas de Si, XFe e K, sendo, porém, empobrecida em Al total, o que define uma substituição fengítica mais expressiva na mica deste maciço.

A variabilidade composicional que a mica branca do maciço Ubim/Sul apresenta, evidencia a existência de uma correlação negativa entre Si, Mg e Ti versus Al total. Em relação à mica branca do maciço Mocambo e do greisen a ele associado, nota-se que o conteúdo de Al total é maior na mica do segundo do que na do primeiro. O mesmo é válido para K e Na.

SUBSTITUIÇÕES

O grau de substituição celadonítica e paragonítica pode ser avaliado pelo teor de Na e K . Na mica branca estudada, a substituição paragonítica é reduzida, alcançando um valor máximo de 2,8%. A substituição celadonítica é mais expressiva,

variando entre 3,5% e 42,5%. A mica branca dos maciços Mocambo, Benedita e Ubim/Sul apresenta uma correlação negativa entre esses dois tipos de substituição. Nota-se que a dos maciços Mocambo e Ubim/Sul apresenta os maiores teores da molécula celadonítica, implicando em fórmulas estruturais muito próximas do termo intermediário da série fengítica (fengita).

O grau de substituição $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ é elevado na mica dos maciços Antônio Vicente, Velho Guilherme e Mocambo relativamente a dos maciços Benedita e Ubim/Sul. Assim, na mica dos três primeiros maciços o excesso de carga provocado pela substituição fengítica é compensado essencialmente pela entrada de Mg. No caso da mica dos dois últimos, o grau de substituição $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ é relativamente mais baixo, o que propicia a entrada de uma maior quantidade de Fe^{2+} associado ao Mg.

ORIGEM

Critérios petrográficos e químicos indicam uma origem secundária para a mica branca estudada (Teixeira, 1999; Fernandes, 2003), especialmente em relação às rochas graníticas. No que se refere aos greisens, corresponde a uma fase primária. De acordo com Monier *et al.* (1984), as micas secundárias mostram-se ricas em Fe, Si e Mg e empobrecidas em Ti, K e Na, ocupação octaedral > 4,15 e sítio intercamada < 1,8. Estas características são verificadas nas fórmulas estruturais da mica branca investigada.

RELAÇÃO COM A MINERALIZAÇÃO DE CASSITERITA

A mineralização de cassiterita está intimamente associada às fácies graníticas mais evoluídas e mais intensamente afetadas por processos hidrotermais pós-magmáticos. A associação mineral típica relacionada a esses processos secundários está representada por epidoto + albita + microclina + sericita + muscovita + clorita + minerais opacos + esfalerita + quartzo + fluorita + topázio + cassiterita, que nas rochas mais alteradas assume conteúdos modais importantes (6% e 13% modal; Teixeira, 1999). Nos corpos de greisen a muscovita torna-se uma fase muito abundante (13% a 48%) e a cassiterita é mais freqüente do que nos granitos alterados. Assim, em relação aos granitos e greisens, pode-se estabelecer uma clara relação entre os teores mais elevados de muscovita e o aparecimento da cassiterita. A cristalização destas duas fases envolveu a interação rocha/fluidos pós-magmáticos ricos em voláteis, especialmente flúor (Teixeira, 1999), contidos na fase final de evolução dos corpos graníticos. Isto é corroborado por dados químicos de rocha total (Teixeira, 1999), os quais revelam uma correlação positiva entre F e Sn no sentido das rochas mais alteradas e dos greisens (Dall'Agnol *et al.*, 1983b). Durante o estágio pós-magmático, com a interação fluidos/rocha, o Sn^{+2} contido principalmente na biotita é extraído da mesma, incorporando-se à fase fluidal, onde se oxida e precipita-se como Sn^{+4} formando a cassiterita (Teixeira *et al.*, 2002).

Essas observações podem ser utilizadas como um critério adicional de prospecção mineral. Nesse caso, quantidades elevadas de muscovita funcionariam como um indicador ou "pathfinder" de mineralizações de estanho, associadas a rochas graníticas e greisens de ambientes semelhantes aos das rochas estudadas.

CONCLUSÕES

A mica branca presente nos granitos dos maciços Antônio Vicente, Velho Guilherme, Mocambo, Benedita e Ubim/Sul revelou composição e evolução distintas. A mica dos maciços Mocambo e Ubim/Sul mostra um "trend" de variação composicional amplo, desde muito próxima ao membro final muscovita até o membro final fengita. Fato comprovado pelo estudo dos diagramas de correlação de cátions, bem como pela relação %Paragonita x %Celadonita, que apresentam: (1) um acréscimo de Si, XFe e K acompanhado pela diminuição de Al total, (2) maior quantidade da molécula de celadonita nestes maciços. Isto reflete uma maior expressão da substituição fengítica. Nos maciços Antônio Vicente, Velho Guilherme e Benedita essa substituição foi menos expressiva, visto que a mica dos mesmos apresenta fórmulas estruturais próximas ao membro final muscovita. Os altos valores de Fe, Si e Mg e os baixos de Ti, K e Na e as fórmulas estruturais possuindo ocupação octaedral > 4,15 e sítio intercamada < 1,8, permitem concluir que se trata de uma mica branca de origem secundária em relação aos granitos, embora corresponda a uma fase primária nos greisens. Estudos petrográficos mostraram uma grande coincidência entre a presença expressiva da mica branca estudada e o aparecimento da cassiterita. Isto permite considerar que quantidades importantes dessa mica podem indicar a presença de mineralizações de cassiterita e assim representar um indicador metalogenético para mineralizações de estanho, tanto para outros corpos graníticos e greisens da região, quanto de outras províncias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Profs. Drs. Silvio Vlach e Excelso.Ruberti e ao técnico Marcos Mansueto pelo apoio e orientação dados durante a realização das análises químicas em fase minerais realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e à FAPESP (Processo nº 96/3942-0), pelo apoio financeiro ao desenvolvimento do projeto. Este trabalho foi uma contribuição ao PRONEX (103-98/MCT/CNPq - Proc. 66.2103/98-0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F.A.M. & RAMOS, C.R. 1974. Estanho do Sul do Pará. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28. Anais. Porto Alegre, SBG: 5:11-23.

ALMEIDA, F.F.M.; BRITO NEVES, B.B. & FUCK, R.A. 1981. Brazilian Structural Provinces: an introduction. *Earth Sci. Rev.*, 17(1-2): p.1-29.

ARAÚJO, O.J.B.; MAIA, R.G.N.; JORGE JOÃO, X.S. & COSTA, J.B.S. 1988. A megaestruturação da Serra dos Carajás. *Congresso Latinoamericano de Geologia*. Anais. Belém, S BG:324-338.

CPRM/DNPM 1997. *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. São Félix do Xingu, FOLHA SB-22-Y-B*. Brasília, MME/SMM/ Programa Grande Carajás.

DALL'AGNOL, R.; TEIXEIRA, N.P. & MAGALHÃES, M.S. 1993b. Diagnostic features of the Tin-specialized anorogenic granites of the Eastern Amazonian Region. *Anais Acad. Bras. Cienc.*, 65(1):33-50.

FERNANDES, C.M.D. 2003. *Química Mineral da nica branca de rochas graníticas e greisens da suíte intrusiva Velho Guilherme, Província estanífera do Sul do Pará*. Belém, UFPA. Trabalho de Conclusão de Curso.

FOSTER, M.D. 1960c. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *Geol. Survey. Profes. Paper*, 354-B:1-49.

MONIER, G. & ROBERT, J.L. 1986a. Evolution of the miscibility gap between muscovita and biotite solid solutions with increasing lithium content: an experimental study in the system K20-Li20-MgO-FeO-Al203-SiO2-H20-HF at 6000C, 2Kbar PH20: comparison with natural lithium micas. *Mineral. Magaz.*, 50(0):641-651.

TASSINARI, C.C.G. & MACAMBIRA, M.J.B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian craton. *Episodes*, 22:174-182.

TEIXEIRA, N.P. & DALL'AGNOL, R. 1991. Geologia e petrografia do Maciço Granítico Antônio Vicente. Região de São Félix do Xingu/PA. *Bol. Mus. Par. Emílio Goeldi,ser. Ciênc. Terra*, 3:45-73.

TEIXEIRA, N.P. 1999. *Contribuição ao estudo das rochas granitóides e mineralizações associadas da Suíte Intrusiva Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará*. São Paulo, USP. Tese de doutorado.

TEIXEIRA, N.P.; FERNANDES, C.M.D.; MOURA, C.A.V.; PINHO, S.C.C. & BETTENCOURT, J.S. 2002. Geologia, Geoquímica, Geocronologia e isótopos de Sm-Nd de rochas vulcânicas paleoproterozóicas do Grupo Uatumã ocorrentes na região de São Félix do Xingu, Província Mineral de Carajás, Cáton Amazônico, Brasil. *Simpósio sobre vulcanismo e ambientes associados*. Belém, SBG:28,

TISCHENDORF, G.; GOTTESMANN, B.; FÖRSTER, H.J. & TRUMBULL, R.B. 1997. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and na improved diagram for graphical representation. *Mineral. Magaz.*, 6:809-834.

TRAJETÓRIA PRESSÃO-TEMPERATURA-TEMPO (P-T-T) DO SISTEMA HIDROTERMAL DO DEPÓSITO DE CU-AU DE GAMELEIRA, CARAJÁS, PARÁ

Galli, C.P.[1] & Lindenmayer, Z.G[2]

[1]CDS-Geoklock. Porto Alegre. celso.galli@geoklock.com.br; [2]Universidade do Vale do Rio dos Sinos, entro de Ciências Exatas e Tecnológicas (PPGEO/UNISINOS). São Leopoldo-RS. zara@euler.unisinos.br

ABSTRACT

The Gameleira Cu-Au deposit is located in the Carajás Mineral Province, southeastern Pará State, Brazil. This study presents the evolution history of the deposit, obtained through the determination of its pressure-temperature-time path (P-T-t). The Gameleira host rocks are altered Archean andesite flows and gabbros (2757 ± 79 Ma). Quartz, magnetite, grunerite, chalcopyrite, gold, hydrothermal rocks dated at 1839 ± 15 Ma, mark the inset of the hydrothermal system, which was installed by a quartz-sienitic intrusion. The Na-Ca alteration, as well as the potassic alteration, took place at the temperature of 563°C ± 29°C (biotite-garnet geothermometer), and pressure at ≈ 2kbar (plagioclase-hornblende geobarometer) at a depth of ≈ 6500m. The potassic alteration, which overprints the calcic-sodic, was dated at 1734 ± 8 Ma. Early pegmatoid veins, composed by hornblende and garnet, represent high pressure (> 6 kbar; plagioclase-hornblende geobarometer), high temperature infills (603°C ± 40°C; garnet- hornblende geothermometer). The mineralized veins formed at 1700 ± 31 Ma in brittle-ductile regime, under temperatures of 231°C ± 9°C, 228°C ± 14°C and 2 kbar pressure (chlorite geothermometry and fluid inclusion studies). The Gameleira Hydrothermal System was active during a time span of 93 to 185 Ma

INTRODUÇÃO

Na região da Serra dos Carajás, a existência de alteração pervasiva á base de Na-Ca nas rochas vulcânicas máficas regionais, atesta a existência de grandes volumes de fluidos, responsáveis por um estágio de alteração precoce, que pré-data a mineralização sulfetada (Lindenmayer 2003). Volumes apreciáveis de fluidos estiveram envolvidos nos episódios de sulfetação, potassificação e ferrificação dos depósitos da região (Ronzê *et al.*, 2000, Tazava & Oliveira, 2000, Soares *et al.*, 2001).

Este trabalho apresenta a determinação da trajetória pressão temperatura, tempo, P-T-t, do sistema hidrotermal do depósito de Cu-Au de Gameleira, considerado como da classe óxido de Fe, Cu-Au. O método utilizado, tradicionalmente aplicado aos segmentos crustais submetidos ao metamorfismo, visou esclarecer a evolução do processo de alteração hidrotermal desse depósito.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Província Mineral de Carajás está localizada na porção leste do escudo Central Brasileiro, no sul do Cráton Amazônico, sudeste do estado do Pará. O depósito de Cu-Au de Gameleira encontra-se hospedado em rochas máficas do Grupo Igarapé Salobo-Pojuca (2,7 Ga), superposto ao embasamento gnáissico-migmatítico do Complexo Xingu (2,86 Ga, U-Pb, Machado *et al.*, 1991).

As rochas da área compreendem andesitos e gabros cálcio-alcalinos, arqueanos, hidrotermalmente alterados e compostos, respectivamente, por biotita-almandina-quartzo-albita e biotita-andesina-oligoclásio-actinolita-quartzo. Rochas bandadas, a quartzo-magnetita-grunerita e flúor-biotita, produto de alteração hidrotermal paleoproterozóica (1,8Ga), encontram-se no contato entre os gabros e andesitos (Lindenmayer *et al.*, 2001). Todo o pacote é cortado por dois granitóides: um quartzo-sienito cronocorrelato ao Granito Pojuca (1,8 Ga, Machado *et al.* 1991) e um alcali-feldspato-granito datado em 1.583 + 9/-7 Ma (U-Pb SHRIMP, Pimentel *et al.*, 2003).

O minério de Cu-Au do depósito de Gameleira é epigenético e venular. Os sulfetos de cobre são calcopirita e bornita, além de cobaltita, cobalto-pentlandita, molibdenita, ouro e pirita. Os veios mineralizados representam o último evento hidrotermal do depósito de Gameleira (1700 ± 31 Ma, Sm-Nd, Pimentel *et al.*, 2003).

GEOTERMOBAROMETRIA

As estimativas de temperatura e pressão de equilíbrio das diversas fases minerais foram obtidas por meio da aplicação dos geotermômetros biotita-granada de Ferry & Spear (1978), granada-hornblenda de Graham & Powell (1984) e clorita de Cathelineau & Nieva (1985), com correção de Zang & Fyfe (1995) e do geobarômetro empírico plagioclásio-hornblenda de Fershtater (1990).

A síntese da trajetória de pressão-temperatura e tempo do depósito de Cu-Au de Gameleira é representada no diagrama da figura 1. A história das rochas do depósito de Gameleira inicia com a efusão dos andesitos e intrusão dos gabros há 2757 ± 79 Ma (Pimentel *et al.* 2003). O registro mais antigo da instalação do sistema hidrotermal Gameleira encontra-se há 1839 ± 15 Ma, com a formação das rochas bandadas, a quartzo-magnetita-grunerita e flúor-biotita. Em 1734 ± 8 Ma (Pimentel *et al.*, 2003), as rochas hospedeiras do depósito atingiram temperaturas de 563°C ± 29°C, registro da alteração hidrotermal pervasiva a qual foram submetidas, à cerca de 6500m de profundidade sob pressão de ≈ 2kbar. Fenômeno de *fluid overpressure* (≈ 6 kbar), associado com moderado aumento de temperatura (603°C ± 40°C), marcou a formação dos veios pegmatóides, refletido na ascensão abrupta da trajetória. Os veios mineralizados foram os últimos registros do evento hidrotermal documentado no depósito de Gameleira há 1700 ± 31Ma (Pimentel *et al.* 2003). Subseqüentemente, houve uma diminuição de pressão e temperatura retratada pela inclinação descendente da curva, indicado pelas baixas temperaturas e pressão registradas nos veios compostos por albita, clorita e carbonato, e nas cloritas das rochas (231°C ± 9°C, 228°C ± 14°C e ≈ 2kbar). Vale lembrar que as temperaturas fornecidas pelo geotermômetro da clorita são confirmadas pela temperatura de 208°C, correspondente ao equilíbrio isotópico do enxofre da molibdenita e calcopirita (Fleck & Lindenmayer 2003). Este ponto marca o estágio final da alteração hidrotermal do depósito de Cu-Au de Gameleira. Levando-se em consideração o erro das idades, o sistema hidrotermal Gameleira esteve ativo num intervalo de tempo compreendido entre 93 e 185 Ma, duração menor do que a de outros sistemas hidrotermais de 800 e 300 Ma, estudados, respectivamente, por Cathles e Erendi (1997) e por Tornos *et al.* (2000). Entre a colocação dos veios mineralizados e a exumação do depósito, o único evento registrado foi a intrusão do álcali-feldspato-granito em 1583 +9/-7 Ma (U-Pb em zircão, Pimentel *et al.* 2002).

CONCLUSÕES

O sistema hidrotermal Gameleira foi instalado 0,9 Ga após a formação da pilha vulcânica hospedeira da mineralização cuprífera, quando o pacote estava a uma profundidade da crosta em torno de 6,5 km e sob pressão de ≈2 kbar. Neste estágio, e sob domínio de regime dúctil, formaram-se as rochas bandadas compostas por magnetita, grunerita, quartzo, flúor-biotita, calcopirita e ouro. Registros da alteração potássica, desenvolvida em 1734 ± 8 Ma (Ar-Ar em biotita, Pimentel *et al.*, 2003) indicam que essa alteração ocorreu numa temperatura de 563°C ± 29°C, dada pelo equilíbrio biotita-granada e hornblenda-granada.

Fluid overpressure ocasionou a formação de veios pegmatóides compostos por hornblenda, granada, albita, quartzo e calcopirita, sob pressão de ≈ 6kbar, atribuída ao somatório da pressão de fluido (≈4 kbar) e pressão litostática (≈2 kbar), e temperaturas de 603°C ± 40°C. O estágio tardio, de selagem dos veios hidrotermais e a cloritização incipiente das rochas hospedeiras da mineralização é marcado por temperaturas e pressão (231°C ± 9 °C ;228°C ± 14°C e 2kbar) mais baixas.

Em alguma época após o evento hidrotermal as rochas do depósito foram exumadas, atingindo sua posição atual na superfície da crosta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CATHELINEAU, M. & NIEVA, D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer: The los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91: 175-180.

CATHLES, L.M.& ERENDI, A.H.J. 1997. How Long Can a Hydrothermal System be Sustained by a Single Intrusive Event? *Econ. Geology*, 92: 766-771.

FERRY, J.M.& SPEAR, F.S. 1978. Experimental Calibration of the Partitioning of Fe and Mg Between Biotite and Garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66:113-117.

FERSHTATER G.B. 1990. An Empirical Plagioclase-Hornblende Barometer. *Geokhimiya*, 3:328-335.

FLECK, A. & LINDENMAYER, Z.G. 2003. Estudo da interação fluido-rocha no Depósito de Cu-Au de Gameleira, Serra dos Carajás, com a utilização de isótopos estáveis. In: RONCHI, L.H. (ed.). *Modelamento de depósitos minerais*. UNISINOS (aceito para publicação).

GRAHAM, C.M. & POWELL, R. 1984. A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing and application to the Pelona Schist, Southern California. *J. Metam. Geology*, 2:13-31.

LINDENMAYER, Z.G.; PIMENTEL, M.M.; RONCHI, L.H.; ALTHOFF, F.J.; LAUX, J.H.; ARAÚJO, J.C.; FLECK, A.; BORTOWZKI, D.C. & NOWATZKI, A.C. 2001. Geologia do depósito de Cu-Au de Gameleira, Serra dos Carajás, Pará. In: JOST, H.; BROD, J.A. & QUEIROZ, E.T. (eds.). *Caracterização de Depósitos Auríferos Brasileiros*. Brasília, ADIMB-DNPM, p. 79-139.

LINDENMAYER, Z.G. 2003. Geologia do Depósito de Cu-Au do Salobo, Carajás, Pará: uma revisão. In: Ronchi, L.H. (ed.). *Modelamento de depósitos minerais*. UNISINOS.

MACHADO, N.; LINDENMAYER, Z.G.; KROGH, T.E. & LINDENMAYER, D. 1991. U-PB Geochronology of Archean Magmatism and Basement Reactivation in The Carajás area, Amazon Shield, Brazil. *Precambrian Research*, 49:1-26.

PIMENTEL, M.M.; LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H.; ARMSTRONG, R. & ARAÚJO J.C. 2003. Geochronology and Nd isotope geochemistry of the Gameleira Cu-Au Deposit, Serra dos Carajás, Brazil: 1.8-1.7 Ga hydrothermal alteration and mineralization. *J. South Am. Earth Sci.*, 15: 803-813.

RONZÊ, P.C.; SOARES, A.D.V.; SANTOS, M.G.S. & BARREIRA, C.F. 2000. Alemão copper-gold (U-REE) Deposit, Carajás, Brazil. *Hydrothermal iron oxide copper-gold & related deposits A global perspective*. Australian Mineral Foundation Inc., p.191-201.

SOARES, A.D.V.; MACAMBIRA, M.J.B.; SANTOS, M.G.S.; VIEIRA, E.A.P.; MASSOTI, F.S.; SOUZA, C.I.J.; PADILHA, J.L.; MAGNI, M.C.V. 2001. Depósito Cu (Au) Cristalino, Serra dos Carajás, PA: Idade da mineralização com base em análises Pb-Pb em sulfetos (dados preliminares). SBG, Simpósio de Geologia da Amazônia, 7. Resumos. Belém, CD-Rom.

TAZAVA, E. & OLIVEIRA, C.G. 2000. The Igarapé Bahia Au-Cu-(REE-U) deposit, Carajás Mineral province, Northern Brazil. *Hydrothermal iron oxide copper-gold & related deposits A global perspective*. Australian Mineral Foundation Inc., p. 203-212.

TORNOS, F.; DELGADO, A.; CASQUET, C.; GALINDO, C. 2000. 300 Million years of episodic hydrothermal activity: stable isotope evidence from hydrothermal rocks of the Eastern Iberian central system. *Mineralium Deposita*, 35: 551-569.

ZANG, W. & FYFE, W.S. 1995. Chloritization of the hydrothermal altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, 30:30-38.

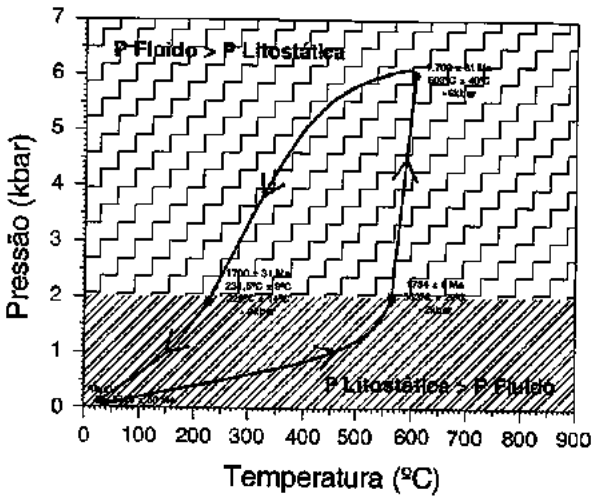


Figura 1. Diagrama da trajetória de pressão-temperatura e tempo do depósito de Gameleira.

ESTUDO DA INTERAÇÃO FLUIDO ROCHA NO DEPÓSITO DE CU-AU DE GAMELEIRA, SERRA DOS CARAJÁS

Fleck, A.[1] & Lindenmayer, Z.G.[2]

[1]Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Geologia (UNISINOS). São Leopoldo-RS. andre@euler.unisinos.br;
[2]Universidade do Vale do Rio dos Sinos. zara@euler.unisinos.br

ABSTRACT

Detailed studies on the fluids, responsible for sulfide concentration in the epigenetic Cu-Au Gameleira deposit, Serra dos Carajás, based on the fluid-mineral equilibria of the vein infilling minerals, indicated that the fluid composition presented an overwhelming variation during the time-span of cooling of the hydrothermal system. An early sodic-calcic alteration, at high temperature, was dominated by fluids containing high Na and Ca activities, and variable Na/Ca ratios, where Cl was probably the main complexing agent, indicated by the existence of Cl-rich amphiboles. It was followed by a potassic alteration, along with sulfidation and ferrification, marked by the biotite, magnetite and sulfides formation due to an increase in K, F and S activity and F/Cl ratio, the last overprinted in the biotites. The late stage was characterized by P_{O2} and PC_{O2} increase, and precipitation of carbonates and fluorite.

INTRODUÇÃO

O depósito de Cu-Au de Gameleira apresenta mineralização paleoproterozóica (1,8 Ga) epigenética, venular e brechada, hospedada numa seqüência vulcânica andesítica e subvulcânica gábrica, neoarqueana (Lindenmayer *et al.*, 2001; Pimentel *et al.*, 2003).

Estudos detalhados, apresentados neste trabalho, sobre os fluidos carreadores dos metais, responsáveis pela concentração dos sulfetos metálicos no depósito de Gameleira trazem novos dados, contribuindo para um melhor conhecimento dos sistemas hidrotermais relacionados ao depósito.

GEOLOGIA DO DEPÓSITO DE CU-AU DE GAMELEIRA

O depósito de Cu-Au de Gameleira, encontra-se englobado no Grupo Igarapé Salobo-Pojuca, localizado na interseção de uma grande zona de cisalhamento regional EW com falhas normais NE.

Segundo Lindenmayer *et al.* (2001), as rochas do Depósito Gameleira compreendem um pacote de rochas vulcânicas andesíticas hidrotermalmente alteradas, na porção NE, compostas por biotita, granada, quartzo e albita, cortado a SW por uma soleira de gabro também alterado, composto por actinolita, oligoclásio-andesina e biotita. Rochas bandadas a magnetita-quartzo, grunerita e fluor-biotita encontram-se principalmente no contato entre o pacote vulcânico e a soleira de gabro. Estas rochas bandadas foram denominadas de hidrotermalitos e apresentam idades isotópicas 900 Ma mais jovens que o pacote ígneo adjacente.

O depósito de Gameleira ainda é cortado por dois granitóides paleoproterozóicos, tendo o mais antigo composição sienito-aplítica e relacionado com a mineralização, ao passo que o mais jovem corresponde a um quartzo-feldspato granito leucocrático, posterior aos eventos mineralizantes.

A mineralização do depósito é epigenética e venular, com zonas brechadas e subordinadamente disseminada (Lindenmayer *et al.*, 2001). O pacote de rochas vulcânicas e intrusivas é cortado por veios brechados, vênulas e veios de calcopirita (±bornita, molibdenita e Au). A bornita predomina sobre a calcopirita em zonas brechadas. A mineralização nos hidrotermalitos caracteriza-se pela ausência de molibdenita e presença de calcopirita e Au.

Durante o período de atividade hidrotermal, a temperatura máxima registrada no sistema foi de 540 ± 25°C. A deposição do minério nos veios deu-se a 235 ± 15°C enquanto que a selagem dos veios, verificou-se a 190 ± 10°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dois tipos principais de veios foram individualizados na área: veios brechados e não-brechados.

Veios não-brechados

A sucessão mineral dos veios não-brechados foi estabelecida com base na posição dos minerais em relação às paredes dos veios, bem como nas relações de contato entre os minerais, de modo que através de dados de química mineral de trabalhos anteriores (Lindenmayer *et al.*, 2001) pode-se estimar a composição dos fluidos e caracterizar as mudanças de composição que teriam ocorrido nos mesmos, à medida que havia interação com a rocha encaixante, cristalização dos minerais e conseqüentemente o preenchimento dos veios.

As primeiras fases a depositar nas bordas dos veios são Ti-biotita (Z=marrom), albita, quartzo e epidoto. Estas assembléias minerais precoces sugerem que inicialmente, os fluidos fossem caracterizados pela alta atividade de Ca e Na, fossem saturados em sílica, apresentando ainda elevadas quantidades de Fe, Mg e K. Embora a Ti-biotita ocorra principalmente nas rochas encaixantes dos veios ou em suas bordas externas (sistema tamponado pela rocha), por vezes ela também é uma fase importante dos veios. Estas biotitas apresentam Cl > F; Ti > 0,1

pfu (por unidade de fórmula) e razões Fe/Fe+Mg entre 0,6 e 0,7. A presença da Ti-biotita, portadora de alta razão Cl/F bem como a presença de anfibólios cálcicos ricos em Cl nas encaixantes imediatas, sugerem que os fluidos tivessem também alta razão Cl/F. A cristalização de albita, nas bordas dos veios, sugere fortemente alta razão Na/Ca nos fluidos, já que plagioclásios analisados em um veio pegmatóide, correspondem a albitas quase puras ($Ab_{98,00-98,60}$). A presença de biotita e albita com bordas irregulares, por vezes corroídas por quartzo, evidencia um processo de silicificação e também alta atividade da sílica. Este processo de silicificação pode estar possivelmente relacionado com uma diminuição da solubilidade da sílica, em decorrência ou da cristalização da albita e conseqüente diminuição do pH das soluções alcalinas presentes nos fluidos, ou da diminuição tanto da temperatura quanto da pressão (Rimstidt, 1997). A presença de epidoto, mesmo que em pequena quantidade, indica uma provável diminuição da razão Na/Ca no sistema (Ca provavelmente lixiviado dos feldspatos originais das rochas encaixantes), possivelmente devido à precipitação da albita. É importante citar ainda a presença de fluorita nesta etapa de evolução dos fluidos, ocorrendo como inclusões diminutas dentro de cristais de quartzo, provavelmente em decorrência de altas razões Cl/F, até então dominantes neste sistema.

A segunda etapa da sucessão mineral e conseqüente evolução dos fluidos nos veios teve início com a cristalização da flúor-biotita (Z=verde), em geral formando cintas ao longo das bordas dos veios, associada à fluorita, magnetita e sulfetos de Fe-Cu e Cu-Ni, como calcopirita, pirita, cobalto-pentlandita e posteriormente bornita, correspondendo a um processo de sulfetação e ferrificação, ainda acompanhado de potassificação. Isto denota que o fluido ainda apresentava atividade elevada de K. A presença de flúor-biotita (F =1 – 3,2%) indica uma diminuição da razão Cl/F e aumento da disponibilidade do Ca, para posterior precipitação da fluorita, juntamente com o aumento da atividade de S, Fe, Cu e Ni. A maior atividade do Fe em relação à atividade do Cu nesta etapa, provavelmente explica o fato de a pirita ter precipitado antes da calcopirita, assim como a precipitação da bornita está associada ao aumento da atividade do S (Beane e Titley, 1981). É muito provável que o flúor tivesse sido, nesta fase, o complexante principal dos metais ou do enxofre e que a precipitação da fluorita tivesse causado o aumento da atividade do S e precipitação dos sulfetos.

Posteriormente a esta série de minerais sulfetados ocorrem as turmalinas, que são muitas vezes zonadas, tanto sendo enriquecidas em Mg na sua borda (dravíticas) e ricas em Fe no centro (schorlíticas), quanto o inverso. As turmalinas dos veios são mais ricas em F, enquanto que as turmalinas dos andesitos alterados, apresentam maiores quantidades de Ti. O aumento do conteúdo de Ti nas biotitas e turmalinas das rochas encaixantes alteradas marca o domínio da zona de alteração tamponada pela rocha, ao contrário dos veios, onde o sistema é tamponado pelos fluidos e os minerais são ricos em flúor. A presença de turmalina nesta etapa da evolução dos fluidos indica a alta razão F/Cl, bem como o aporte de B ao sistema.

A última etapa da sucessão mineral dos veios não brechados é caracterizada pela precipitação de magnetita, seguida de Ferri-estilpnomelano (marrom), carbonatos (calcita e Fe-calcita), clorita, minerais radioativos (incluindo uraninita) e fluorita, sugerindo aumento da fO_2. A magnetita, apesar de ocorrer de forma disseminada ao longo dos veios, muitas vezes está vinculada à presença de sulfetos de Fe, indicando provavelmente, que esta só pode se instalar nos veios, quando a atividade do S no sistema houvesse diminuído (Beane e Titley, 1981) ou devido ao aumento da fO_2 somado a um aumento do pH (em decorrência da quantidade de Ca no fluido) (Henley & Brown 1985), permitindo que parte do Fe precipitasse na forma de óxido. A presença do Ferri-estilpnomelano, que se encontra como lamelas, na maioria das vezes associadas com turmalinas ou com sulfetos, aponta também para um aumento da fO_2 e demonstra que ainda havia Fe e K, além de F, disponíveis no sistema. As calcitas e Fe-calcitas sugerem que mesmo na etapa final da evolução do fluido, ainda havia Fe disponível para precipitar na forma de carbonatos. A precipitação da calcita aponta para existência de alta razão Ca/Na e diminuição da P_{CO2}, somada ou a uma diminuição da temperatura (Rimstidt, 1997), que é indicada pelo geotermômetro da clorita (235-190°C), aplicado a cloritas coexistentes com os carbonatos nos veios (Lindenmayer *et al.*, 2001). As cloritas, apesar de serem raras, ocorrem nos veios como produto de alteração final de flúor-biotitas e de turmalinas. A presença da clorita sugere que havia uma alta atividade de Mg (Beane e Titley, 1981), o que é confirmado pelas relações texturais que indicam substituição da turmalina e biotita pela clorita. Os minerais radioativos, dentre eles a uraninita, distribuem-se, tanto nas laterais dos veios (na rocha encaixante), como dentro destes, estando associados em geral, com fases ricas em Fe, como as flúor-biotitas. A correlação dos minerais radioativos com flúor-biotitas, provavelmente se deve ao fato, do F ter sido o principal complexante do U, que migra na forma oxidada, precipitando quando da redução do meio (Cunningham *et al.*, 1998). A fluorita é o mineral que sela os veios não brechados, evidenciando assim a existência de alta atividade do Ca e F quando do fechamento do sistema.

Veios brechados

Os veios brechados não possuem uma assembléia mineral tão variada quanto os veios não brechados. Todavia, verificam-se as mesmas etapas de evolução dos fluidos estabelecidas a partir a sucessão mineral dos veios não brechados, embora, nos últimos sejam observadas recorrências na sucessão mineral anteriormente descrita. Neles verifica-se freqüentemente a presença de turmalina e albita brechadas cimentadas por albita-quartzo-calcopirita e fluorita-calcita.

A fluorita é também o mineral que sela estes veios.

CONCLUSÕES

A presença de Ti-biotita (Z=marrom; Cl > F), albita (Ab_{98}), quartzo e epidoto, nas bordas dos veios, juntamente com texturas de corrosão da albita e biotita por quartzo e anfibólios cálcicos ricos em Cl, nas encaixantes imediatas dos veios, sugere que os fluidos precoces tiveram alta atividade de Ca e Na, foram saturados em sílica, com quantidades significativas de Fe, Mg e K e também altas razões Cl/F e Na/Ca.

O domínio da flúor-biotita (Z=verde) (F =1 – 3,2%) em cintas ao longo das bordas internas dos veios, associada à fluorita, magnetita e sulfetos de Cu-Fe, com Ni-Co subordinado, como calcopirita, pirita e cobalto-pentlandita, indica aumento das atividades do S, Cu, Ni e Fe e também da razão F/Cl.

A última etapa da sucessão mineral dos veios não-brechados é caracterizada pela precipitação de magnetita, seguida de Ferri-estilpnomelano (marrom), carbonatos (calcita e Fe-calcita), clorita, minerais radioativos (incluindo uraninita) e fluorita, sugerindo aumento da fO_2 e da P_{CO2} do fluido. A presença destes minerais também indica que ainda havia Fe, K, Mg e F disponíveis num meio onde dominavam altas razões Ca/Na.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEANE, R.E. & TITLEY, S.R. 1981. Porphyry Copper Deposits. *Econ. Geol.*, 75:214-269.

CUNNINGHAM, C.G.; RASMUNSEN, J.D.; STEVEN, T.A.; RYE, R.O.; ROWLEY, P.D.; ROMBERGER, S.B. & SELVERSTINE, J. 1998. Hydrotermal uranium deposits containing molybdenum and fluorite in the Marysvale volcanic field, west-central Utah. *Mineralium Deposita*, 33:477-494.

HENLEY, R.W. & BROWN, K.L. 1985. A practical Guide to the thermodynamics of geothermal fluids and hydrotermal ore deposits. In: Berger, B.R. & Bethke, P.M. (eds.). Geology and Geochemistry of Epitermal Systems. Rev. Econ. Geol., 2: 25-44.

LINDENMAYER, Z.G.; PIMENTEL, M.M.; RONCHI, L.H.; ALTHOFF, F.J.; LAUX J.H.; ARAÚJO, J.C.; FLECK, A.; BAECKER, C.A.; CARVALHO, D.B. & NOWATZKI, A.C. 2001. Geologia do depósito de Cu-Au de Gameleira, Serra dos Carajás, Pará. In: H. JOST, H. (ed.). *Depósitos auríferos dos distritos mineiros Brasileiros*. DNPM-ADIMB, p.79-137.

PIMENTEL, M.M.; LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H.; ARMSTRONG, R. & ARAÚJO J.C. 2003. Geochronology and Nd isotope geochemistry of the Gameleira Cu-Au Deposit, Serra dos Carajás, Brazil: 1.8-1.7 Ga Granite driven Hydrothermal Alteration and Mineralization. *J. South Am. Earth Sci.*, 15: 805-815.

GEOQUÍMICA DOS PÓRFIROS GRANÍTICOS COM TOPÁZIO DO MORRO BOM FUTURO, MINA BOM FUTURO, RONDÔNIA

Leite Júnior, W.B.[1]; Payolla, B.L.[2]; Oliveira, L.R.[1]; Muzzolon, R.[3] & Bettencourt, J.S.[4]

[1]IGCE-UNESP, Campus de Rio Claro-SP. wleite@rc.unesp.br
[2]Centrais Elétricas do Norte do Brasil S/A. bruno@eln.gov.br
[3]Mineração Taboca S/A.; [4]IGc-USP. jsbetten@usp.br

ABSTRACT

The topaz-bearing granitic porphyries from morro Bom Futuro (Bom Futuro mine, Rondônia) occur mainly as dyke. They show petrographic and geochemical characteristics of highly evolved granites. The geochemical features resemble those of the low-P Ta-granites subclass (Ta/Nb = 1.51-5.56; P_2O_5 = 0.02-0.04 ppm, SiO_2 = 71.34-74.50% and high REE contents: 28-78 times the chondrite).

INTRODUÇÃO

Topázio granitos e topázio riolitos são rochas raras no registro geológico e encontram-se freqüentemente associados no espaço e no tempo com depósitos primários de metais raros. A mina Bom Futuro situa-se na região centro-norte do estado de Rondônia e envolve dois morros contíguos denominados de Bom Futuro (ao sul) e Palanqueta (ao norte). Topázio leucogranitos são reconhecidos nos dois morros, enquanto que topázio leucoriolitos aparecem apenas no morro Bom Futuro. O objetivo do trabalho é revelar as características geoquímicas mais importantes dos topázio leucogranitos e topázio leucoriolitos do morro Bom Futuro.

GEOLOGIA DO MORRO BOM FUTURO

O morro Bom Futuro é constituído por gnaisses e anfibolitos pertencentes ao embasamento cristalino ainda pouco conhecido na região, por brechas intrusivas e rochas subvulcânicas ácidas e intermediárias incluídas por Leite Júnior *et al.* (2002) na Suíte Granitos Últimos de Rondônia (998-974 Ma) (Figura 1). As brechas intrusivas são as unidades ígneas mais antigas e têm sido interpretadas como dois *pipes* brechados (Villanova & Franke, 1995). Entre as rochas subvulcânicas ácidas são reconhecidos os topázio leucoriolitos pórfiros e os topázio leucogranitos pórfiros (Leite Júnior *et al.*, 2002). Os primeiros

são mais antigos e constituem um provável dique semi-anelar na porção nordeste do morro, com apófises menores laterais. O dique tem atitudes e espessuras (< 10 m) variadas e localmente mostra brechas marginais tanto no exocontato (*net-veined* e *rubble breccias*) como no endocontato. As brechas marginais internas são brechas intrusivas, com fragmentos (< 15 cm) tabulares e isorientados de biotita granito róseo envolvidos pela rocha-matriz riolítica. Os clastos indicam a presença de cúpula granítica em profundidade. Os topázio leucogranitos pórfiros ocorrem aparentemente como diques radiais e anelares associados a um *plug* central. Brechas marginais a estes diques são também reconhecidas (ver Leite Júnior *et al.*, 2002). As rochas subvulcânicas intermediárias (microssienitos e sienitos pórfiros) são mais raras e aparecem também sob a forma de dique. Pelo menos duas fases distintas de mineralização primária de estanho são identificadas no morro, uma mais antiga ocorre como veios de pegmatitos com topázio, fluorita, Li-mica, cassiterita e sulfetos (Zn, Cu, Pb), e outra mais jovem como veios e vênulas de quartzo com topázio, Li-mica e cassiterita. Os topázio leucoriolitos pórfiros são de coloração cinza a cinza esbranquiçada ou rosada, exibem textura porfirítica, com megacristais (0,5 a 1,0 mm) de quartzo, albita e de feldspato potássico em matriz de grão muito fino, composta por estes mesmos minerais mais topázio e Li-mica. Já os topázio leucogranitos pórfiros são róseo ou cinza-claro, apresentam textura porfirítica, com megacristais (1,0 a 5,0 mm) de quartzo e de microclínio, em matriz de grão fino composta por albita, quartzo, microclínio, topázio, Li-mica e minerais opacos.

GEOQUÍMICA DOS PÓRFIROS GRANÍTICOS COM TOPÁZIO

Os topázio leucoriolitos pórfiros típicos apresentam conteúdos mais altos em SiO_2 (74,22-74,50%), Al_2O_3 (15,18-15,70%), Na_2O (4,69-6,81%), Rb (151-1060 ppm), Ga (97-117 ppm), Nb (33-130 ppm), Ta (187-340 ppm), Sn (17-127 ppm), Y (43-134 ppm), Hf (3-20 ppm) e U (10-15 ppm) e mais baixos em TiO_2 (0,02-0,04%), FeOT (0,21-0,51%), MnO (0,00-0,03%), MgO (0,10-0,16%), CaO (0,15-0,32%), K_2O (1,08-3,97%), P_2O_5 (ca. 0,03%), Cs (0,40-1,40 ppm), Ba (65-74 ppm), Sr (19-46 ppm), Zr (16-74 ppm) e Th (8-17 ppm) que a média dos granitos pobres em cálcio de Turekian & Wedepohl (1961). Teores semelhantes são também exibidos pelos topázio leucogranitos pórfiros, com exceção dos conteúdos de SiO_2 (71,34-71,97%) e de Al_2O_3 (16,45-17,27%) que são mais baixos e mais altos, respectivamente, e que indicam um caráter ligeiramente mais evoluído que os topázio leucoriolitos, bem característico de sistemas graníticos ricos em flúor. Os topázio leucogranitos e topázio leucoriolitos típicos são geoquimicamente similares aos ongonitos, prováveis representantes subvulcânicos dos topázio granitos pobres em P_2O_5 (Figura 2), porém são bem mais empobrecidos em Cs devido a quase ausência de micas e mais enriquecidos em Ba e Ta, principalmente. Os altos conteúdos de ETR (28-78 vezes o condrito) são comparáveis também aos dos ongonitos (Figura 3A), bem como aos conteúdos dos topázio riolito típico (Figura 3A) e topázio granitos (Figura 3B) do *stock* Eurajoki (Haapala, 1997), embora os padrões mostrem um enriquecimento relativo dos ETRL sobre os ETRP (La_N/Yb_N = 1,15-3,92) e anomalias negativas de Eu bem menos pronunciadas (Eu_N/Eu^*_N = 0,37-0,46). Padrões "anormais" de ETR (conteúdos de ETR mais baixo e enriquecimento relativo dos ETRP sobre os ETRL) de topázio leucoriolito e topázio leucogranito são semelhantes aos padrões do riolito mais rico em topázio do *stock* Eurajoki (Figura 3A) e do topázio leucogranito pórfiro do morro Palanqueta (Figura 3B), respectivamente, e indicam a provável atuação de processos hidrotermais tarde a pós-magmáticos.

CONCLUSÕES

Os pórfiros graníticos com topázio do morro Bom Futuro mostram características geoquímicas similares aos Ta-granitos pobres em P_2O_5 (P_2O_5<0,15 ppm, 71%<SiO_2<76% e altos teores de ETR) de Raimbault *et al.* (1991) e diferenciação geoquímica dos sistemas graníticos ricos em flúor, com a diminuição dos teores de SiO_2 e aumento dos conteúdos de Al_2O_3 e Na_2O para os termos mais fracionados, ou seja, os topázio leucogranitos pórfiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HAAPALA, I. 1997. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki rapakivi granite stock, Finland. *J. Petrology*, 38:1645-1659.

LEITE JÚNIOR, W.B.; PAYOLLA, B.; MUZZOLON, R.; OLIVEIRA, L.R. & BETTENCOURT, J.S. 2002. Rochas subvulcânicas ácidas e intermediárias na mina Bom Futuro, Rondônia. *Congr. Bras. Geol.*, 41. Anais. João Pessoa, SBG: 601.

RAIMBAULT, L.; CHAROY, B.; CUNEY, M.; POLLARD, P.J. 1991. Comparative geochemistry of Ta-bearing granites. In: Pagel, M. & Leroy, J.L. (Ed.). *Source, transport and deposition of metals*. Rotterdam, Balkema, p. 793-796.

STEMPROK, M. 1991. Ongonite from Ongon Khairkhan, Mongolia. *Mineral. and Petrolol.*, 43:255-273.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.L. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Geol. *Soc. Am. Bull.*, 72:175-191.

VILLANOVA, M.T. & FRANKE, N.D. 1995. Serra do Bom Futuro – Rondônia: a volcanic-breccia pipe hosted tin mineralization. *Symposium on Rapakivi Granites and Related Rocks*, 6. Abstract Volume. Belém:83-84.

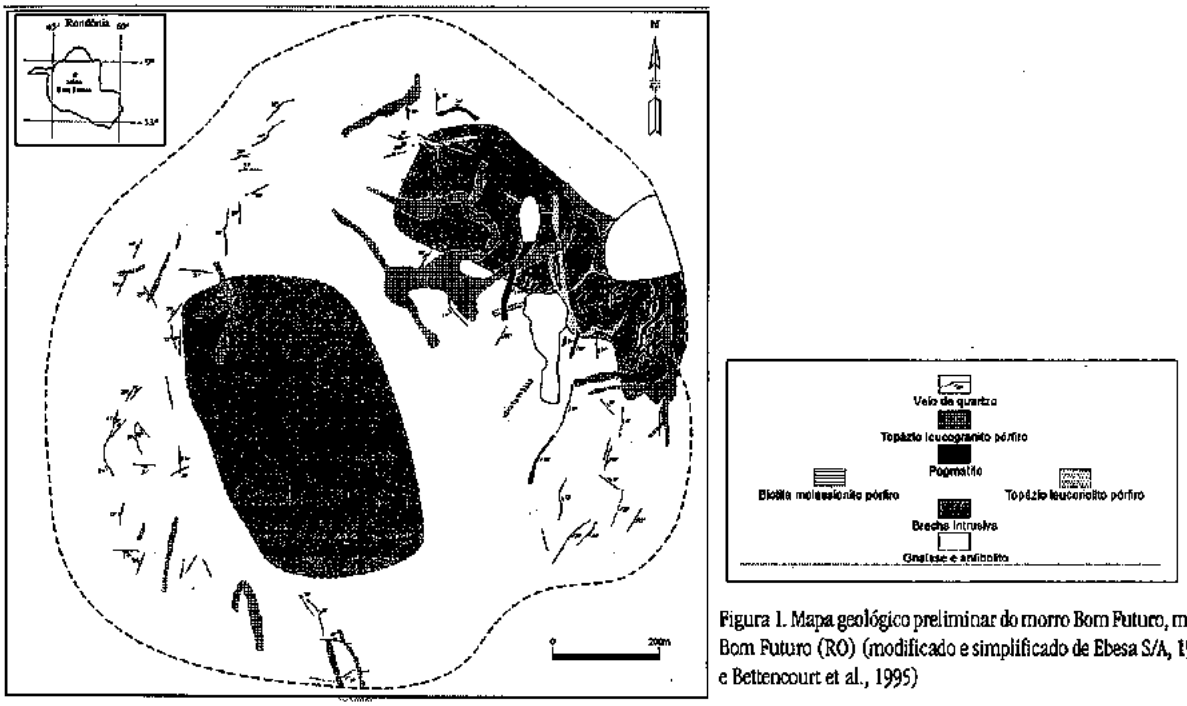


Figura 1. Mapa geológico preliminar do morro Bom Futuro, mina Bom Futuro (RO) (modificado e simplificado de Ebesa S/A, 1999 e Bettencourt et al., 1995)

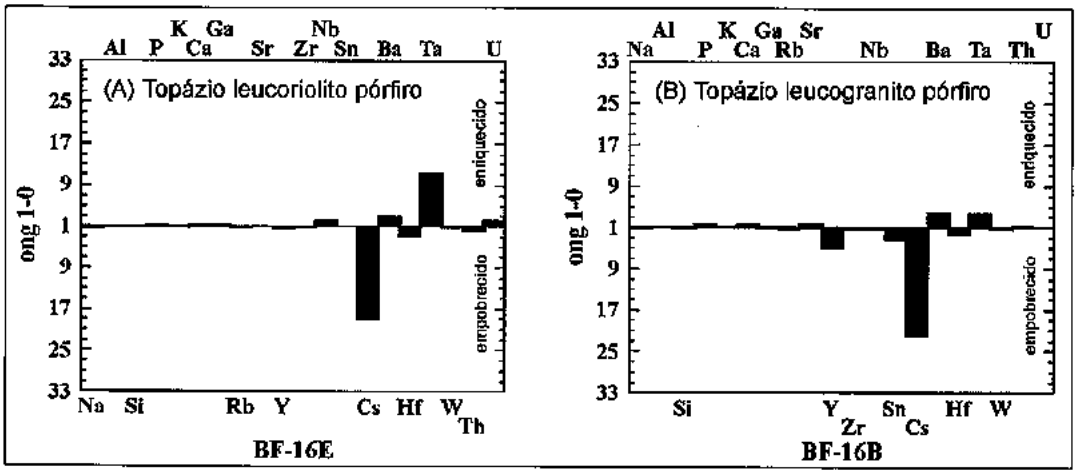


Figura 2. Fatores de enriquecimento e empobrecimento de 20 elementos para os topázio leucoriolito pórfiro (A) e topázio leucogranito pórfiro (B) do morro do Bom Futuro (RO) comparados com a amostra de ongonito (ong 1-0) de Stemprok (1991).

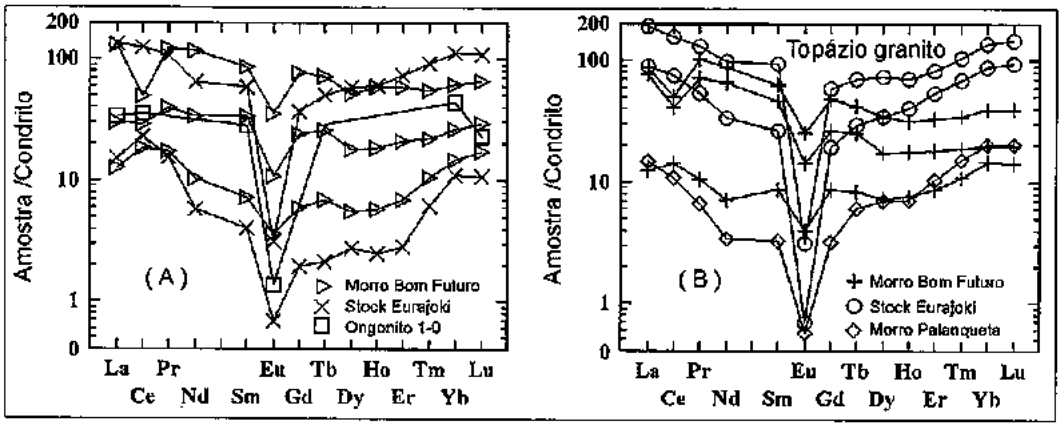


Figura 3. Padrões de ETR para os topázio leucoriolitos pórfiros (A) e topázio leucogranitos pórfiros (B) do morro Bom Futuro, mina Bom Futuro (RO) Valores normalizados segundo o condrito de Boynton (1984).

GEOCHEMISTRY AND PETROGENESIS OF THE PALEOPROTEROZOIC, A-TYPE GRANITES OF THE ARCHEAN CARAJÁS PROVINCE, AMAZONIAN CRATON

Dall'Agnol, R.[1], Teixeira, N.P.[1], Rämö, O.R.[2], Moura, C.A.V.[1], Macambira, M.J.B.[1] & Bettencourt, J.S.[3]

[1]Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. robdal@ufpa.br
[2]Department of Geology, University of Helsinki. P.O. Box 64,Helsinki 00014, Finland;
[3]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Caixa Postal 11348, 05422-970, São Paulo-SP

ABSTRACT

Three Paleoproterozoic, A-type rapakivi granite suites are found in the Carajás Metallogenic Province of the eastern Amazonian craton: Jamon, Serra dos Carajás, and Velho Guilherme. These suites derive from Archean sources and have similar ages and geochemical signatures. They differ however in some petrogenetic aspects and metallogenesis. This is explained by contrasts in tectonic setting and magma sources of these suites which are compared to the Mesoproterozoic rapakivi series of North American and Fennoscandian shields.

INTRODUCTION

Three 1.88-1.86 Ga Paleoproterozoic rapakivi granite suites have been identified in the Carajás Metallogenic Province of the eastern Amazonian craton: Jamon, Velho Guilherme and Serra dos Carajás (Dall'Agnol *et al.*, 1994, 1999a,b; Barros *et al.*, 1995; Javier Rios *et al.*, 1995; Oliveira, 2001; Teixeira *et al.* 2002). These are composed of cratonic batholiths and stocks intruded in different domains of the Archean province. Besides age, they have in common several other characteristics but differ in the degree of oxidation and also in associated ore deposits. Their geochemistry and petrogenesis is discussed in this paper employing petrographic, geochemical, magnetic susceptibility, geochronological and Nd, Pb and oxygen isotopic data.

SUMMARY AND MAJOR CONCLUSIONS

Relatively high temperatures of crystallization characterize the Paleoproterozoic granites of the Carajás province. These are well constrained for the Jamon hornblende-biotite monzogranite and associated dacite porphyry dikes with liquidus temperatures of ~870 °C and ~900 °C, respectively (Dall'Agnol *et al.*, 1999c). The temperature interval of crystallization of the Serra dos Carajás Suite magmas was somewhat lower than that of the Jamon granites. The dominant biotite syenogranites and alkali feldspar granites of the Velho Guilherme Suite probably crystallized from lower temperature melts compared to those that formed the Jamon and Serra dos Carajás granites. The emplacement pressures decreases from the Jamon (320 ± 70 MPa) to the Serra dos Carajás (200 ± 100 MPa) and Velho Guilherme plutons (100 ± 50 MPa).

fO_2 conditions at NNO + 0.5 characterized the crystallization of the Jamon hornblende-biotite monzogranite and biotite monzogranite (Dall'Agnol *et al.* 1999c). fO_2 conditions for the Serra dos Carajás magmas were somewhat above or similar to those of FMQ buffer. In the case of the Velho Guilherme Suite, more reducing fO_2 conditions (somewhat below FMQ) were characteristic.

The studied granite suites have Archean T_{DM} model ages, negative ε_{Nd} (at 1880 Ma) values and isotopic composition compatible with the evolution path of the Archean crust of the Rio Maria Granite-Greenstone Terrane (Dall'Agnol *et al.* 1999a, Rämö *et al.* 2002, Teixeira *et al.* 2002). The magmas of the three granite suites derived from crustal Archean sources. The origin of the Jamon suite is related to 25 % to 30 % melting of a silica-poor biotite-hornblende quartz diorite (Dall'Agnol et al. 1999c). The sources of the Velho Guilherme magmas were probably upper crust K-feldspar-bearing granitoid rocks, maybe with the contribution of sedimentary rocks. The sources of the Serra dos Carajás magma was somewhat more mafic or reflect a larger degree of melting. Magmatic underplating was the heat source that promoted the melting of crustal sources.

The metallogeny of the Paleoproterozoic Carajás granites is strongly dependent of the magma sources, geologic setting, and the oxidation state of granite magmas. The magnetite-series Jamon granites are poorly mineralised and contain only small wolframite deposits (Javier Rios 1995), reflecting the oxidised nature and only moderate degree of fractionation of their magmas. The reduced Velho Guilherme granites crystallized from strongly fractionated magmas and are enriched in F and commonly tin-mineralised (Teixeira *et al.* 2002). The Serra dos Carajás granites are moderately reduced and fractionated and contain Cu-Au-Fe-U-REE mineralization (Villas & Santos 2001). This kind of mineralization cannot be explained by the nature of Paleoproterozoic granite magmas only and the granite magmas were probably not the carriers of primary mineralization. The peculiar metallogeny of Serra dos Carajás is largely dependent on the specific tectonic setting of emplacement of their magmas.

The Jamon Suite granites are similar to the magnetite-series granite of Laurentia (Anderson & Morrison 2003) and differ from the more typical rapakivi granites of Fennoscandia that evolved at conditions near or below FMQ buffer (Rämö & Haapala 1995). The Serra dos Carajás and Velho Guilherme granites have more

affinities with the classic rapakivi series. However, the Serra dos Carajás granites are also magnetite-series granites (Ishihara 1981), whereas most of the Velho Guilherme granites correspond to ilmenite-series granites.

The A-type, oxidised magnetite-series granites of Carajás represent a variety of granite with rapakivi affinity derived from oxidised sources. They are abundant in the Amazonian craton and are thus not only restricted to the central and southwestern United States. They should be distinguished from the reduced rapakivi granites dominant in other areas.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research received support from CNPq (000400038/99, 463196/00-7, and 550739/01-7) and UFPA. This paper is a contribution to PRONEX/CNPq (Proj. 103/98 – Proc. 66.2103/1998-0) and IGCP-426.

REFERENCES

ANDERSON, J.L. & MORRISON, J. 2003. Ilmenite, magnetite, and Mesoproterozoic granites of Laurentia. Granitic systems – state fo the Art and Future Avenues. IN: RÄMÖ, O.T., KOSUNEN, P.J., LAURI, L.S. & KARHU, J.A. (eds.). *Granitic Systems – State of the art and Future Avenues. International Symposium in Honor of Professor Ilmari Haapala*. Abstract. Helsinki University Press, 7-12. Jan.

BARROS, C.E.M.; DALL'AGNOL, R.; VIEIRA, E.A.P. & MAGALHÃES, M.S. 1995. Granito Central da Serra dos Carajás: avaliação do potencial metalogenético para estanho com base em estudos da borda oeste do corpo. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Ser. Ciênc. Terra*, 7: 93-123.

DALL'AGNOL, R.; LAFON, J.M. & MACAMBIRA, M.J.B. 1994. Proterozoic anorogenic magmatism in the Central Amazonian province: geochronological, petrological and geochemical aspects. *Mineral. Petrol.*, 50:113-138.

DALL'AGNOL, R.; RÄMÖ, O.T; MAGALHÃES, M.S. & MACAMBIRA, M.J.B. 1999a. Petrology of the anorogenic, oxidised Jamon and Musa granites, Amazonian craton: implications for the genesis of Proterozoic A-type granites. *Lithos*, 46:431–462.

DALL'AGNOL, R.; COSTI, H.T.; LEITE, A.A., MAGALHÃES, M.S. & TEIXEIRA, N.P. 1999b. Rapakivi granites from Brazil and adjacent areas. *Precambrian Res.*, 95:9-39.

DALL'AGNOL, R.; SCAILLET, B. & PICHAVANT, M. 1999c. An Experimental Study of a Lower Proterozoic A-Type Granite from the Eastern Amazonian Craton, Brazil. *J. Petrol.*, 40:1673-1698.

ISHIHARA, S. 1981. The granitoid series and mineralization. *Econ. Geol.*, 75: 458-484th (Anniversary volume).

JAVIER RIOS, F. 1995. *A jazida de wolframita de Pedra Preta, Granito Musa, Amazônia Oriental (PA): estudo dos fluidos mineralizantes e isótopos estáveis de oxigênio em veios hidrotermais*. Belém, Universidade Federal do Pará. Tese de doutorado. Inédito.

JAVIER RIOS, F.; VILLAS, R.N. & DALL'AGNOL, R. 1995. O Granito Serra dos Carajás: fácies petrográficas e avaliação do potencial metalogenético para estanho no setor norte. *Rev. Bras. Geoc.*, 25:20-31.

OLIVEIRA, D.C. 2001. *Geologia, geoquímica e petrologia magnética do granito paleoproterozóico Redenção, SE do Cráton Amazônico*. Belém: Universidade Federal do Pará. Tese de mestrado. Inédito.

RÄMÖ, O.T. & HAAPALA. I. 1995. One hundred years of Rapakivi Granite. *Mineral. Petrol.*, 52:129–185.

RÄMÖ, O.T.; DALL'AGNOL, R.; MACAMBIRA, M.J.B.; LEITE, A.A.S. & OLIVEIRA, D.C. 2002. 1.88 Ga oxidized A-type granites of the Rio Maria region, eastern Amazonian craton, Brazil: Positively anorogenic! *J. Geol.*, 110:603–610.

TEIXEIRA, N.P.; BETTENCOURT, J.S.; MOURA, C.A.V.; DALL'AGNOL, R. & MACAMBIRA, E.M.B. 2002. Archean crustal sources for Paleoproterozoic tin-mineralized granites in the Carajás Province, SSE Pará, Brazil: Pb-Pb geochronology and Nd isotope geochemistry. *Precambrian Res.*, 119:257–275.

VILLAS, R.N.N. & SANTOS, M.D. 2001 The gold deposits of the Carajás Mineral Province: deposit styles and metallogenesis. *Mineral. Deposita*, 36:300-331.

ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS DO MACIÇO SARARÉ, SW DO CRÁTON AMAZÔNICO

Ruiz, L.M.B.A.[1]; Godoy, A.M.[2]; Souza, M.Z.A.[3]; Ruiz, A.S.[1,4]; Matos, J.B.[5]

[1]Pós-Graduação em Geologia Regional (IGCE/UNESP); [2]Depto. de Petrologia e Metalogenia/IGCE/UNESP. mgodoy@rc.unesp.br; [3,5]DRM-ICET/UFMT; [4]DGG-ICET/ UFMT.

ABSTRACT

The Sararé Granite Massif is a Tonian-aged (ca. 918 Ma) plutonic unit located in the SW portion of the Amazonian Craton about 60 km north of the city of Pontes-Lacerda, MT. It is elongate in shape, striking NW-SE, and is approximately 80 km² in size. The body is constituted by three igneous facies, all of which are leucocratic, isotropic inequigranular, and locally porphiritc, as follows: 1) biotite–monzogranite, 2) muscovite-monzogranite and monzogranite. The magmatism is related to the Sunsas-Aguapeí orogeny, which generated NW-SE regional deep shear zones crosscut by late NE-SW brittle tectonic zones. Geochemical analyses of the body yield high SiO_2 values within a tight interval (74 to 76%) and belong to the monzonitic calc-alkaline of high potassium and peraluminous series. These bodies also show strong depletions in Ca and Sr and strong enrichments in Rb, Ba, Ti and Y. The lithotypes are defined by decreasing amounts of plagioclase and enrichment of the alkali feldspar. The study of REE indicates three asymmetrical and similar distribution patterns, but with different values and accentuated reduction of REE for the final phase. They present general values of $[La/Yb=8,04]_N$, $[Ce-Sm=1,86]_N$, $[Gd-Yb=2,04]_N$, and a strong negative Eu anomaly [Eu/Eu*=0,35]. They are classified as peraluminous epizonal late–tectonic and S-type granites, which represent late intrusions in the magmatic cycle formed by the melting of the upper crust. They were generated in environment of continental collision and/or of post-collisional decompression at the end of the Sunsas-Aguapeí collisional event along the SW margin of Amazonian Craton.

INTRODUÇÃO

O Maciço Granítico Sararé de idade Toniana (Ruiz *et al.* 2003) situa-se na porção SW do Cráton Amazônico na Província Geocronológica Rondoniana-San Ignácio (1.5-1.3 Ga) de Tassinari *et al.* (2000). Apresenta forma alongada com aproximadamente 80 km², orientado segundo a direção principal regional NW-SE e distando-se a cerca de 60 km de Pontes e Lacerda-MT. Os seus contatos são de natureza intrusiva em biotita-gnaisses do Complexo Metamórfico Alto Guaporé, em xistos e anfibolitos do Complexo Vulcano-Sedimentar Pontes e Lacerda e em biotita granodioritos do Maciço Sapé, tectônico com os monzogranitos do Maciço Anhangüera e a nordeste encontra-se recoberto pelos sedimentos do Grupo Parecis.

Os dados geológicos encontram-se caracterizados através do mapeamento em 1:50 000 (Ruiz *et al.* 2001 e 2002, Ruiz 2002). Este trabalho apresenta a caracterização petrográfica e a litogeoquímica de elementos de terras raras, como subsídios para interpretações das correlações petrogenéticas, que integradas aos processos tectônico-metamórficos regionais, possibilitam a caracterização desta granitogênese e a sua participação e interação na evolução tectono-magmática da região sudoeste do Cráton Amazônico.

GEOLOGIA LOCAL

O maciço é constituído por três fácies, a *Fácies Biotita-Monzogranito*, mais antiga que ocorre na porção sul do maciço, composta por rochas de cor vermelha, leucocrática, isotrópica, inequigranular, granulação fina a média (0,4-3,6 mm) e apresentando 15% de biotita. A segunda, denominada *Fácies Muscovita-Monzogranito*, predomina na porção norte-central do corpo e é constituída por rochas róseas, leucocráticas, isotrópicas, inequigranulares de granulação média a grossa a localmente porfiróide (4,0 mm-1,3 cm), destacando a presença de dois tipos de muscovitas e biotitas. A terceira, *Fácies Monzogranito* é constituída por intrusões localizadas e circunscritas e sua principal ocorrência, aflora no extremo norte da área. É constituída por rochas róseas, leucocráticas, isotrópicas, inequigranular, de granulação fina a média (0,2-5,0 mm) a localmente porfirítica. As fácies são compostas basicamente por diferentes porcentagens de microclínio, quartzo, oligoclásio, biotita, muscovita, apatita, zircão, opacos e por minerais de alteração como muscovita, sericita e clorita (Ruiz *et al.* 2001 e 2002).

Este magmatismo está relacionado com as zonas de descontinuidade crustal profundas regionais de direção NW-SE e tardiamente associa-se uma tectônica rúptil de direção NE-SW, estas zonas controlam e definem a sua geometria final.

ASPECTOS GEOQUÍMICOS

As análises geoquímicas de 10 amostras do Maciço Sararé, foram realizadas no LABOGEO-IGCE/UNESP-Rio Claro (Ruiz *et al.*, 2003). As análises apresentam em relação SiO_2 valores elevados e quimicamente restritos no intervalo de 74% a 76%, caracterizando litotipos graníticos evoluídos, extremamente ácidos e diferenciados. Para os demais óxidos observam-se, no geral, uma pequena correlação negativa em relação ao aumento da sílica com exceção dos teores de Na_2O. Os teores de K_2O variam ao redor de 4,5%, de Na_2O em torno de 4,0% e de cálcio são extremamente baixos, com variação entre 0,1 a 1,0%. São granitos pertencentes à série cálcio-alcalina monzonítica de alto potássio e peraluminoso.

Nos aranhogramas de elementos traços normalizados pela Crosta Superior (Weaver & Tarney, 1984) (Figuras 2, A1, B1 e C1) e Crosta Inferior (Taylor & McLennan, 1985) (Figuras 2, A2, B2 e C2), observa-se um extremo empobrecimento em Sr e valores elevados de Rb, Ba, Ti e Y para todo o conjunto analisado. Os valores dos elementos traços, os pequenos valores de Ca, além das razões de Ba/Rb baixas, evidenciam rochas altamente diferenciadas, geradas a partir de processo de diferenciação magmática por fracionamento dos feldspatos, com empobrecimento dos plagioclásios e enriquecimento do feldspato alcalinos.

O estudo das REE (Figuras 2, A3, B3, C3) indicam 3 padrões de distribuição assimétricos e similares, mas com valores distintos de REE, apresentando no geral valores elevados de $[La/Yb=8,04]_N$, $[Ce\text{-}Sm=1,86]_N$, $[Gd\text{-}Yb=2,04]_N$, forte anomalia negativas de Eu e [Eu/Eu*=0,35].

A fase inicial principal (A) (Figura 2, A3) é composta por Biotita-Monzogranito que apresenta-se enriquecido em REE, com valores de $[La/Yb=7,33]_N$, fortes anomalias negativas de Eu, com [Eu/Eu*=0,29] e padrão assimétrico com alta inclinação dos braços $[Ce\text{-}Sm=2,29]_N$ em relação à $[Gd\text{-}Yb=2,06]_N$.

A fase intermediária (B) (Figura 2, B3) é constituída por Muscovita-Monzogranito, apresentando-se fortemente enriquecido em REE, com valores de $[La/Yb=11,89]_N$, forte anomalia negativa de Eu, com [Eu/Eu*=0,31] e alta inclinação dos braços $[Ce\text{-}Sm=1,51]_N$ em relação à $[Gd\text{-}Yb=2,32]_N$.

A fase final tardia (C) (Figura 2, C3) é composta por Monzogranito, que apresentam um forte empobrecimento de REE, com valores de $[La/Yb=5,68]_N$, anomalia negativa de Eu, com [Eu/Eu*=0,43], padrão assimétrico com redução de $[Ce\text{-}Sm=1,97]_N$ em relação à $[Gd\text{-}Yb=1,63]_N$.

CONCLUSÕES

O estudo dos elementos de terras raras indica 3 padrões de distribuição fortemente assimétricos com valores elevados e distintos de REE e forte anomalia negativas de Eu. Estes valores aumentam para a fase intermediária mais diferenciada, o que sugere a intensificação do processo de fracionamento do magma inicial, através da remoção dos plagioclásios e enriquecimento de feldspato potássio, além da participação de minerais acessórios

ou a geração de magmas contemporâneos não cogenéticos de fontes crustais distintas. Quanto à fase final tardia com padrão fortemente empobrecido em REE em relação às anteriores, sugere-se para esta fase a geração de magmas distintos ou a participação nesta fase tardia de mistura e/ou contaminação com magmas empobrecido em REE.

São granitos epizonais, tardi- tectônico, do Tipo S, formados pela fusão da crosta superior, fracionados e enriquecidos em (Si, Na, K e Al) e que representam intrusões tardias no ciclo magmático. São gerados em ambiente de colisão continental e/ou de descompressão pós-colisional, que alcançam ambientes mais estáveis de consolidação ao final do evento colisional no SW do Cráton Amazônico.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMAT (3.2.15.243/05) e CNPq (131 225/2001-41).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOYNTON, W.V. 1884. *Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. Henderson, P. Ed. Rare-Earth Elements Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. 63-114.

RUIZ, L.M.B.A; RUIZ, A.A; SOUZA, M.Z.A.; GODOY, A.M. 2001. Caracterização Petrográfica do Granito Sararé e de seu Embasamento na Porção SW do Cráton Amazônico-MT. *Workshop-Geology of the SW Amazonian Cráton, São Paulo*. Atas., 1:159-162.

RUIZ, L.M.B.A. 2002. *Caracterização petrológica, geoquímica e geocronológica (U-Pb e Ar-Ar) do Maciço Sararé-Nova Lacerda-MT*. Qualificação. UNESP, 90p.

RUIZ, L.M.B.A.; GODOY, A.M.; SOUZA, M.Z.A. & RUIZ, A.S. 2002. Pluton Sararé: Uma Análise Preliminar das Fácies Petrográficas–SW do Cráton Amazônico-MT. Congresso Brasileiro de Geologia, 41. Anais. João Pessoa, SBG, 1:470.

RUIZ, L.M.B.; GODOY, A.M.; RUIZ, A.S.; GERALDES, M.C.; SOUZA, M.Z.A. & TEIXEIRA, W. 2003. Idades $^{40}Ar/^{39}Ar$ do Maciço Sararé: Um Exemplo de magmatismo Toniano no SW do Cráton Amazônico. *Simpósio de Geologia do Amazonas*, 20. Anais. Manaus. No prelo.

TASSINARI, C.C.G.; BETTENCOURT, J.S.; GERALDES, M.C.; MACAMBIRA, M.J.B.; LAFON, J.M. 2000. The Amazonian Craton. Tectonic Evolution of South America. CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ-FILHO, A. & CAMPOS, D.A. (eds.). Rio de Janeiro, p. 41-95.

TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, Oxford.

WEAVER, B. & TARNEY, J. 1984. *Empirical approach to estimating the composition of the continetal crust*. Nature, 310:575-578.

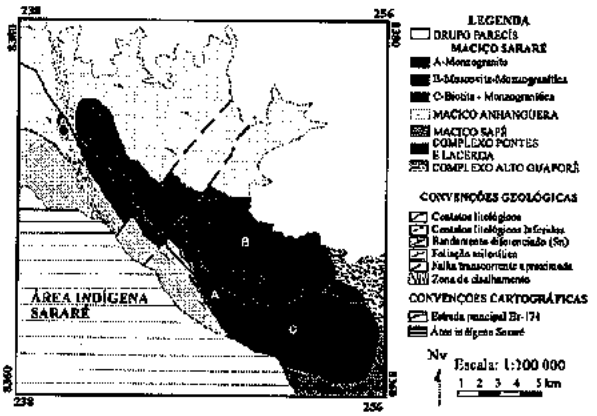


Figura 1. Mapa Geológico do Maciço Sararé (Ruiz, 2002)

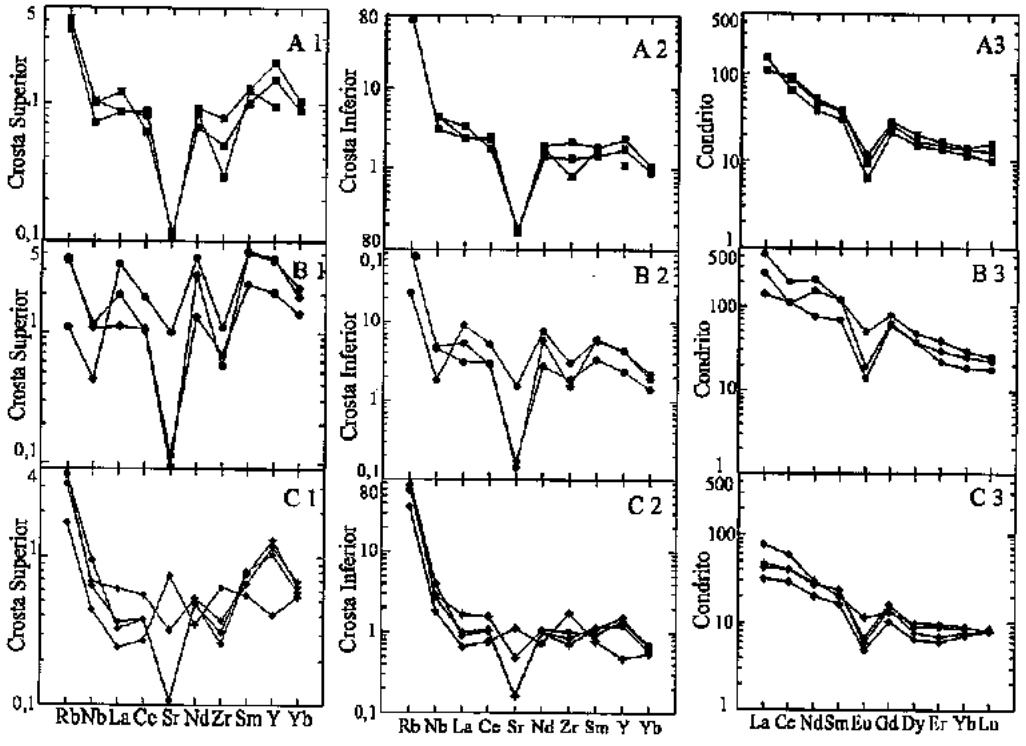


Figura 2. Aranhogamas normalizados pela Crosta Superior, diagramas (A1, B1, C1); pela Crosta Inferior (A2, B2, C2) e pelo condrito Boynton (1984), diagramas (A3, B3, C3), das fácies Biotita Monzogranito (■), Muscovita Monzogranito (●) e Monzogranito (◆).

GEOQUÍMICA DAS ROCHAS METAVULCÂNICAS E INTRUSIVAS MÁFICAS DO DEPÓSITO GAMELEIRA, PROVÍNCIA DE CARAJÁS (PA)[1]

Galarza, M.A.[2] & Macambira, M.J.B.[2]

[1] Apoio: CNPq, PADCT/ADIMB, Docegeo/CVRD, PRONEX.
[2]Laboratório de Geologia Isotópica – Pará-Iso, Centro de Geociências (UFPA). antogt@ufpa.br

ABSTRACT

The Cu-Au Gameleira deposit is hosted by rocks from the Igarapé Pojuca Group of the Itacaiúnas Supergroup, Carajás Mineral Province. In the deposit, this group is mainly represented by mafic metavolcanic rocks, amphibolite, biotite schist, banded iron formation and/or hydrothermalite and crosscut by intrusive mafic rocks, as well as by Archean (2.56 Ga) Deformado Itacaiúnas and Proterozoic (1.87 and 1.58 Ga) Pojuca and Gameleira granites. Based on major and trace elements study, the metavolcanic and intrusive rocks are respectively classified as andesitic basalt and quartz diorite, suggesting a common source. The geochemical data suggest that these rocks are tholeiitic and were generated in a continental rift or active margin environment.

INTRODUÇÃO

O depósito de Cu-Au do Gameleira está localizado na Província Mineral de Carajás, sudeste do estado do Pará, hospeda-se no Grupo Igarapé Pojuca, unidade inferior do Supergrupo Itacaiúnas (Docegeo, 1988). O ambiente tectônico das seqüências vulcanossedimentares arqueanas da região de Carajás é ainda matéria de discussão e os modelos propostos incluem: rifte continental (Gibbs *et al.*, 1986; Olszewski *et al.*; 1989; Lindenmayer *et al.*, 1995), rifte relacionado a um processo de subducção (Dardenne, 1988); ou subducção em convergência oblíqua (Teixeira & Eggler, 1994). Este trabalho apresenta novos dados geoquímicos (incluindo ETR) de rochas metavulcânicas e intrusivas máficas do depósito Gameleira. O objetivo principal é descrever e caracterizar as relações petrogenéticas existentes entre elas e subsidiar discussões sobre a origem dessas rochas.

GEOLOGIA DO DEPÓSITO GAMELEIRA

As rochas metavulcanossedimentares do Grupo Igarapé Pojuca constituem uma faixa estreita e alongada, balizada, ao norte, por rochas do Complexo Xingu e/ou Granito Deformado Itacaiúnas e, ao sul, por rochas metassedimentares da Formação Águas Claras. A seqüência possui uma foliação NW marcante, sub-verticalizada e está metamorfisada regionalmente na fácies xisto-verde a anfibolito, com metamorfismo termal localizado e um acentuado hidrotermalismo, afetando-a indistintamente (Docegeo, 1998). Todas as rochas são cortadas por vênulas, veios, brechas hidrotermais e níveis graníticos, às vezes pegmatóides, portadores de importantes conteúdos de Cu, Au, Mo e F (Docegeo, 1998). No depósito Gameleira, o Grupo Igarapé Pojuca é constituído principalmente por rochas metavulcânicas máficas a intermediárias (RMV; basaltos, andesitos e vulcanoclásticas), anfibolitos, biotita xistos, rochas metassedimentares clásticas e químicas (formações ferríferas das fácies sulfetada e óxido) e/ou hidrotermalitos (Lindenmayer *et al.*, 2001). Um anfibolito da Formação Corpo Quatro indicou uma idade U-Pb em zircão de 2732±2 Ma (Machado *et al.*, 1991). A seqüência é intrudida por rochas máficas (RIM) arqueanas (2,7 Ga, Pb-Pb em zircão, Galarza & Macambira, 2002b), pelo Granito Deformado Itacaiúnas (2560±37 Ma; Pb-Pb em zircão, Souza *et al.*, 1996), e pelo Granito Pojuca (1874±4 Ma, Machado *et al.*, 1991). Duas intrusões graníticas (sienito e leucogranito) ocorrem em profundidade (Lindenmayer *et al.*, 2001). O leucogranito indicou uma idade de 1,58 Ga (U-Pb em zircão, SHRIMP, Pimentel *et al.*, 2003), e o outro, ainda não datado, é relacionado aos granitos paleoproterozóicos tipo Pojuca (Lindenmayer *et al.*, 2001).

GEOQUÍMICA DAS ROCHAS

As RMV mostram-se hidrotermalmente alteradas por biotitização, cloritização, sulfetação, turmalinização e silicificação (Galarza, 2002). Por seu turno, as RIM apresentam-se pouco alteradas, com teores de perda ao fogo variando de 0,57 a 1,62% em peso, e preservam muitas das texturas ígneas primárias. Apesar dos diferentes graus de alteração, elas são composicionalmente similares e seus teores SiO_2, Al_2O_3 e TiO_2 variam dentro de estreitos intervalos, sugerindo limitada mobilidade. No diagrama AFM (Irvine & Baragar, 1971; Figura 1A) elas revelam, em sua maioria, caráter toleiítico, o que é corroborado pelos teores de Zr e TiO_2, que são considerados praticamente imóveis no ambiente hidrotermal. Natureza similar, apresentam as RMV dos grupos Igarapé Bahia (Sachs, 1993; Althoff *et al.*, 1994; Galarza & Macambira, 2002a), Igarapé Pojuca (Winter, 1994) e a maioria das do Grão-Pará (Gibbs *et al.*, 1986), enquanto que as RMV e RIM do depósito de ferro N4 (Grupo Grão-Pará) mostram um caráter cálcio-alcalino (Teixeira & Eggler, 1994). Com base no diagrama Zr/TiO_2 vs. Nb/Y (Winchester & Floyd, 1977; Figura 1B) pode-se classificar as RMV e RIM como andesitos basálticos. Composições similares apresentam as RMV dos grupos Igarapé Bahia (Sachs, 1993; Galarza & Macambira, 2002a), Igarapé Pojuca (Winter, 1994), e Grão-Pará (Teixeira & Eggler, 1994). Quando lançadas no diagrama TAS (Le Maitre, 1989; Figura 1C), a maioria das RIM plotam igualmente, no campo do andesito basáltico, elas são aqui classificadas como quartzo dioritos. Composição similar apresentam as RIM do depósito de Fe de N4 (Grupo Grão-Pará, Teixeira & Eggler, 1994), enquanto

que as RIM do Igarapé Bahia (Sachs, 1993; Galarza & Macambira, 2002a) e Águas Claras (Barros *et al.*, 1994) plotam no campo dos basaltos. Usando-se o diagrama de Nb-Zr-Y (Meschede, 1986; Figura 1D), estas rochas ficam caracterizadas como toleiítos de intraplaca ou basaltos de arco vulcânico. Natureza similar, apresentam as RMV e RIM dos grupos Igarapé Pojuca (Winter, 1994), Igarapé Bahia (Sachs, 1993; Galarza & Macambira, 2002a), e as do Grão-Pará (Teixeira & Eggler, 1994).

As maiores concentrações de elementos traço das RMV e RIM são apresentadas pelo F (203–6330 ppm) e Cu (20–520 ppm). Os teores de Cr, Ni, Co, Sc, V, Zn, Ba, Sr, Rb e Zr estão majoritariamente entre 10 e 619 ppm, enquanto que Pb, Ta, Cs, Nb, Hf, Y, Th, U, Sn, Mo, As, Sb, Nb e Ag ficam, salvo algumas poucas exceções, abaixo do limite de detecção para o método/técnica usado. Os teores de Au são baixos, variando de zero a 68 ppb.

Os diagramas multi-elementares para as RMV e RIM (Figura 1E, F), mostram padrões similares e enriquecimento comparável em relação ao manto primitivo (Taylor & MacLennan, 1985). Destacam-se as anomalias negativas de Sr, Nb, e moderada de Ba e Th, provavelmente devidas ao grau de alteração hidrotermal ou às características da fonte do magma. O padrão de distribuição dos ETR (Fig. 1G e H), com relação ao condrito (Evensen *et al.*, 1978), é moderadamente inclinado com evidente enriquecimento dos ETRL sobre os ETRP e sem anomalias importantes. Configurações muito similares são mostradas pelos basaltos a andesitos basálticos e quartzo dioritos do depósito de ferro N4 (Teixeira & Eggler, 1994), dos grupos Grão-Pará (Gibbs *et al.*, 1986) e Igarapé Bahia (Sachs, 1993; Althoff *et al.*, 1994; Galarza & Macambira, 2002a) e metagabros de Águas Claras (Barros *et al.*, 1994).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A partir dos resultados analíticos apresentados e com base nos elementos maiores, traço e ETR, observa-se grandes similaridades geoquímicas entre as RMV e RIM do depósito Gameleira, assim como com as RMV e RIM dos grupos Grão-Pará, Igarapé Pojuca e Igarapé Bahia. Com base nas associações mineralógicas, feições petrográficas e dados geoquímicos, essas rochas podem ser classificadas como metandesitos basálticos e quartzo dioritos, respectivamente. Os dados geoquímicos revelaram que as RMV e RIM exibem caráter toleiítico. Contudo, na sua maioria, apresentam enriquecimento em Rb, Ba e K e empobrecimento em Cr, Ni e Sr, quando comparadas com rochas arqueanas equivalentes (Condie, 1981), provavelmente devido ao grau de alteração hidrotermal ou à contaminação crustal dessas rochas, correspondendo, possivelmente, a toleiítos associados a ambiente de rifte ou de margem continentais. Por outro lado, os dados acima discutidos permitem sugerir que as RMV e RIM tenham uma fonte magmática similar como proposto por Lindenmayer *et al.* (2001). Os padrões das RMV e RIM apresentados nos diagramas multi-elementos assemelham-se aos dos toleiítos continentais, e superpõem-se parcialmente com o dos basaltos de fundo oceânico (Holm, 1985), enquanto que os padrões de ETR das RMV e RIM enquadram-se nos intervalos indicados para toleiítos continentais, arcos insulares ou *back-arc* (Henderson, 1984). Esses mesmos padrões assemelham-se com o padrão dos toleiítos e andesitos arqueanos do tipo II (Condie, 1981). Padrões de distribuição de ETR, LILE e HESF sugerem que ambos magmas estão relacionados a toleiítos de intraplaca ou basaltos de arco vulcânico. Em conclusão, os estudos geoquímicos das rochas do depósito Gameleira corroboram com o modelo de deposição das seqüências vulcanossedimentares, seguida de intrusões de rochas máficas em um ambiente de rifte continental ou de margem continental ativa, como sugerido pelos dados isotópicos de Nd (Galarza & Macambira, 2002b).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTHOFF, A.M.R.; VILLAS, R.N. & GIULIANI, G. 1994. A mineralização cuprífera da área Bahia, Serra dos Carajás (PA): Evolução dos fluidos hidrotermais e modelo metalogenético. *Geochim. Brasiliensis*, 8:35-155.

BARROS, C.E.M.; DALL'AGNOL, R.; SOARES, A.D.V. & DIAS, G.S. 1994. Metagrabros de Águas Claras, Serra dos Carajás: Petrografia, Geoquímica e transformações metamórfico-hidrotermais. Acta *Geol. Leopoldencia*, 17:31-70.

CONDIE, K.C. 1981. Archean greenstone belts. *Developments in Precambrian Geology*, 3. Amsterdam: Elsevier, 434p.

DARDENNE, M.A.; FERREIRA FILHO, C.F. & MEIRELLES, M.R. 1988. The role of shoshonite and calc-alkaline suites in the tectonic evolution of the Carajás District, Brazil. *Jour. South Amer. Earth Sci.*, 1:363-372.

DOCEGEO. 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 35. Anais. Belém: 11-56.

DOCEGEO. 1998. *Projeto Gameleira*. Relatório Técnico Interno, 24p.

EVENSEN, N.M.; HAMILTON, P.J.; O'NIONS, R.K. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 42:1199-1212.

GALARZA, T.M.A. 2002. *Geocronologia e Geoquímica Isotópica dos Depósitos de Cu-Au Igarapé Bahia e Gameleira, Província Mineral de Carajás (PA), Brasil*. Belém: Universidade Federal do Pará/Centro de Geociências, 214p. Tese de doutorado.

GALARZA, M.A. & MACAMBIRA, M.J.B. 2002a. Petrologia e geocronologia das rochas encaixantes do depósito de Cu-Au Igarapé Bahia, Província Mineral de Carajás, Pará, Brasil. In: Klein, E.L.; Vasquez, M.L. & Rosa-Costa, L.T. (Eds.) *Contribuições à Geologia da Amazônia*, 3:153-168.

GALARZA, M.A. & MACAMBIRA, M.J.B. 2002b. Geocronologia e Evolução Crustal da Área do Depósito de Cu-Au Gameleira, Província Mineral de Carajás (Pará). Brasil. *Geologia USP*, 2:143-159. Série Científica.

GIBBS, A.G.; WIRTH, K.R.; HIRATA, W.K. & OLSZEWSKI, W.J. 1986. Age and composition of the Grão-Pará Group volcanics, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geociências*, 16:201-211.

HENDERSON, P. 1984. Rare Earth Element Geochemistry. 2.ed. *Developments in Geochemistry*, 2. Amsterdam: Elsevier, 510p.

HOLM, P.E. 1985. The geochemical fingerprints of different tectonomagmatic environments using hygromagma-tophile element abundances of tholeiitic basalts and basaltic andesites. *Chem. Geology*. 51:303-323.

IRVINE, T.N. & BARAGAR, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. Jour. Earth Sci.*, 8:523-548.

LE MAITRE, R.W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms*. Oxford: Blackwell, 193p.

LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H. & VIERO, A.C. 1995. O papel da alteração hidrotermal nas rochas da bacia Carajás. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi*, 7:125-145.

LINDENMAYER, Z.G.; PIMENTEL, M.M.; RONCHI, L.H.; ALTHOFF, F.J.; LAUX, J.H.; ARAÚJO, J.C.; FLECK, A.; BAECKER, C.A.; CARVALHO, D.B. & NOWATZKI, A.C. 2001. Geológica do depósito de Cu-Au de Gameleira, Serra dos Carajás, Pará. In: JOST, H.; BROD, J.A. & QUEIROZ, E.T. (eds.). *Caracterização de Depósitos Auríferos em Distritos Mineiros Brasileiros*. DNPM/ADIMB, p. 81-139.

MACHADO, N.; LINDENMAYER, Z.G.; KROGH, T.E.; LINDENMAYER, D. (s.d.). U-Pb geochronology of Archaean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precamb. Res.*, 49:329-354.

MESCHEDE, M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*, 1986. 56:207-218.

OLSZEWSKI, W.J.; WIRTH, K.R.; GIBBS, A.K.; GAUDETTE, H.E. 1989. The age, origin and tectonics of the Grão Pará Group and associated rocks, Serra dos Carajás, Brazil: Archean continental volcanism and rifting. *Precamb. Res.*, 42:229-254.

PIMENTEL, M.M.; LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H.; ARMSTRONG, R. & ARAÚJO, J.C. 2003. Geochronology and Nd isotope geochemistry of the Gameleira Cu-Au deposit, Serra dos Carajás, Brazil: 1,8-1,7 Ga hydrothermal alteration and mineralization. *Jour. South Amer. Earth Sci.*, 15:803-813.

SACHS, L.L.B. 1993. O magmatismo associado ao depósito mineral cupro-aurífero do Igarapé Bahia, Carajás, PA, Brasil. Campinas: UNICAMP , 142p. Tese de mestrado.

SOUZA, S.R.B.; MACAMBIRA, M.J.B. & SCHELLER, T. 1996. Novos dados geocronológicos para os granitos deformados do Rio Itacaiúnas (Serra dos Carajás, PA), implicações estratigráficas. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 5. Resumos expandidos. Belém: 380-382.

TAYLOR, S.R. & MACLENNAN, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its composition and evolution*. Oxford: Blackwell, 312p.

TEIXEIRA, J.B.G. & EGGLER, D.H. 1994. Petrology, Geochemistry, and Tectonic Setting of Archaean Basaltic and Dioritic Rocks from the N4 Iron Deposit, Serra dos Carajás, Pará, Brazil. *Acta Geol. Leopoldensia*, 17(40):71-114.

WINCHESTER, J.A. & FLOYD, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20:325-343.

WINTER, C.J. 1994. *Geology and base-metal mineralization associated with Archean iron-formation in the Pojuca Corpo Quatro deposit, Carajás, Brazil*. University of Southampton, 238p. PhD Thesis

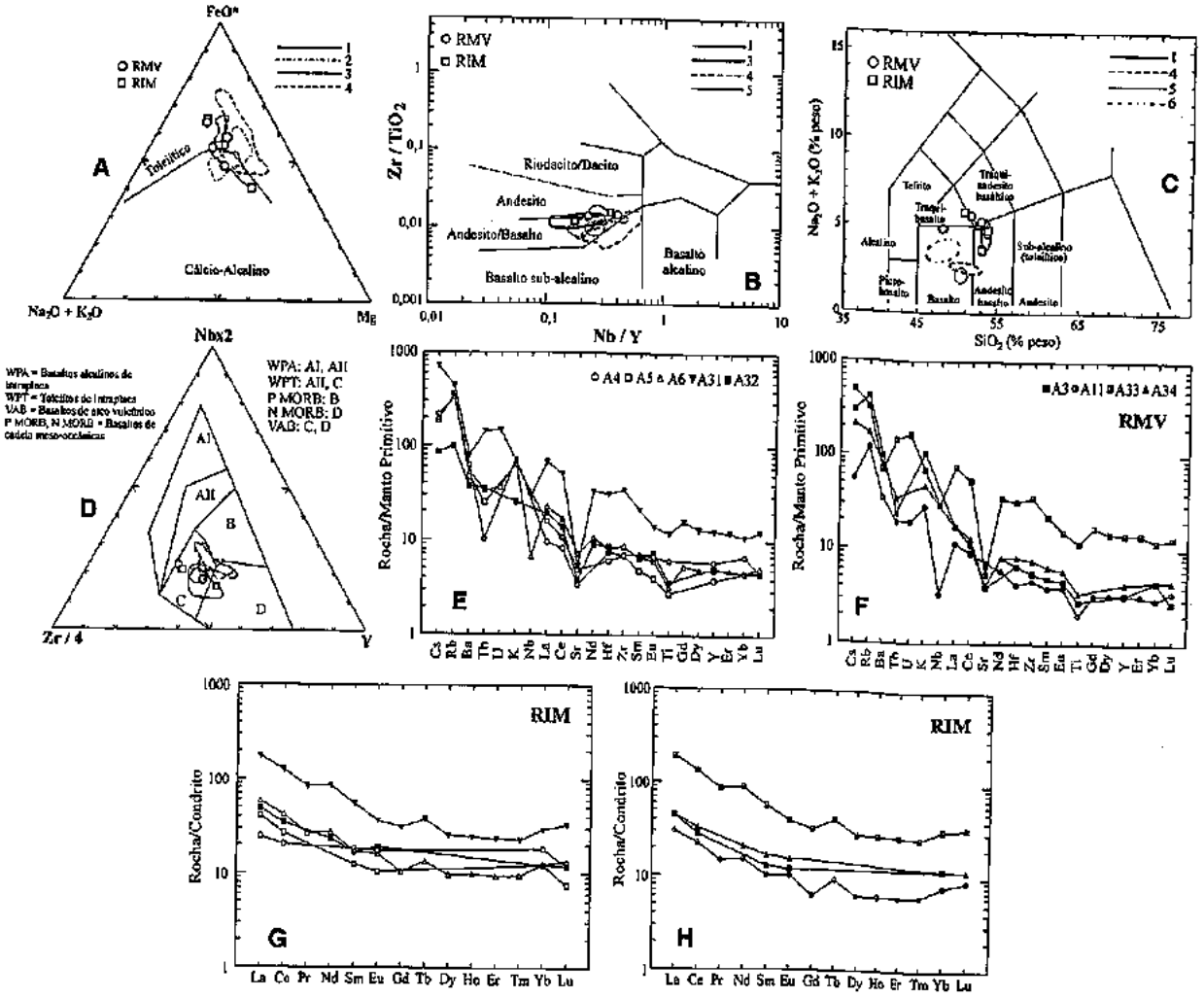


Figura 1. Diagramas para as RMV e RIM do depósito Gameleira. A) AFM (Irvine & Baragar, 1971), B) Zr/TiO vs. Nb/Y (Winchester & Floyd, 1977), C) TAS (Le Maitre, 1989), D) Nb-Zr-Y (Meschede, 1986), E e F) Multi-elementos normalizados para o manto primitivo[2](Taylor & MacLennan, 1985), G e H) Padrões de ETR normalizados para o condrito (Evensen et al., 1971). Campos de RMV e RIM dos grupos Grão Pará (1-Teixeira & Eggler, 1994 e 2-Gibbs *et al.*, 1986); Igarapé Pojuca (3-Winter, 1984); Igarapé Bahia (4-Sachs, 1993 e 5-Galarza & Macambira, 2002a); e Águas Claras (6-Barros *et al.*, 1994).

ISÓTOPOS DE Pb E ORIGEM DO OURO E ROCHAS DO TERRENO GRANITO-GREENSTONE DA SERRA DO INAJÁ, SE DO PARÁ

Rolando, A.P.; Macambira, M.J.B.; Krimsky, R. & Angelica, R.

Laboratório de Geología Isotópica (Pará-Iso/UFPA). rolando@ufpa.br; moamac@ufpa.br; krimsky@ufpa.br; angelica@ufpa.br

ABSTRACT

Native gold and crocoite particles from the West of Serra do Inajá (SE Pará) show the following lead isotope ratios: $^{207}Pb/^{204}Pb$= 14.38, $^{206}Pb/^{204}Pb$= 13.15 (native gold) and $^{207}Pb/^{204}Pb$= 14.43, $^{206}Pb/^{204}Pb$= 13.11 (crocoite). The model ages by Stacey & Kramer (1975) vary from 2.74 to 2.84 Ga for native gold, and the crocoite model age is 2.92 Ga. The analytical points of native gold and crocoite particles lie on Zartman & Doe (1981) diagram close to the lower crust curve and mantle curve, respectively. The feldspar samples from the Arco Verde Tonalite and from the Rio Maria Granodiorite are scattered between the mantle and lower crust curves, whereas the plagioclase samples of Serra do Inajá Group plot below the lower crust curve. The tectonic ambience, deduced from the lead isotope compositions of the native gold and crocoite, probably, has one source, which is common with source of mineralization host rocks.

INTRODUÇÃO

Os estudos de depósitos tipo *lode* arqueanos de regiões cratonizadas da Austrália e Canadá indicam que a mineralização do ouro é contemporânea à acresção continental que é seguida de um magmatismo granítico (McCuaig & Kerrich, 1998). Segundo estes autores, a fonte dos fluidos formadores dos depósitos poderia ser produto da desidratação da crosta oceânica e dos sedimentos marinhos. Isótopos de Pb de depósitos do oeste da Austrália refletem mistura de dois reservatórios: manto ou greenstone derivado do manto, e crosta mais antiga (McCuaig & Kerrich, 1998).

Já na Província Mineral de Carajás, isótopos de Pb em sulfeto e ouro são muito radiogênicos e possivelmente evoluíram de fluidos ricos em urânio e tório da crosta superior (Galarza, 2002). Na região da Serra do Inajá, as datações que apontam evidências para separar as unidades geológicas arqueanas e proterozóicas foram feitas utilizando os métodos Rb-Sr e Pb-Pb em rocha total e mineral (Barbosa & Lafon, 1996). Dados geocronológicos em zircão pelo método Pb-Pb por evaporação foram obtidos em unidades geológicas do Arqueano da região da Serra do Inajá (Rolando & Macambira, 2002; 2003). A composição isotópica de Nd obtida do Tonalito Arco Verde e rochas máficas do greenstone belt da Serra do Inajá mostram que estas rochas derivam de um manto empobrecido, enquanto o Granodiorito Rio Maria tem evidências de contaminação crustal (Rolando & Macambira, 2003). Neste trabalho, apresentam-se dados preliminares obtidos pelo método Pb-Pb em ouro, crocoita e feldspato, a fim de definir a idade da mineralização e discutir sua fonte para a região da serra do Inajá.

GEOLOGIA REGIONAL

O terreno granito-*greenstone* da região da Serra do Inajá é composto pela seqüência metavulcano-sedimentar do Grupo Serra do Inajá, pelo Tonalito Arco Verde, o Granodiorito Rio Maria e o Monzogranito Mata Surrão. O Grupo Serra do Inajá é composto pelas formações Quixadá (essencialmente metabasaltos) e Morada da Prata (filitos e abundantes formações ferríferas bandadas) (Neves & Vale, 1999). Dados preliminares obtidos pelo método U-Pb em zircão (amostra MP-24) atribuem à Formação Quixadá, a idade de 2988 ± 4 Ma (Rolando & Macambira, 2003).

O Tonalito Arco Verde é composto por tonalitos e granodioritos subordinados. As rochas são fortemente bandadas e foliadas, com freqüentes *enclaves* de metamáficas. Um período entre 2,94 e 2,99 Ga é atribuído à formação desta unidade (Rolando & Macambira, 2003). O Granodiorito Rio Maria está representado por granodioritos, com variação faciológica de monzogranito a tonalito. O Monzogranito Mata Surrão é composto por monzo a sienogranito, com granodiorito subordinado. As idades destes granitóides na região da Serra do Inajá variam entre 2,87 e 2,89 Ga (Rolando & Macambira, 2003).

DEPÓSITOS DE OURO NA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS

Embora se disponha de um bom acervo de informações para a Província Mineral de Carajás, não há consenso quanto à origem, às idades e aos eventuais agentes e épocas de remobilização das mineralizações de ouro e de outros metais. Para o depósito de Igarapé Bahia, é sugerida uma origem vulcano-exalativa, e análises de Pb-Pb em sulfetos bastante radiogênicos permitiram definir uma idade em 2,76 Ga (Galarza, 2002). No entanto, a configuração atual da mineralização do depósito Gameleira estaria associada a eventos ígneos paleoproterozóicos (Galarza, 2002; Pimentel *et al.*, 2003).

Na região de Rio Maria, no depósito aurífero de Babaçu (tipo *lode* arqueano) os fluidos são de moderada temperatura (200-400°C) e provavelmente de origem metamórfica (Huhn, 1992). Nesta mesma região, o depósito aurífero de Cumaru é hospedado em um plutón granodiorítico de 2,82 Ga e a mistura de fluidos metamórficos e magmáticos provocaram a deposição do ouro (Santos & Leonardos, 1995).

Apesar de escassas, as exposições dos garimpos de ouro na região da Serra do Inajá sugerem uma predominância de depósitos do

tipo *lode*, com veios de quartzo condicionados a estreitas zonas de cisalhamento (Neves & Vale, 1999). O Grupo Serra do Inajá possui um grande potencial para ouro e elementos associados em sua porção metassedimentar (Formação Morada da Prata), especialmente nas formiações ferríferas bandadas. Estudos descritivos de ouro e crocoita da região da Serra do Inajá foram realizados por Angélica *et al.* (1997).

RESULTADOS DOS DADOS ISOTÓPICOS DE PB E DISCUSSÃO

Feldspatos:

Um total de 11 amostras de feldspato potássico e plagioclásio foi analisado pelo método Pb-Pb nas rochas arqueanas da região da Serra do Inajá. As análises isotópicas foram realizadas em um espectrômetro de massa VG Isomass 54E com monocoletor do Laboratório Pará-Iso (UFPA). No diagrama $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ (Zartman & Doe, 1981; Figura 1), as amostras do Tonalito Arco Verde e do Granodiorito Rio Maria concentram-se entre as curvas do manto e a crosta inferior. No mesmo diagrama, as amostras do Grupo Serra do Inajá e o Monzogranito Mata Surrão ficam espalhadas, mas as primeiras se localizam abaixo da curva da crosta inferior e o segundo grupo de amostras perto da crosta superior, devendo representar pontos que se deslocaram de suas posições originais. Devido ao espalhamento dos pontos analíticos, não foi possível obter idades modelo coerentes para as unidades geológicas estudadas, mas os valores se situam entre 2,40 e 1,60 Ga, com exceção das amostras de metagabro do Grupo Serra do Inajá. Estas idades são menores que suas idades de cristalização situadas entre 2,99 e 2,87 Ga (Rolando & Macambira, 2003) e podem ser conseqüência do Pb radiogênico introduzido durante o metamorfismo, ou pelo decaimento de urânio de inclusões e minerais. As modificações das razões isotópicas iniciais de Pb nos minerais das rochas arqueanas analisadas não permitem fazer uma comparação com as dos minerais hidrotermais.

Ouro e crocoita:

Uma amostra pertencente a um veio de quartzo, com partículas de ouro e crocoita, foi coletada no garimpo do Machadinho, no extremo oeste da Serra do Inajá. Três partículas de ouro da mesma amostra foram analisadas pelo método isotópico Pb-Pb por evaporação-ionização direta, com auxílio de um espectrômetro de massa Finnigan MAT 262. Os resultados obtidos para as partículas de ouro fornecem razões isotópicas agrupadas em torno dos valores $^{208}Pb/^{204}Pb$= 32,90, $^{207}Pb/^{204}Pb$= 14,38, $^{206}Pb/^{204}Pb$= 13,15, enquanto para a crocoita as razões isotópicas foram de $^{208}Pb/^{204}Pb$= 33,00, $^{207}Pb/^{204}Pb$= 14,43, $^{206}Pb/^{204}Pb$= 13,11. As idades-modelo calculadas a partir do modelo de Stacey & Kramer (1975) variam de 2,74 a 2,84 Ga para as partículas de ouro e, para a crocoita, a idade obtida foi de 2,92 Ga. Em relação às curvas propostas por Zartman & Doe (1981), as amostras de ouro concentram-se próximas à da crosta inferior e a da crocoita se superpõe à curva do manto (Figura 1).

A composição isotópica do ouro e crocoita devem representar aquela do tempo de sua formação, devido à predominância dos teores de chumbo em relação aos de urânio e tório. Dessa forma, as idades-modelo calculadas para esses minerais estão bem próximas dos valores obtidos por outros métodos para as rochas do Grupo Serra do Inajá. Ademais, o ambiente tectônico, deduzido a partir da composição isotópica do Pb, parece coerente com o admitido para rochas da natureza das encaixantes das mineralizações, sugerindo uma fonte comum.

AGRADECIMENTOS

O trabalho de campo foi financiado peló Auxílio CNPq coordenado por J. M. Lafon. Os autores Rolando e Krimsky agradecem ao CNPq pelas bolsas de DCR (Desenvolvimento Científico Regional).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGÉLICA, R.; POLLMANN H., & DA COSTA, M.L. 1997. Krokoit-Vorkommen in goldführenden Quarzgängen des Redenção-Gebietes in Süd-Pará/ Brasielien. *Der Aufschluss*, 48, 361-366.

BARBOSA, A.A. & LAFON, J.M. 1996. Geocronologia Pb-Pb e Rb-Sr de Granitóides Arqueanos da região de Redenção – sul do Pará. *Rev. Bras. Geociênc.*, 26(4): 255-264.

GALARZA, M.T. 2002. Geocronología e geoquímica isotópica dos depósitos de Cu-Au Igarapé Bahia e Gameleira, Província Mineral de Carajás (PA) Brasil. Belém, Universidade Federal do Pará, p. 214. Tese de doutourado.

HUHN, S.R.B. 1992. Geologia, controle estrutural e gênese do depósito aurífero Babaçu região de Rio Maria, sul do Pará. Brasília, Universidade de Brasília, 168p. Tese de mestrado.

MCCUAIG, T.C. & KERRICH, R. 1998. P-T-t-deformation–fluid characteristics of lode gold deposits: evidence from alteration systematics. *Ore Geology Reviews*, 12, 381-453.

NEVES A.P. & VALE A.G. 1999. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Folha SC.22-X-A Redenção. Estado do Pará e Tocantins. Escala 1:250. 000. Brasília, CPRM.

PIMENTEL, M.M.; LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H.; ARMSTRONG, R. & ARAUJO, J.C. 2003. Geochronology and Nd isotope geochemistry of the Gameleira Cu-Au deposit, Serra dos Carajás, Brazil: 1.8-1.7 Ga hydrothermal alteration and mineralization. *J. South Am. Earth Sci.*, 15:803-813.

ROLANDO, A.P. & MACAMBIRA, M.J.B. 2002. Geocronologia dos granitóides arqueanos da região da Serra do Inajá: novas evidências sobre a formação da crosta continental no sudeste do cráton Amazônico, SSE Pará. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41:525.

ROLANDO, A.P. & MACAMBIRA, M.J.B. 2003. Archean Crust formation in Inajá range área, SSE of Amazonian Craton, Brazil, Basead on zircon ages and Nd isotopes. *Sympostium South American of Geology Isotopes*, 4. Salvador, Brazil (aceito).

SANTOS M.D. & LEONARDOS, O.H. 1995. Sistema de fluidos e modelo genético do depósito aurífero do Cumaru, SE do Estado do Pará. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi*. 237-262.

STACEY, J.S. & KRAMERS, J.D. 1975. Aproximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Letters*, 26:207-221.

ZARTMANN, R.E. & DOE, B.R. 1981. Plumbotectonics – The Model. *Tectonophysics*, 75: 135-162.

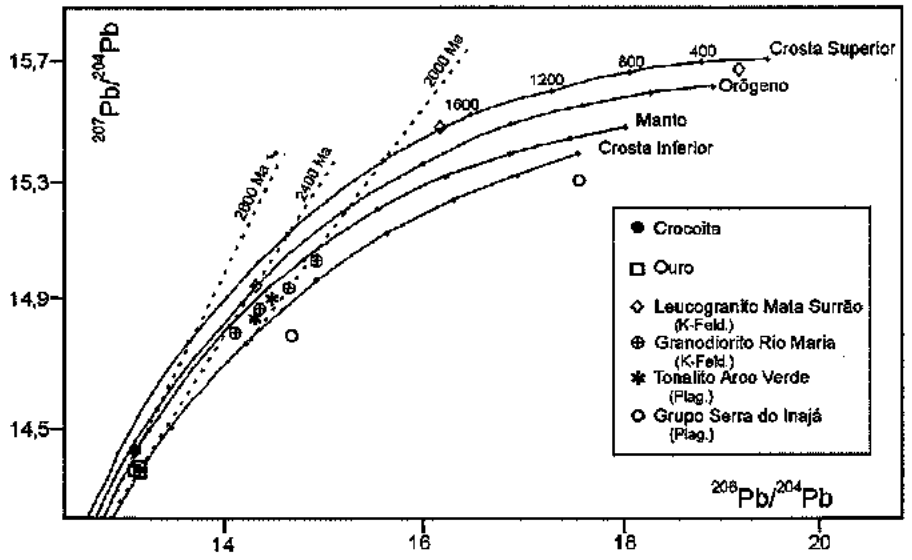


Figura 1. Diagrama $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs $^{206}Pb/^{204}Pb$ com curvas dos ambientes tectônicos propostos por Zartman & Doe (1981), mostrando as análises de minerais de rochas, ouro e crocoíta da região da serra do Inajá.

GEOCRONOLOGIA PB-PB EM MONOCRISTAIS DE ZIRCÃO E U-PB EM TITANITAS: EVOLUÇÃO TARDI-TRANSAMAZÔNICA DA REGIÃO DE OIAPOQUE (FRONTEIRA GUIANA FRANCESA – NORTE DO AMAPÁ)

Tavares, R.P.S.[1]; Lafon, J.M.[1]; Delor, C.[2]; Theveniaut, H.[2] & Krymsky, R.[1]

[1] Pará-Iso, Centro de Geociências (UFPA). robertapst@bol.com.br
[2] BRGM – Orléans, France.

ABSTRACT

Pb-Pb zircon and U-Pb titanite geochronology has been performed on two samples from the Oyapock river close to the city of Oiapoque. A dioritic orthogneiss (sample STG179a) yielded a zircon age of 2139 ± 1 Ma for crystallization and a titanite age of 2105 ± 27 Ma for a migmatization event. The emplacement of a felsic dyke (sample STG209) provided ages of 2078 ± 11Ma and 2079.2 ± 9.5 Ma on zircon and titanite, respectively. These results confirm the existence of a meso-Transamazonian TTG magmatism at the northern border between Amapá and French Guiana, as previously recognized in other sectors of the eastern Guyana Shield, and pointed out for a late Transamazonian melting event producing migmatization, granitic magmatism and dykes emplacement.

INTRODUÇÃO

A evolução geodinâmica da porção oriental do Escudo das Guianas está comprovadamente relacionada à orogênese Transamazônica, no período entre 2,25–1,95 Ga (Tassinari *et al.*, 2000; Delor *et al.*, 2001). Entretanto, a cronologia detalhada dos eventos magmáticos e tectonometamórficos ainda carece de informações geocronológicas mais precisas. Este trabalho consiste na aplicação dos métodos U-Pb em titanita e Pb-Pb em monocristais de zircão em rochas magmáticas da fronteira entre o estado do Amapá e a Guiana Francesa, ao longo do rio Oiapoque, visando um melhor entendimento da evolução tardi-Transamazônica desse setor.

CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

Estudos recentes mostraram que a história Transamazônica da porção sudeste do Escudo das Guianas (Guiana Francesa e Amapá) iniciou-se em torno de 2,25 Ga e as últimas manifestações magmáticas concentraram-se no período entre 2,09 e 2,08 Ga (Vanderhaege *et al.*, 1998; Lafon *et al.*, 1998,

2001; Tassinari *et al.*, 2000; Avelar *et al.*, 2001; Delor *et al.*, 2000, 2001). Esse modelo evolutivo envolve dois estágios, sendo o primeiro caracterizado pela formação de terrenos granito-greenstones em contexto de abertura oceânica, seguida de contexto de subducção, no período de 2,25 Ga até 2,12 Ga, e o segundo marcado por retrabalhamento crustal em contexto colisional, gerando migmatização e magmatismo por fusão crustal, no período entre 2,10 e 2,08 Ga.

Ao longo do rio Oiapoque, Nomade *et al.* (2002) investigaram a evolução tardi-transamazônica desse setor do Escudo das Guianas, através de métodos paleomagnéticos e geocronológicos Ar-Ar e determinaram uma velocidade de resfriamento da ordem de 3-5°C/Ma para o resfriamento regional no final da orogênese transamazônica, no período entre 2,05 Ga e 1,98 Ga. Por outro lado, no Amapá, um evento térmico de alto grau, tardi-Transamazônico, foi identificado em plútons charnoquíticos, no período de 2,06- 2,05 Ga (Lafon *et al.*, 2001; Avelar, 2002).

DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a elaboração do presente trabalho, foram realizadas análises Pb-Pb em zircão e U-Pb em titanita em duas amostras (STG179a; STG209), coletadas no leito do rio Oiapoque, a cerca de 10 km ao sul da cidade de Oiapoque. A amostra STG179a, coletada no *"Saut Cafesoca"*, é um gnaisse diorítico correspondente a uma porção preservada do protólito de um migmatito. No mesmo afloramento, outras porções do protólito, constituídas por gnaisses cinza de granulação fina, foram intensamente migmatizados e apresentam mobilisados félsicos como produtos de fusão. A amostra STG209 foi extraída de um filão granítico (fácies hipovulcânico), intrusivo em ortognaisses e migmatitos, com orientação E-W, espessura de dezenas de centímetros e extensão pluridecamétrica. Esse filão félsico, coletado no *"Ilet Alice"*, a alguns quilômetros ao sul do afloramento anterior, estaria relacionado à fase final transamazônica, em contexto de transição rúptil-dúctil.

GEOCRONOLOGIA PB-PB EM ZIRCÃO E U-PB EM TITANITA

Procedimento experimental

As análises geocronológicas foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica – Pará-Iso, do Centro de Geociências da UFPA. Os cristais de zircão foram analisados pelo método de evaporação de Pb (Kober, 1986, 1987). O procedimento analítico é descrito detalhadamente em Avelar (2002). As análises U-Pb em titanita foram efetuadas em frações multigrões (0,3 mg), segundo o procedimento descrito por Krymsky *et al.* (em preparação), utilizando um traçador misto ^{235}U-^{205}Pb. A separação dos elementos U e Pb foi feita com resina aniônica tipo BioRad 1x8 em meio HCl. As determinações isotópicas foram feitas com o espectrômetro de massa Finnigan MAT262 com multicoleção em modo estático.

Resultados analíticos

Cinco cristais de zircão da amostra STG 179a forneceram idades similares, definindo um valor médio de 2139 ± 1 Ma (2σ) (Figura 1). Para a amostra STG 209, sete cristais de zircão forneceram uma idade média de 2078 ± 11 Ma (2σ). Porém, dois dos cristais analisados forneceram uma idade um pouco mais velha de 2095 ± 5 Ma (2σ) (figura 2). Quatro frações de titanita provenientes do ortognaisse granodiorítico (STG 179a) forneceram uma idade U-Pb de 2105 ± 27 Ma (2σ) no diagrama Concórdia (Figura 3), enquanto que quatro frações de titanita provenientes da amostra STG 209 definiram uma idade de 2079,2 ± 9,5 Ma (2σ) no mesmo diagrama (Figura 4).

INTERPRETAÇÕES E CONCLUSÃO

A idade Pb-Pb em zircão de 2139 ± 1 Ma é interpretada como sendo da cristalização do gnaisse diorítico, indicando que a mesma pertence ao magmatismo meso-transamazônico em contexto de subducção (Vanderhaeghe *et al.*, 1998; Delor *et al.*, 2001). A idade U-Pb em titanita de 2105 ± 27 Ma, encontrada na mesma amostra, indica a idade da fase de migmatização que afetou a área, com temperaturas alcançando pelo menos 660°C (Frost et al. 2001). As idades de 2078 ± 11 Ma e 2079,2 ± 9,5 Ma obtidas, respectivamente, em zircões e titanitas do filão granítico hipovulcânico, são interpretadas como idade de cristalização e são compatíveis com o resfriamento rápido do mesmo. O valor de 2095 Ma encontrado em dois zircões desse filão poderia representar um componente de Pb herdado nesses cristais.

Os dados isotópicos obtidos confirmam a existência de um episódio de acresção crustal com magmatismo TTG meso-Transamazônico (2,18-2,12 Ga), já reconhecido em outras áreas da Guiana Francesa e do Amapá. Esse magmatismo TTG foi afetado por um episódio de fusão em torno de 2,1 Ga, produzindo fusão *in situ* (migmatito de Saut Cafesoca) e é responsável pela colocação de corpos graníticos e filões hipovulcânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVELAR, V.G. 2002. *Geocronologia Pb-Pb em zircão e Sm-Nd em rocha total da porção centro-norte do Estado do Amapá – Brasil: implicações para a evolução geodinâmica do setor oriental do Escudo das Guianas.* Belém, UFPA/CPGG , 213 p. Tese de doutorado.

AVELAR, V.G.; LAFON, J.M. & DELOR, C. 2001. Geocronologia Pb-Pb em zircão e Sm-Nd em rocha total da porção Centro-Norte do Amapá. Implicações para a evolução geodinâmica do Escudo das Guianas. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 7. Resumos expandidos. Belém. CD-ROM.

DELOR, C.; PARACO, M.T.; FRAGA, L.M.; LAFON, J.-M.; DE ROEVER, E.; ROSSI, PH. & VIDAL, M. 2000. Synthesis of the North Amazonian Precambrian Shield (SYNAPS) and trans-atlantic correlations: a geological framework for the analysis of Precambrian crustal growth. *International Geological Congress*, 31. Abstracts. Rio de Janeiro. CD-Rom

DELOR, C.; LAHONDERE, D.; EGAL, E. & MARTEAU, P. 2001. *Carte Géologique de la Guyane à 1/500000.* 2. ed. BRGM.

FROST, B.R.; CHAMBERLAIN, K.R. & SCHUMACHER, J.C. 2001. Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer. *Chem. Geology*, 172(1-2): 131-148.

KOBER, B. 1986. Whole-grain evaporation for 207Pb/206Pb-age-investigations on single zircons using a double-filament thermal ion source. Contrib. *Mineral. Petrology*, 93: 482-490.

KOBER, B. 1987. Single zircon evaporation combined with Pb+ emitter-bedding for 207Pb/206Pb-age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. Contrib. *Mineral. Petrology*, 96: 63-71.

KRYMSKY, R.; MACAMBIRA, M.J.B.; LAFON, J.M., ESTUMANO, G.S. (s.d.). Uranium – Lead Isotope dating method at the Pará-Iso Isotope geology laboratory, UFPA-Brasil. *Anais da Acad. Bras. Ciênc.*.

LAFON, J.M.; DELOR, C. & BARBOSA, O.S. 2001. Granulitos tardi-Transamazônicos (2,06 Ga) na região norte do Estado do Amapá: o charnoquito de Calçoene. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 7. Resumos expandidos. Belém. CD-ROM.

LAFON, J.M.; ROSSI, P.; DELOR, C.; AVELAR, V.G. & FARACO, M.T.L. 1998. Novas testemunhas de relíquias arqueanas na crosta continental paleoproterozóica da Província Maroni-Itacaiúnas (Sudeste do Escudo das Guianas). *Congresso Brasileiro de Geologia, 40*. Anais. Belo Horizonte, p.64.

NOMADE, S.; FÉRAUD, G.; CHEN, Y. & POUCLET, A. 2002. Thermal and tectonic evolution of the paleoproterozoic Transamazonian orogen as deduced from 40Ar/39Ar and AMS along the Oyapock river (French Guyana). *Precambrian Res.*, 114: 35-53.

TASSINARI, C.C.G.; BETTENCOURT, J.S.; GERALDES, M.C.; MACAMBIRA, M.J.B. & LAFON, J.M. 2000. The Amazonian Craton. in Tectonic Evolution of South America. *International Geological Congress*, 31st.

Vanderhaeghe, O.; Ledru, P.; Thiéblemont, D.; Egal, E.; Cocherie, A.; Tegyey, M. & Milési, J.P. 1998. Contrasting mechanism of crustal growth. Geodynamic evolution of the Paleoproterozoic granite-greenstone belts of French Guiana. *Precamb. Res.*, 92: 165-193.

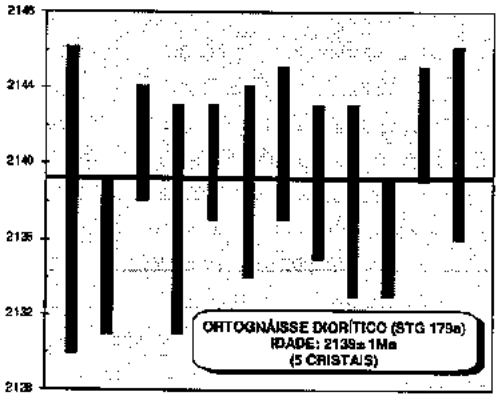


Figura 1. Diagrama das idades Pb-Pb em Zircão do Ortognáisse Diorítico (STG179a).

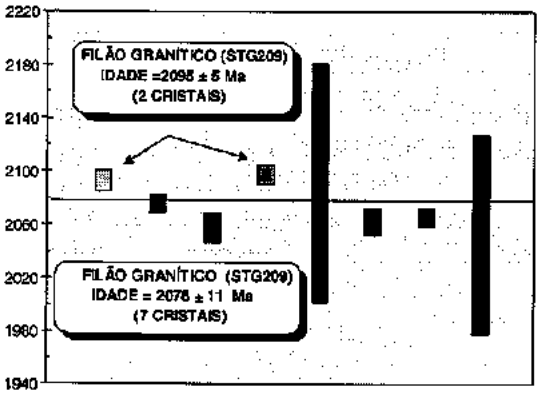


Figura 2. Diagrama das idades Pb-Pb em Zircão do Filão Granítico (STG209).

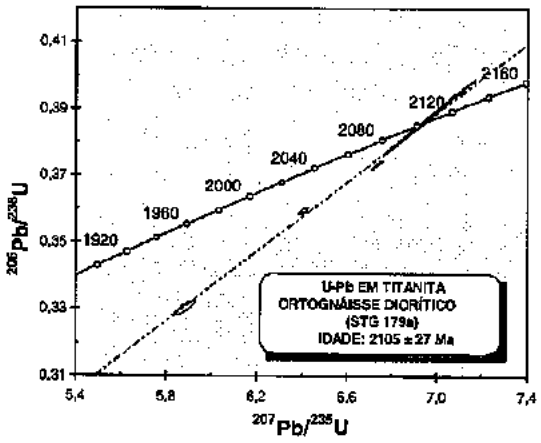


Figura 3. Diagrama Concórdia para as Titanitas do Ortognáisse Diorítico (STG179a).

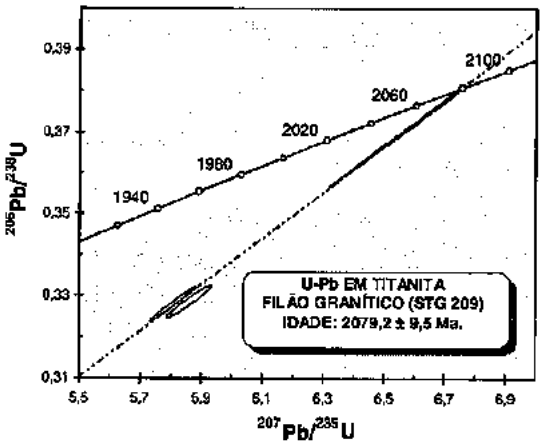


Figura 4. Diagrama Concórdia para as Titanitas do Filão Granítico (STG209).

OXYGEN ISOTOPE COMPOSITIONS OF SILICATE MINERALS ASSOCIATED WITH THE CARARA GOLD DEPOSIT, SE GUIANA SHIELD, BRAZIL

Klein, E.L.[1] & Harris, C.[2]

[1]CPRM/Geological Survey of Brazil, Belém, Brazil. eklein@amazon.com.br; [2]Université Jean Monnet, Saint Etienne, France

ABSTRACT

Carara is a structurally controlled gold-quartz deposit (~10 tons Au) occurring in a Paleoproterozoic metamorphic belt of the SE-Guiana shield, northern Brazil. Alteration mineralogy, composed of quartz, tourmaline and muscovite, and fluid inclusion evidence, show that both CO_2 and H_2O were present in the hydrothermal fluid. $\delta^{18}O$ values of quartz, tourmaline and muscovite are, respectively, +11.0 and +12.0, +8.5 and +10.1 and +9.3 per mil. Fluid inclusion and stable isotope data constrain the ore formation to about 300°C, precipitating from a high- to moderate, low salinity fluid, having $\delta^{18}O$ values between +3.8 and +4.9 per mil. All the characteristics are compatible with a metamorphic origin.

INTRODUCTION

The Carara gold deposit is located in the Ipitinga Auriferous District in northern Brazil (Figure 1), at the border of the Para and Amapa states. It consists of a Au-bearing quartz vein with reserves of about 10 tons Au, and shares similar geological characteristics with a series of other occurrences in the district (Klein & Rosa-Costa, 2003). A stable isotope study is being conduced, aiming to put constraints on the genesis of the Carara deposit. The oxygen isotope composition of hydrothermal silicate minerals is presented here and the implications of the results for temperature of ore formation and possible sources of fluids are discussed.

GEOLOGICAL SETTING AND DEPOSIT GEOLOGY

The SE-Guiana shield (Figure 1) experienced a protracted and complex orogenic evolution that spans from the Mesoarchean to the Paleoproterozoic (Rosa-Costa *et al.*, 2003; Ricci *et al.*, in press). Basement rocks consist of polymetamorphic high-grade gneisses and granulitic rocks of variable compositions and ages. The region of the Ipitinga Auriferous District is composed of large bodies of diorite to granodiorite (± granite), along with minor TTG gneisses and limited migmatites. The granitoids have zircon ages in the range 2140 – 2150 Ma and enclose an Archean nucleus dated at 2597 ± 4 (Rosa-Costa *et al.*, 2003). Metavolcano-sedimentary rocks are widespread. They constitute, along with associated granitoids, the hosts for gold-bearing quartz veins of the Ipitinga Auriferous District (Klein & Rosa-Costa, 2003). Sm-Nd model ages (T_{DM}) of mafic metavolcanic rocks (McReath & Faraco, 1997) indicate maximum ages around 2.26 Ga for these supracrustal sequences.

The gold mineralization at Carara is contained in a quartz vein and its enclosing hydrothermal halo. The vein is hosted in a brittle-ductile, high-angle, reverse shear zone that parallels the regional foliation (NW-SE) of the host rock. This is a muscovite- and tourmaline-bearing Paleoproterozoic quartzite belonging to the Ipitinga Group. The quartz vein is 0.2 to 3.0 m wide and can be traced by at least 400 m in length and 70 in depth. The thinner portions of the vein tend to show higher gold grades (high grade quartz – HGQ) than the thicker portions (low grade quartz – LGQ) The hydrothermal halo (alteration zone – AZ) is 10-50 cm wide and is composed of quartz and variable proportions of muscovite and tourmaline (Klein & Rosa-Costa, 2003).

Previous fluid inclusion studies have been undertaken in the HGQ, LGQ and AZ (Klein, 2002) and showed only one phase CO_2 inclusions with high to moderate densities. In only a single cluster of a AZ sample, a few two phase aquo-carbonic inclusions have been recorded. These inclusions show lower CO_2 density than the one phase inclusions, low salinity (5 wt % NaCl equiv.) and final homogenization between 264° e 294°C. Despite the nearly anhydrous character displayed by the fluid inclusions, H_2O was also present in the hydrothermal fluid, since muscovite and tourmaline crystallized. The virtual absence of H_2O in the inclusions can be explained by one, or a combination, of the following processes: two fluids acting separately; selective trapping of CO_2 from an aquo-carbonic fluid that underwent phase separation prior to trapping; post-formational modification of the inclusions by selective leaking of H_2O during deformation.

STABLE ISOTOPE STUDY

The stable isotope study has been carried out at the Laboratoire des Isotopes Stables of the Université Jean Monnet, Saint Etienne, France, using the fluorination (BrF_5) method of Clayton & Mayeda (1963) and laser fluorination method based on Sharp (1990). Isotope rations were measured using a Micromass Isoprime mass spectrometer. Oxygen isotope compositions were determined in quartz from the three zones described above (HGQ, LGQ, AZ), tourmaline from HGQ and AZ, and in muscovite from the HGQ. The analytical results are displayed in Table I, using the delta (per mil) notation, relative to the SMOW standard.

The quartz samples from both HGQ and LGQ showed nearly identical $\delta^{18}O$ values of +11.8 and +12.0 per mil, respectively, whereas the quartz from AZ is slightly lighter, with $\delta^{18}O$ of +11.0

ESCOLA ... DEGEO/DEMIN
BIBLIOTECA

per mil. The tourmaline showed quite distinct values in the HGQ and AZ, of +10.1 and +8.5 per mil, respectively. The muscovite, which is restricted to the HGQ, has a $\delta^{18}O$ value of +9.3 per mil.

Temperatures were calculated from the isotope data, using the quartz-tourmaline (Kotzer *et al.*, 1993; Zheng, 1993) and quartz-muscovite (Zheng, 1993) fractionation factors. Calculated temperatures are in the range 601°-682°C for the HGQ and LGQ, and 415°-481°C for the AZ.

The $\delta^{18}O$ values of the aqueous fluid in equilibrium with the quartz was calculated using the upper limit of the fluid inclusion homogenization temperatures (294°C) and different estimates for the quartz-water fractionation factors (Clayton *et al.*, 1972; Zheng, 1993). The results (Table I) are quite similar and are in the range +3.8 to +4.9 per mil.

DISCUSSION

The oxygen isotope compositions obtained in this study fall in the same range described elsewhere for deposits showing similar geological characteristics. Quartz shows an uniform composition along different zones of the deposit, whereas tourmaline shows variable values. This can reflect some isotopic disequilibrium. Mixing cannot be ruled out, given the contrasting compositions of fluids trapped in the fluid inclusions and forming the hydrous alteration assemblage. However, the interpretation is still equivocal.

The temperatures obtained by the oxygen isotope thermometry are unrealistically high (probably due to the lack of isotopic equilibrium), taking into account the greenschist conditions of the deposit formation and the fluid inclusion homogenization temperatures (264°-294°C). We understand that the fluid inclusion data better constrain the temperature of ore formation.

The composition of the aqueous fluid lies off the field of the primary magmatic waters and are compatible with the lower compositional limit of the metamorphic fluids (Taylor, 1974).

Geological characteristics, in addition to fluid inclusion and oxygen isotope data indicate that Carara belongs to the class of orogenic gold deposits.

REFERENCES

CLAYTON, R.N.; O'NEIL, J.R & MAYEDA, T.K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, B77: 3057-3067.

CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 43-52.

KLEIN, E.L. 2002. Estudo de inclusões fluidas em veio de quartzo do depósito aurífero do Carará, NW-Pará, Escudo das Guianas. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41, João Pessoa: 407-408.

KLEIN, E.L.; ROSA-COSTA, L.T. 2003. *Geology of quartz vein gold deposits of the Ipitinga Auriferous District, Southeastern Guyana Shield, northern Brazil. Géologie de la France.* In press.

KOTZER, T.G.; KYSER, T.K.; KING, R.W. & KERRICH, R. 1993. An empirical oxygen- and hydrogen-isotope geothermometer for quartz tourmaline and tourmaline-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3421-3426.

McREATH I., FARACO M.T.L. 1997. Sm/Nd and Rb/Sr systems in parts of the Vila Nova metamorphic suite, northern Brazil. *South-American Symposium on Isotope Geology*, 1. Actas. Campos do Jordão: 194-196.

RICCI, P.S.F; ROSA-COSTA, L.T.; CARVALHO, J.M.A.; KLEIN, E.L.; VASQUEZ, M.L.; MACAMBIRA, E.M.B.; VALE, A.G. & ARAÚJO, O.J.B. *Geologia e recursos minerais do Projeto RENCA – Fase 1.* Belém, CPRM. In press.

ROSA-COSTA, L.T.; RICCI, P.S.F.; LAFON, J.M.; VASQUEZ, M.L.; CARVALHO, J.M.A.; KLEIN, E.L.M & MACAMBIRA E.M.B. 2003. Geology and geochronology of Archean and Paleoproterozoic domains of the southeastern Amapá and northwestern Pará, Brazil – southeastern Guyana shield. *Géologie de la France.* In press.

SHARP, Z.D. 1990. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54,1353–1357.

TAYLOR, H.P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, 69: 853-883.

ZHENG, Y.F. 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth Plane. Sci. Letters*, 120: 247-263.

Table 1. oxygen isotope compositions of hydrothermal silicates from the Carara gold deposit, and calculated compositions of the hydrothermal fluid.

zone	sample	mineral	d18O per mil mineral (SMOW) measured	d18O per mil fluid (SMOW) calculated*
HGQ	80A	quartz	11.8	4.6-4.7
		tourmaline	10.1	
		muscovite	9.3	
LGQ	80C	quartz	12.0	4.8-4.9
AZ	80B	quartz	11.0	3.8-3.9
		tourmaline	8.5	

*According to Zheng (1993) and Clayton *et al.* (1972), assuming T=294°C, based on fluid inclusion data.

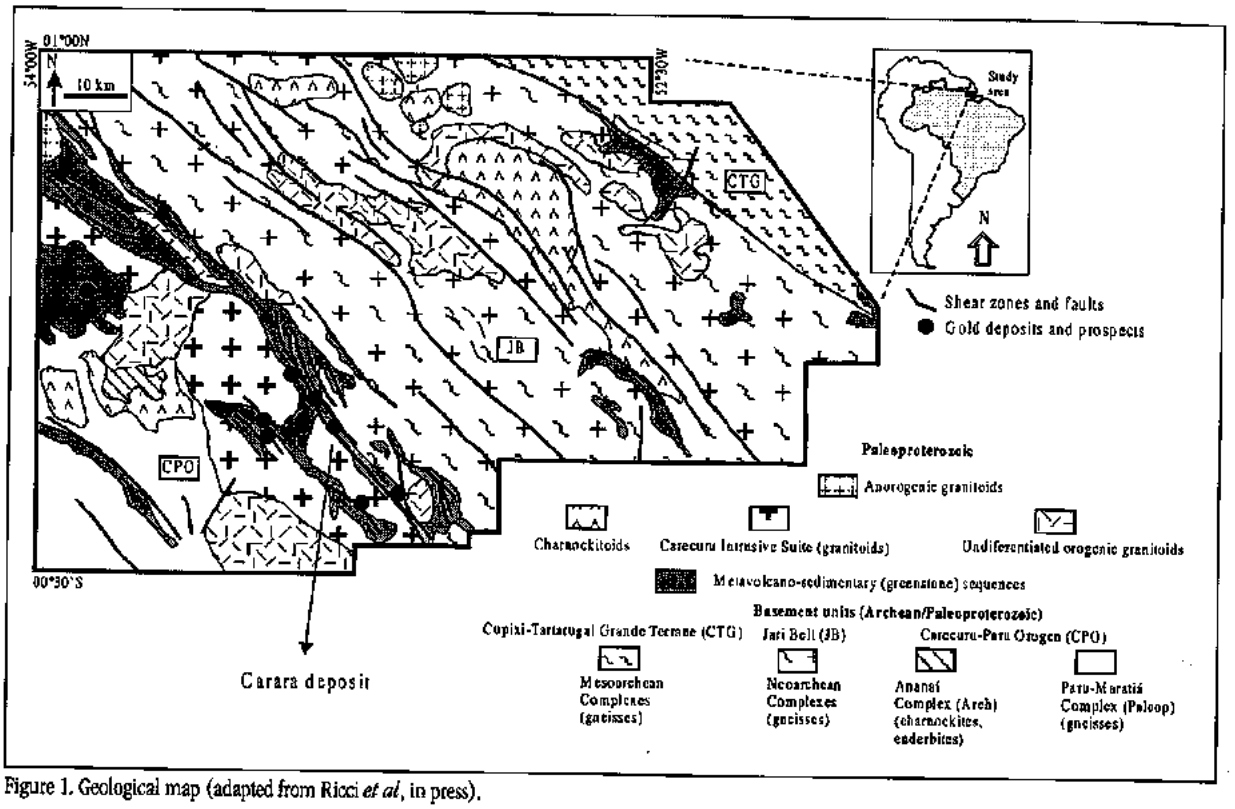


Figure 1. Geological map (adapted from Ricci *et al*, in press).

CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DO AMBIENTE DEPOSICIONAL DAS BIFS DA FORMAÇÃO CARAJÁS, ESTADO DO PARÁ

Macambira, J.B.[1]; Schrank, A.[2]

[1]Depto. Geologia, Centro de Geociências (UFPA). joel@ufpa.br; [2] Instituto de Geociências (UNICAMP)

ABSTRACT

The unmetamorphosed archean BIFs (220m thick) of the Carajás formation (Grão Pará group) are richer in Fe and some trace elements (REE, Pb, Zn and Cr) at the base than at the top of the package. Besides, the Eu anomaly and $(La/Nb)_N$ are more accentuate in the base. The behavior of major, trace and REE along the stratigraphic pile shows decreasing hydrothermal influence from base to top in the BIFs' origin. Ga (21ppm), Bi (6ppm) and Pb (18ppm) are twice and Sb (7ppm) seven times higher than the BIFs' world average

INTRODUÇÃO

O estudo geoquímico das BIFs (banded iron formations) é importante, entre outros motivos, para caracterizar a sua composição em termos de elementos maiores, traços e terras raras (ETR), esclarecer os controles físico-químicos da deposição e a fonte do Fe e Si. As BIFs da Formação Carajás são extremamente adequadas para esses estudos pois, ao contrário da maioria dos depósitos do mundo, não foram afetadas por metamorfismo regional além de terem posição estratigráfica inequívoca dentro do Grupo Grão Pará/ (DOCEGEO, 1988). Diversos autores trataram essa questão. (Meirelles, 1986; Lindenmayer &Laux, 1995, 2001; Klein & Ladeira, 2002; Macambira & Schrank, 2002)

Neste trabalho foram selecionadas amostras com controle estratigráfico, principalmente na região da mina de Fe N4E, para verificar o comportamento dos elementos maiores, traços e ETR ao longo do empilhamento da Formação Carajás.

GEOLOGIA

O Grupo Grão-Pará é uma seqüência vulcano-sedimentar arqueana não metamorfisada, composta na base pela Formação Parauapebas (basaltos com níveis de riolitos subordinados). Em seguida ocorrem as BIFs da Formação Carajás e, sobre estas ocorre a Formação Igarapé Cigarra (basaltos com lentes de BIFs, cherts, siltitos e arenitos), sobreposta pelos siltitos carbonáticos da jazida de manganês do Azul (Formação Igarapé Boa Sorte) (Macambira *et al.*, 1990).

Arenitos fluviais com níveis de conglomerados e siltitos que recobrem o Grupo Grão-Pará foram denominados de Grupo Rio Fresco (DOCEGEO, 1988), Formação Igarapé Azul (Macambira *et al.*, 1990) ou Formação Gorotire (Nogueira *et al.*, 1995). Granitos anorogênicos (tipo Serra dos Carajás) com 1.880 Ma (Machado *et al.*, 1991) e rochas máficas cortam os litotipos da região.

As BIFs de fácies óxido da Formação Carajás são jaspilitos com cerca de 220 m de espessura, na área da Mina N4E, com bandamento centimétrico persistente lateralmente, constituído por bandas de hematita/magnetita que se alternam com bandas de jaspe vermelho e/ou chert branco. Observam-se, ao microscópio, lentes e níveis de uma banda na outra. Estruturas sedimentares preservadas e o baixo grau de recristalização do jaspe (presença de quartzo micro- a criptocristalino) mostram que essas rochas não sofreram metamorfismo regional. Foi estabelecido um intervalo de 2740 a 2750 Ma para a sedimentação do jaspilito. (Trendall *et al.*, 1998).

GEOQUÍMICA

Foi evidenciado leve enriquecimento de Si (40,36%) da base (18 amostras) para o topo (44,52%) (6 amostras), acompanhado pelo CaO e MgO e o inverso para o Fe (acompanhado pelo Na_2O), que varia de 57,15% na base para 53,39% no topo. Esse comportamento é mostrado também pelo coeficiente de correlação negativa (-0,99) entre Fe e Si. O FeO e a PF (perda ao fogo) não mostraram variações importantes. A alta pureza (Fe+Si>97%) e as pequenas variações entre topo e base indicam que o ambiente deposicional praticamente não variou em termos de elementos maiores. Em particular, os teores de Ga (21ppm), Bi (6ppm) e Pb (18ppm) são duas vezes (e o Sb (7ppm) sete vezes) maiores que a média mundial.

Amostras selecionadas (13) com controle do empilhamento estratigráfico (Figura 1) mostraram que Fe e Si são nitidamente antitéticos e exibem maior variação de teores na parte inferior (da base até a amostra JW-5-A) do que na metade superior (da amostra MR-4-A ao topo) da seção. O Al tem padrão semelhante ao do Fe, enquanto Mg e Ca se assemelham ao Si. O Mn e o K têm comportamento errático, algo semelhante ao Si, pelo menos na porção basal. A menor variação de teores na porção superior indicaria maior homogeneidade geoquímica do ambiente e do processo deposicional comparado com a porção inferior, onde (e quando) teria havido maior irregularidade na disponibilidade dos elementos maiores.

Considerando-se que os elementos-traço tendem a concentrar na banda ferrífera, procurou-se verificar se acompanhavam o enriquecimento em ferro para a base do pacote, observando o seu comportamento nas amostras dos gráficos da figura 1. Sete elementos (Ba, Ga, Ni, Sc, Co, Bi e Sb) não apresentaram diferenças suficientes (> 2 ppm) entre topo e base para caracterizar qualquer tendência. O Zr e o Cu apresentaram teor muito elevado em uma amostra cada (143 ppm e 166 ppm, respectivamente), distorcendo a média e impedindo comparações. O Pb, Zn e Cr, com teores médios um pouco mais elevados na base, tendem a acompanhar o Fe.

Em função da tendência observada, dos ETR concentrarem nas bandas ferríferas, e para evitar a influência do enriquecimento em Fe para a base, foram selecionadas 10 amostras, com teores de Fe_2O_3T entre 50 e 60% para verificar o comportamento desses elementos no perfil.

O grau de enriquecimento $(La/Yb)_N$ revelou, para a base uma variação de 0,85-1,93 (com média 1,52) e um decréscimo para o topo, que apresentou variação de 0,45-0,85 e média de 0,66 que indicaria (Derry & Jacobsen, 1990) maior distância da fonte hidrotermal para o topo. Os valores da anomalia de Eu mostraram um decréscimo da base (3,54) para o topo (3,18). Todas as amostras apresentaram anomalia positiva de Eu (Eu/Eu* > 1) que indicaria origem hidrotermal (Davy, 1983; Kato *et al.*, 1998). A diminuição da anomalia para o topo indicaria diminuição da influência hidrotermal. As amostras da base são mais ricas em ETRL do que as do topo, ocorrendo o inverso com os ETRP. A figura 2 mostra as anomalias de Eu na base e no topo e o padrão de enriquecimento de ETRP para o topo. O teor total de ETR diminui da base (6,66 ppm) para o topo (3,89 ppm), indicando diminuição da influência da fonte hidrotermal, o que é compatível com a diminuição concomitante de Fe e do grau de enriquecimento ETRL/ETRP para o topo.

CONCLUSÕES

O comportamento, ao longo do empilhamento estratigráfico, dos elementos maiores, traços e ETR mostrou que o pacote não é geoquimicamente homogêneo. Há maior variabilidade dos teores dos elementos maiores na porção inferior, acompanhada por maior teor de alguns elementos-traço (Pb, Zn e Cr) e de Σ ETR, maior anomalia de Eu* e maior razão $(La/Yb)_N$. Essas feições sugerem um ambiente de fluxos hidrotermais irregulares, talvez por diferenças de volume e temperatura no início da deposição do jaspilito. Por outro lado, na porção superior o ambiente estaria mais estabilizado, com fluxos e temperaturas mais constantes, resultando em menor variabilidade nos teores dos elementos, maior diluição das soluções hidrotermais com diminuição da sua assinatura geoquímica (registrada pela

diminuição da anomalia de Eu*), maior enriquecimento em ETRP e pela diminuição nos teores de Pb, Zn e Cr e de $\sum$ETR da base para o topo do pacote.

Tal comportamento é semelhante ao descrito em sedimentos metalíferos da Cadeia Leste do Pacífico (Derry & Jacobsen, 1990), onde há um claro padrão de diminuição dos ETRL com o aumento da distância entre o sítio de deposição e a cadeia, de $(La/Yb)_N$ de 0,95 (próximo das fontes hidrotermais) para 0,55 (a 1.100 km de distância).

No caso de Carajás este comportamento estaria registrado no empilhamento estratigráfico, sendo a porção basal (com $(La/Yb)_N$=1,52) mais influenciada pelo volume de soluções provindas de fontes hidrotermais relativamente próximas. Já a porção do topo (com $(La/Yb)_N$=0,66) teria sido progressivamente menos afetada, talvez pela diminuição do volume de soluções hidrotermais, possivelmente porque as fontes ativas ficaram mais distantes.

O comportamento dos teores de elementos maiores, traços e ETR, da anomalia de Eu* e do grau de enriquecimento $(La/Yb)_N$ ao longo do empilhamento estratigráfico apontam para uma origem das BIFs da Formação Carajás a partir de soluções hidrotermais, com influência gradualmente menor para o topo do pacote, no fornecimento de elementos para os jaspilitos.

REFERÊNCIAS

DOCEGEO. 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 35. Belém, SBG:10-54.

MEIRELLES, M.R.1986. Geoquímica e Petrologia dos jaspilitos e rochas vulcânicas associadas, Grupo Grão Pará, Serra dos Carajás-PA. Brasília, UnB/ Inst. de Geociências, 150 p. Tese de mestrado.

LINDENMAYER, Z.G. & LAUX, J.H. 1995. Considerações sobre a geoquímica dos elementos terras raras e a origem do ferro das formações ferríferas da Região de Carajás. *Congresso Brasileiro de Geoquímica, 5; Congresso de Geoquímica Países de Língua Portuguesa, 3.* Niterói/RJ, CD-Rom.

LINDENMAYER, Z.G. & LAUX, J.B.G.T. 2001. Considerações sobre a origem das formações ferríferas da Formação Carajás, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geociências,* 31:21-28

C. KLEIN, E. LADEIRA. Petrography and geochemistry of the least altered banded iron-formation of the archean Carajás formation, northern Brazil. Econ. Geol. 2002. 97:643-651.

MACAMBIRA, J.B. & SCHRANK, A. Quínio-estratigrafia e evolução dos jaspilitos da Formação Carajás (Pa). *Rev. Bras. Geociências.* No prelo.

MACAMBIRA, J. B.; RAMOS, J. F. F.; ASSIS, J. F. P. & FIGUEIRAS, A. J. M. 1990. *Projeto Serra Norte e Projeto Pojuca.* Relatório Final. Seplan/DOCEGEO/ UFPA; DNPM/DOCEGEO/UFPA, 150p. Inédito.

NOGUEIRA, A.C.R.; TRUCKENBRODT, W.; PINHEIRO, R.V.L. 1995. Formação Águas Claras, Pré-Cambriano da Serra dos Carajás: Redescrição e Redefinição Litoestratigráfica. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi.*, 7:177-197.

MACHADO, N.; LINDENMAYER, Z.G.; KROGH, T.E. & LINDENMAYER, D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon Shield, Brazil. *Precambrian Rese.*, 49:329-354.

TRENDALL, A.F.; BASEI, M.A.S.; DELAETER, J.R. & NELSON, D.R. 1998. SHRIMP zircon U-P constraints on the age of the Carajás formation, Grão Pará group, Amazon Craton. *J. South Am. Earth Sci.*, 11:265-277.

DERRY, L.A.; JACOBSEN, S.B. 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 54:2965-2977.

DAVY, R. 1983. A contribution on the chemical composition of Precambrian Iron-Formations. In Trendall, A.F. & Morris, R.C. (eds.). *Iron Formation Facts and Problems.* Elsevier. 325-343.

KATO, Y.; OHTA, I.; TSUNEMATSU, T.; WATANABE, Y.; ISOZAKI, Y.; MARUYAMA, S.; IMAI, N. 1998. Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations: Implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 62: 3475-3498.

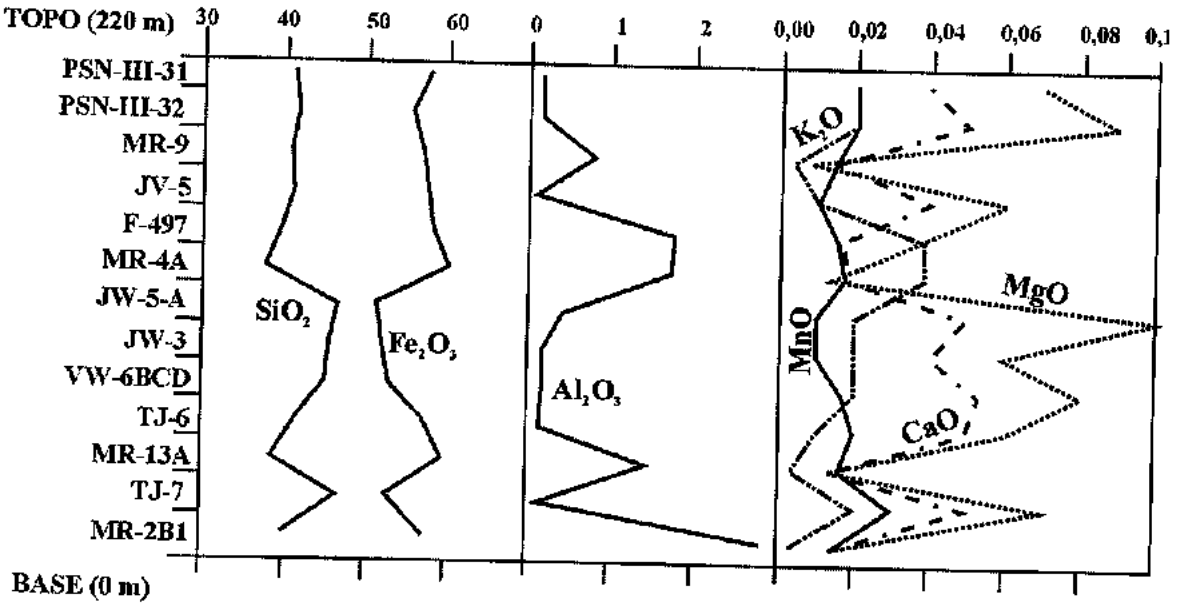


Figura 1. Comportamento dos teores dos elementos maiores (%) do jaspilito da Formação Carajás.

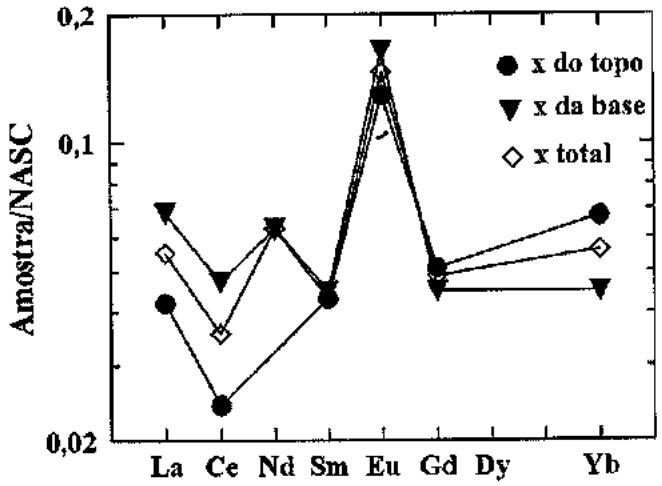


Figura 2. Distribuição dos ETR com as médias de 5 amostras do topo e 5 da base da Formação Carajás (jazidas N4 e N1), juntamente com a média total (10 amostras), para comparação. x =média.

GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO FERRÍFERA BANDADA E DAS PIROCLÁSTICAS DE SÃO MARTIM – SE DO PARÁ

Bender. K.M.[1]; Althoff, F.J.[1]; Lindenmayer, Z.G.[1]; Osborne, G.A.[2]

[1]PPG/Geologia (Unisinos) bender@euler.unisinos.br; [2]WMC Resources Ltd. grant.osborne@wmc.com

ABSTRACT

In this study is presented the geochemistry of Archean banded iron formation and intercalated pyroclastic rocks from São Martim. Samples analysed are from drilling executed by WMCM.

INTRODUÇÃO

Sondagens realizadas pela WMC na região de São Martim, cerca de 63 km a oeste da cidade de Conceição do Araguaia, após atravessarem um pacote com 600m de espessura de metassedimentos relacionados à Faixa Araguaia, atingiram uma seqüência arqueana composta por formação ferrífera bandada e rochas piroclásticas intercaladas. Este estudo apresenta a geoquímica destas rochas arqueanas, associadas ao Cráton Amazônico.

PETROGRAFIA

A formação ferrífera tem aspecto bandado bem pronunciado e é composta por camadas tabulares a levemente lenticulares, com espessuras milimétricas, podendo chegar até a 1,5 cm, ricas em sílica (jaspe ou chert) de coloração branca a vermelho claro, alternadas com bandas ricas em ferro (hematita/magnetita) de coloração cinza escuro, normalmente bastante dobradas. Os contatos entre estas bandas são nítidos. Seus principais constituintes são hematita, magnetita, quartzo e chert. As rochas piroclásticas félsicas intercaladas, são de cor cinza claro. Estas rochas são maciças compostas por matriz e cristais matriz-suportados. A matriz é muito fina, constituída de quartzo, muscovita e feldspato. Os cristais são de quartzo e feldspato, algumas vezes com texturas microgranofíricas. Estes cristais marcam variação na granulometria, decrescente da base para o topo das intercalações. Como minerais acessórios encontram-se biotita disseminada, pequenos cristais de zircão, algumas vezes quebrados, e cristais de apatita sempre associados à clorita, também disseminada.

GEOQUÍMICA

Foram feitas análises de rocha total, para 56 elementos, incluindo os ETR, em 8 amostras da piroclástica e em 6 da formação ferrífera bandada. As amostras, selecionadas ao longo

de 100 m de sondagem, foram analisadas por ICP-MS (FeO por titulação) no *Activation Laboratories Ltd.* – Canadá.

A formação ferrífera apresenta uma grande variação nos teores de SiO_2 (17,36 - 60,94%), Fe_2O_3 (36,32 - 71,76%) e FeO (0,8 - 4,44%). A soma de SiO_2 + FeO_T varia de 86,08 a 94,72% indicando que não é composta exclusivamente por sílica e óxidos de ferro (Tabela 1). A razão Fe_2O_3/FeO vai de 16,16 a 49,68 devido à grande variação na quantidade de hematita e magnetita nas amostras. Os ETR, apesar dos seus baixos teores, apresentam um expressivo fracionamento dos ETRP (La/Sm_N=1,84-5,54 e Gd/Yb_N=1,22-2,76 – Figura 1), com razão $(La/Yb)_N$ média de 10,83. Uma anomalia positiva de Eu é bem marcada, com Eu/Eu*=1,20-1,65.

As piroclásticas apresentam grande variação nos conteúdos de SiO_2 que vão de 50,23 a 75,08%, refletindo a variação na quantidade de cristais de quartzo e matriz. Além do SiO_2, o FeO, Fe_2O_3, Al_2O_3 e K_2O apresentam teores elevados nestas rochas (Tabela 1). O Al_2O_3 varia entre 9,16 e 19,8%, Fe_2O_3 entre 4,06 e 18,25%, FeO entre 1,06 e 4,66% e K_2O entre 2,73 e 7,16%. Os conteúdos destes óxidos são coerentes com a assembléia mineral encontrada. A razão Fe_2O_3/FeO varia entre 1,02 e 18,62 de acordo com a quantidade de magnetita ou hematita presentes em cada amostra. O fracionamento dos ETR é pronunciado, com valores para a razão $(La/Yb)_N$ de 15,82 a 30,70 (Figura 2). Os ETRL têm valor médio para La_N/Sm_N de 6,06, mostrando um fracionamento maior em relação aos ETRP (valor médio para Gd_N/Yb_N de 2,34). A anomalia de Eu é pouco marcada nestas rochas, com valores de Eu/Eu* variando entre 0,70 e 1,08.

DISCUSSÃO

As características químicas da formação ferrífera bandada de São Martim (ffbSM) permitem correlacioná-la às formações ferríferas de fácies óxido (James, 1954). Em relação a estas, a ffbSM mostra-se enriquecida principalmente em Al_2O_3 e K_2O. Apresenta contraste acentuado entre os teores de K_2O (alto) e Na_2O (baixo). Em relação à formação ferrífera da Fm. Carajás, a ffbSM apresenta teores maiores de Al_2O_3 e K_2O, e menores de MgO em algumas amostras. De maneira geral, a formação ferrífera da Fm Carajás é composta por SiO_2 + Fe_2O_3t (91 a 99,7%). Por isso, os teores dos elementos traço também são mais altos na ffbSM (Figura 3). Apenas Nb e Cr são mais importantes na formação ferrífera da Fm Carajás. Os valores de ETR também apresentam diferenças marcantes (Lindenmayer *et al.*, 2001).

As rochas piroclásticas podem ser classificadas como riodacitos/dacitos (Figura 4), sem variações ao longo da pilha estratigráfica, indicando que o vulcanismo não foi bimodal. Sua intercalação com a formação ferrífera reflete a existência de atividade vulcânica (e hidrotermal?) episódica e continuada próxima do sítio de deposição da formação ferrífera, durante o período de deposição.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LINDENMAYER, Z.G.; LAUX, J.H.; TEIXEIRA, J.B.G. 2001. Considerações sobre a origem das formações ferríferas da Formação Carajás, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geociências*, 31(1): 21-28.

Tabela 1. Médias das análises químicas da formação ferrífera e da piroclástica.

	FFB n=6	PIR n=8		FFB n=6	PIR n=8
SiO_2 (%)	40,9	60,58	V(ppm)	8,20	36,88
Al_2O_3	2,23	15,52	Cr	27,20	82,63
Fe_2O_3	52,75	11,80	Co	5,00	7,88
FeO	1,70	2,55	Ni	al.	194,75
MnO	0,05	0,04	Cu	33,00	27,00
MgO	0,06	0,53	Rb	42,17	333,25
CaO	0,11	0,05	Sr	13,50	35,50
Na_2O	0,02	0,06	Y	6,32	9,68
K_2O	0,67	5,42	Zr	137,33	169,88
TiO_2	0,06	0,42	Nb	1,27	5,74
P_2O_5	0,09	0,05	Ba	106,33	859,00
LOI	1,21	3,02	Hf	1,50	4,46
Total	99,85	100,01	Th	1,07	6,42
Fe_2O_3/FeO	39,65	7,33	U	3,45	1,71

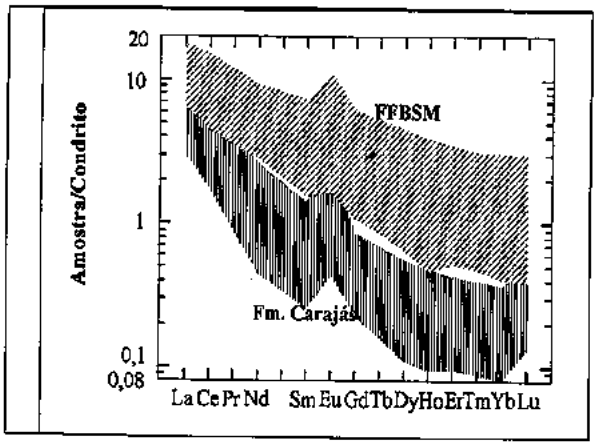


Figura 1. Campos dos espectros de ETR da ffBSM e form. ferrífera da Fm Carajás

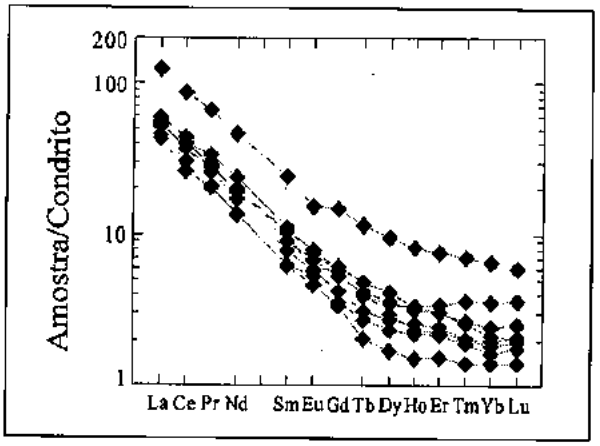
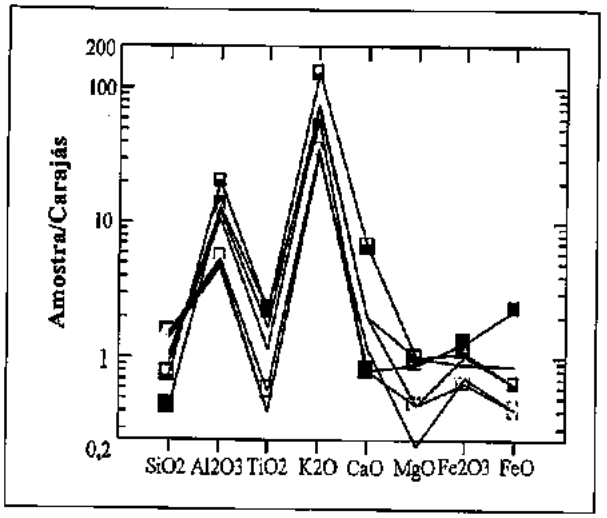


Figura 2. Diagrama de ETR da rocha piroclástica.



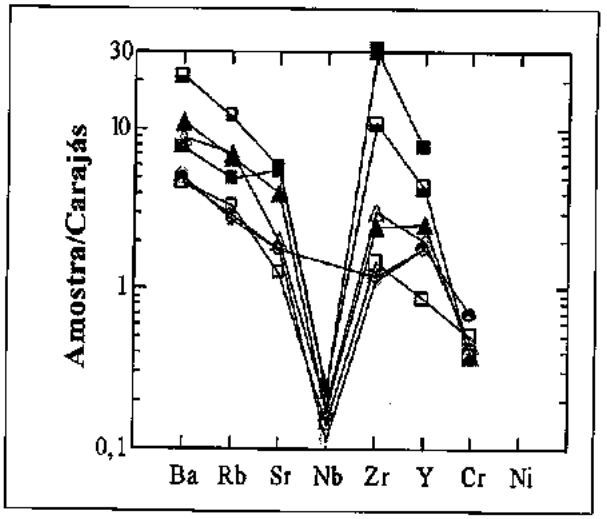


Figura 3. Diagramas com elementos maiores e em traço da ffbSM normalizados pela média das análises da formação ferrífera da Fm Carajás.

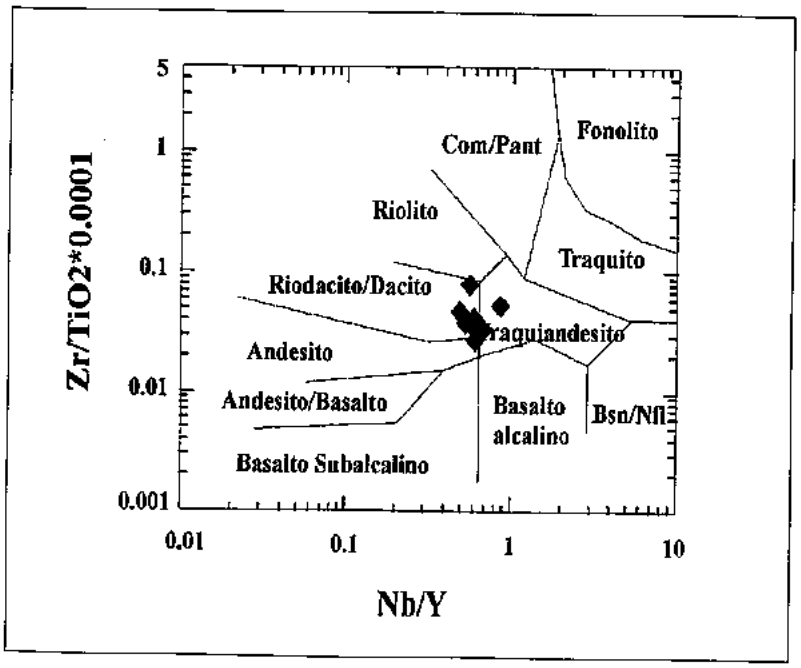


Figura 4. Diagrama composicional Nb/Y X Zr/TiO2 para a rocha piroclástica.

A-TYPE GNEISSES AND FOLIATED GRANITES OF THE CENTRAL GUYANA BELT, NORTH AMAZONIAN CRATON: GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC CHARACTERIZATION AND TECTONIC SIGNIFICANCE

Fraga, L.M.[1]; Dall'Agnol, R.[2]; Macambira, M.J.B.[2] & Costa, J.B.S.[2]

[1]CPRM - Serviço Geológico do Brasil; [2] Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA)

ABSTRACT

The 1.94 Ga Igarapé Branco Gneiss (IBG) and Igarapé Miracelha Gneiss (IMG) crop out along the Central Guyana Belt in Roraima. The IBG and IMG exhibit compositional features of A-type granites and were generated by partial melting of juvenile Transamazonian crustal material.

INTRODUCTION

A Paleoproterozoic bimodal association of A- and C-type foliated granitoids and gneisses and foliated norites and gabbronorites has recently been characterized by Fraga (2002) along the Central Guyana Belt (CGB), in the Roraima State. This Paleoproterozoic association forms the basement to the Mucajaí Anorthosite–Mangerite–Rapakivi Granite - AMG Complex of Mesoproterozoic age (Fraga, 2002).

The A- and C- type rocks were syn-kinematicaly emplaced around 1.94Ga (Pb-Pb evaporation zircon ages, Fraga, 2002) and record high temperature deformational fabrics (Fraga, 2002, Fraga & Costa, 2003).

This abstract summarises geochemical and isotopic data on the Paleoproterozoic A- type gneisses and discusses its possible tectonic implications.

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION

Two groups of granitoid rocks with slightly different chemical and petrographic features were distinguished in the studied area (Fig. 1): the Igarapé Branco Gneiss (IBG) corresponding to allanite-bearing biotite hornblende gneisses; and the Igarapé Miracelha Gneiss (IMG) including titanite(magnetite)-bearing hornblende biotite gneisses and foliated granites.

The available data include chemical analyses from six IMG samples and eight IBG samples. Representative samples of the rapakivi granites of the Mesoproterozoic Mucajaí AMG Complex are also represented on the diagrams that illustrate the chemical features of the IBG and IMG.

The IBG and IMG are monzogranitic in composition and correspond to subalkaline (Fig.2a), dominantly metaluminous rocks.

SiO_2 ranges from 65.6 to 70.7% in the IBG and from 67.3 to 74.6% in the IMG. K_2O contents are high in both groups (IBG 5.4 to 5.9%; IMG 4.0 to 5.8%). Relatively to the IMG, the IBG is enriched in FeO* and depleted in MgO and Al_2O_3, and show higher FeO*/FeO*+MgO ratios (IBG 0.89-0.92; IMG 0.76-0.84) (Fig.2b).

Regarding the trace elements both groups show high Rb (IBG 198-308 ppm; IMG 161-372 ppm), Ga (IBG 17-27 ppm; IMG 18-24 ppm), Zr (IBG 539-600 ppm; IMG 215-344 ppm), Th (IBG 8-34 ppm; IMG <5-42 ppm), Nb (IBG 28-43 ppm; IMG 21-40 ppm), Y (IBG 36-149 ppm; IMG 88-130 ppm) and REE (except Eu) abundances, and low Sr (IBG 109-137 ppm; IMG 96-274 ppm). For the same SiO_2 range, the IBG is enriched in Zr and Y relative to the IMG. Ga/Al ratios are high in both groups (IBG 3.27-3.89; IMG 2.38-3.06).

The IBG shows moderate enrichment in light REE, discrete negative Eu anomalies and $[La/Yb]_N$ ratios between 7.15 and 12.11, with the exception of one sample showing $[La/Yb]_N$ ratio value of 26.76 (Fig. 2c). The IMG exhibits moderate negative Eu anomalies and $[La/Yb]_N$ ratio value between 10.43 and 67.38 reflecting a more pronounced depletion in heavy REE in some of the samples (Fig. 2d).

Compositional features of the IBG and IMG, such as high alkali and HFSE contents as well as high FeO*/MgO and Ga/Al ratios are typical of subalkaline, metaluminous A-type granites described in many Proterozoic terranes (Whalen *et al* 1987). This correlation with A-type granites is illustrated by the Zr+Nb+Ce+Y *versus* $(K_2O+Na_2O)/CaO$ and Zr+Nb+Ce+Y *versus* FeO*/MgO (Fig. 2e) diagrams of Whalen et al (1987) where the IBG and IMG plot in the A-type granite field. The IBG and IMG plot in the Phanerozoic within plate granite field (Pearce et al.,1984), and partially in the postcollisional field (Pearce, 1986) of the Y+Nb *versus* Rb diagram (Fig.2f).

Petrologic models for the origin of metaluminous A-type granites (Whalen et al., 1987; Aderson & Bender, 1989; Creaser et al., 1991; Ramo, 1991; Dall'Agnol et al., 1999) invoke partial melting of crustal protoliths. The IBG and IMG chemical features are in consonance with the proposed crustal origin.

Although sharing the main compositional features of A-type granites, the IBG and IMG exhibit some important chemical and petrographic differences. The IGB shows marked similarities with the Mesoproterozoic rapakivi granites (Figs. 2b, 2e and 2f) and displays more distinctive A-type characteristics (higher FeO*/MgO and Ga/Al ratios). Rapakivi granites are believed to represent

reduced magmas generated by high temperature partial melting of lower crustal sources (Ramo 1991). A similar model is also suggested for the IBG. The presence of the assemblage titanite+magnetite in the IMG indicates, however, relatively high oxygen fugacity conditions in the magma. This subgroup of more oxidised A-type granites have been recognized in North America (Anderson & Bender, 1989) and in the Amazonian Craton (Dall'Agnol et al., 1999). The chemical and petrographic differences between the IBG and the IMG are probably related to differences in the oxygen fugacity conditions in the magma, suggesting differences in the source material.

Sm-Nd DATA

Sm-Nd isotopic compositions were measured on one sample from the IBG (LF-06) and one sample from the IMG (LF-08). Analyses were performed at the Laboratory of Isotopic Geology of the Federal University of Pará (Pará-ISO).

The A- type rocks of the IBG and IMG exhibit Transamazonian T_{DM} model ages varying from 2.05 Ga to 2.06 Ga, 100 Ma older than the Pb-Pb ages that are around 1.94 Ga (Fraga 2002). ε_{Nd} (T) values range from +2.46 to +1.99 indicating sources with very limited crustal residence.

T_{DM} model ages and ε_{Nd} (T) values suggest Paleoproterozoic, juvenile crustal sources for the A-type granitoids of the central segment of the CGB, and confirm a Paleoproterozoic age for the main crustal forming event in this portion of the Guyana shield. Archean components have not been detected.

CONCLUSIONS

The IBG and IMG represent A-type magmas recording different oxygen fugacity conditions, generated by partial melting of slightly different juvenile Transamazonian crustal sources. There is no evidence of Archean crustal protoliths in the studied area.

A postcollisional, transpressional setting is proposed for the IBG and IMG.

REFERENCES

ANDERSON, J.L. & BENDER, E.E. 1989. Nature and Origin of Proterozoic A-Type granitic magmatism in the southwestrn United States of America. *Lithos*, 23: 19-52.

FRAGA, L.M. 2002. A Associação Anortosito-Mangeroto Granito Rapakivi (AMG) do Cinturão Guiana Central e suas encaixantes paleoproterozóicas: Evolução Estrutural, Geocronologia e Petrologia.. Belém, Universidade Federal do Pará/Centro de Geociências, 351 p. Tese de doutorado.

FRAGA, L.M & COSTA, J.B.S. 2003. High Temperature Fabrics Related to the Syn-Kinematic Emplacemente of the Igarapé Branco A-Type Gneiss, Central Guyana Belt, North Amazonian Craton, Brazil. *Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos*, 9. *Expanded abstracts*. Búzios: 169-172.

CREASER, R.A.; PRICE, R.C. & WORMALD, R. 1991. A-type granites revisited assessment of a residual-source model. *Geology*, 19: 163-166.

DALL'AGNOL, R.; RÄMÖ, O.T.; MAGALHÃES, M.S. & MACAMBIRA, M.J.B. 1999. Petrology of the anorogenic, oxidised Jamon and Musa granites, Amazonian craton: implications for the genesis of Proterozoic A-type granites. *Lithos*, 46: 431-462.

PEARCE, J.A.; HARRIS, N.B.W. & TINDLE, A.G. 1984. Trace elements discrimination diagrams for tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.*, 25: 956-983.

PEARCE, J.A. 1996. Sources and settings of granitic rocks. *Episodes*, 19: 120-125.

RÄMÖ, O.T. 1991. Petrogenesis of the Proterozoic Rapakivi Granites and Related Rocks of Southeastern Fennoscandia: Nd and Pb Isotopic and General Geochemical Constrains. *Bull. Geolog. Survey of Finland*, 355.

WHALEN, J.B.; CURRIE, K.I. & CHAPPEL, B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95: 407-409.

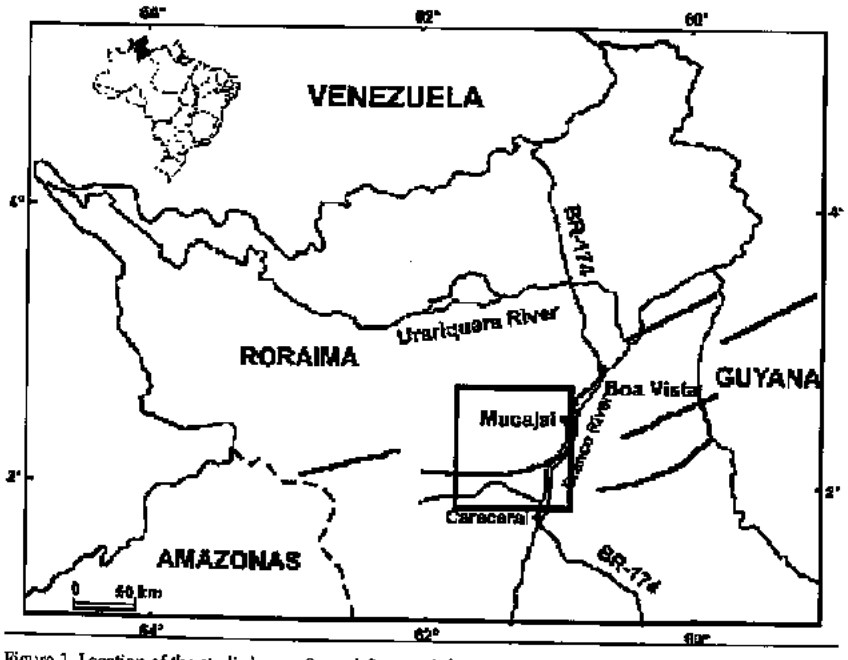


Figure 1. Location of the studied area. Central Guyana Belt.

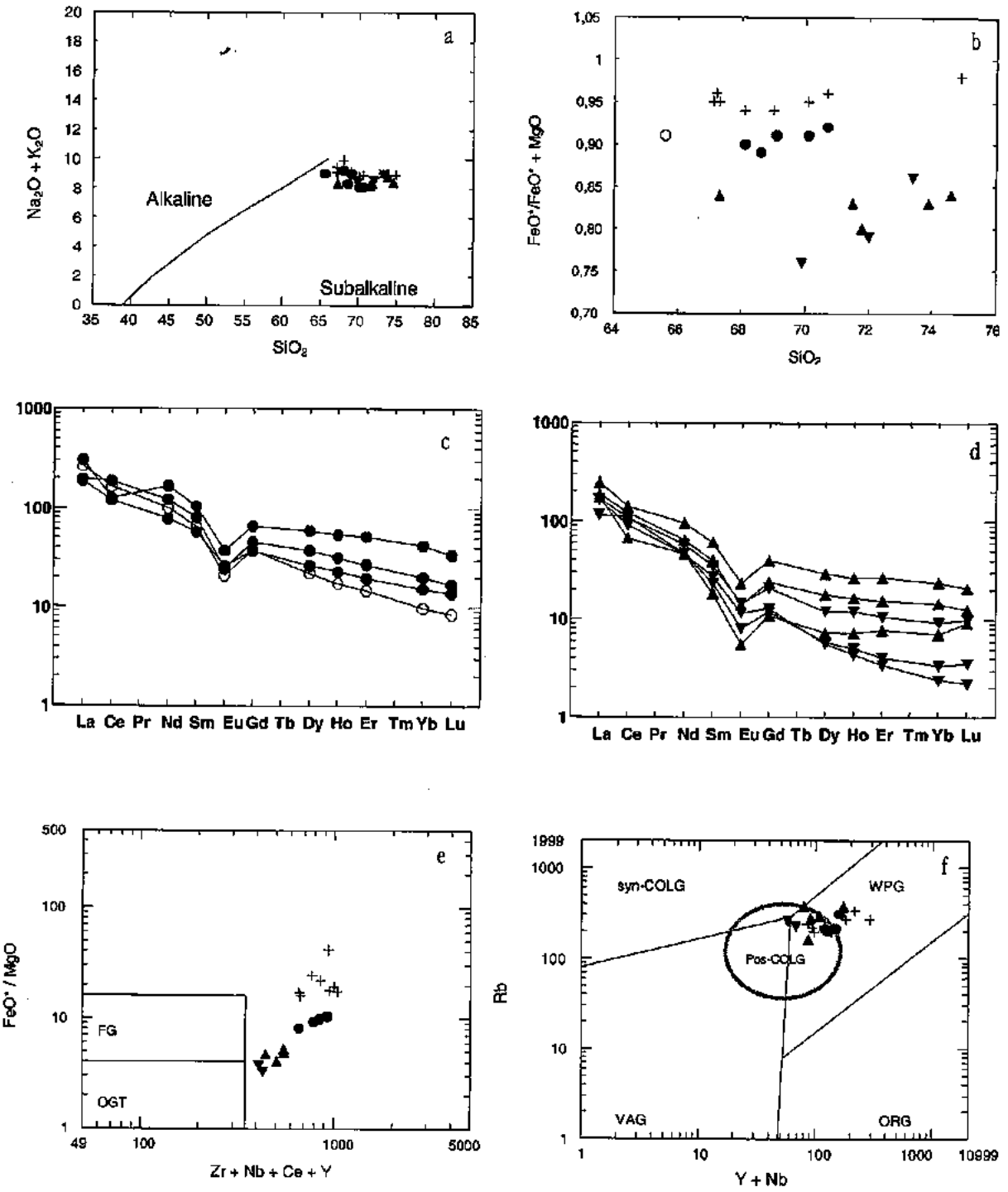


Figure 2. Diagrams illustrating chemical features of the IBG (circles), IMG (triangles) and Mesoproterozoic rapakivi granites (crosses; Praga 2002). a) SiO_2 (wt%) *versus* Na_2O+K_2O(wt%); b) SiO_2 (wt%) *versus* FeO*/FeO+MgO; c) Chondrite normalized REE distribution pattern for the IBG; open circle refers to the sample with the highest value for the $[La/Yb]_N$ ratio; d) Chondrite normalized REE distribution pattern for the IMG; inverted triangles refer to the samples with higher values for the $[La/Yb]_N$ ratio; e) Zr+Nb+Ce+Y (ppm) *versus* FeO*+MgO plot of Whalen et al (1987), FG-Fractionated granites, OGT – M-, I- and S-type not fractionated granites; f) Y+Nb (ppm) *versus* Rb (ppm) plot; WPG- Within Plate Granite (Pearce *et al.*, 1994); posCOLG-postcollisional granites (Pearce, 1996).

ASPECTOS GEOQUÍMICOS E GEOCRONOLÓGICOS DO GRANITO BENEDITA, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DO SUL DO PARÁ

Teixeira, N.P.[1]; Bettencourt, J.S.[2]; Moura, C.A.V.[1]; Carlos Marcello Dias Fernandes, C.M.D.[1]; Pinho, S.C.C.[1]; Cruz, V.L.[1]; Paiva Júnior, A.L.[1]

[1]Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. noslin@ufpa.br;
[2]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. jsbetten@usp.br.

ABSTRACT

The Benedita granitic massif is composed by extremely differentiated rocks with contents of SiO_2 higher than 76%. It exhibits subalkaline nature, metaluminous to peraluminous charater, within plate tectonomagmatic affinity and A-type geochemical characteristics.

It shows TiO_2, Al_2O_3, MnO, MgO, CaO and P_2O_5 contents lower than the average of the granites, while the concentrations of K_2O are similar and those of Na_2O are slightly higher. In terms of minor and trace elements, the average concentrations of Rb, Zr, F and Cl are high. Nb, Y, Ga, W, Th and Zn have moderate average values, while the concentrations of Sr, Ba, Ta, Hf, U, Sn and Mo are low. The average Rb/Sr, Rb/Ba, Th/U and Th/Ta ratios are generally elevated, while the K/Rb ratio is lower than that presented by normal granites.

The REE show little or no fractionation and develop a typical standard gull pattern, with accentuated negative Eu anomaly (Eu/Eu* = 0.010 to 0.006). The concentrations of LREE are low, although the total average content of these elements is higher than the HREE. Considered together, these geochemical signatures suggest an upper crustal source.

Geochronological data revealed an age of 1,947 ± 29 Ma (1s), with MSWD = 4.33, m_1 = 8.8 ± 0.19 and m_2 = 11.4 ± 0.56. Although this age is higher than those determined in zircon of another granitic bodies the suite, it should not totally be discarded, since similar Pb-Pb whole rock ages were obtained in other massifs. Thus it may be used as a reference age for the Benedita massif.

INTRODUÇÃO

O maciço granítico Benedita (Sá, 1985; Teixeira & Andrade, 1992) aflora na região sudeste do estado do Pará, na extremidade oeste da Serra dos Carajás, a uma distância de aproximadamente 45 Km da cidade de São Felix do Xingu, próximo à borda SSW do maciço granítico Antônio Vicente (Dall'Agnol, 1980; Teixeira & Dall'Agnol, 1991) (Figura 1). O maciço, que faz parte da Suite Intrusiva Velho Guilherme (CPRM/DNPM, 1997), é intrusivo em rochas granitóides correlacionáveis ao "Granito Parauari" e em rochas vulcânicas félsicas da Formação Iriri (Grupo Uatumã) e encontra-se seccionado, aproximadamente ao meio, por um dique atribuído ao "Diabásio Cururu" (CPRM/DNPM, 1997). Apresenta forma, grosseiramente, circular e possui dimensões em torno de 25 km².

Os estudos petrográficos efetuados por Teixeira & Andrade (1992) mostraram que se trata de um corpo de composição, tipicamente, álcali-feldspato-granítica, com características hipersolvus. As rochas apresentam um caráter holo-leucocrático, com valores de M sempre inferiores a 5%. Isso demonstra que a sua cristalização ocorreu a partir de um líquido muito evoluído e silicoso, associado a fases magmáticas tardias, cujas evidências são traduzidas pelos altos conteúdos de quartzo modal, bem como pela ausência de plagioclásio primário e pelos baixos teores de fases máficas primárias (biotita).

De modo geral, apresentam textura hipidiomórfica, heterogranular, fina a média e coloração avermelhada a rosa esbranquiçada. Textura granofírica pode ser observada localmente, destacando-se os tipos insular, vermicular, "*radiating fringe*" e, muito subordinadamente, cuneiformes, o que indica uma colocação em nível crustal raso. Consiste essencialmente de quartzo e feldspato potássico, sendo acessórios a biotita, zircão e minerais opacos.

Fases minerais relacionadas a processos hidrotermais pós-magmáticos são pouco expressivas e mostram-se representadas por sericita, muscovita, albita (mais abundante), fluorita, clorita, minerais opacos, esfalerita, allanita e argilo-minerais.

LITOGEOQUÍMICA

O corpo granítico Benedita corresponde a um diferenciado extremamente evoluído e silicoso, com teores de SiO_2 superiores a 76%. Exibe natureza metaluminosa a peraluminosa, caráter subalcalino, afinidade tectonomagmática intraplaca e características geoquímicas de granitos tipo-A, do sub-grupo-A_1.

Os teores de TiO_2, Al_2O_3, MnO, MgO, CaO e P_2O_5 são sempre muito reduzidos e inferiores àqueles da média dos granitos (Le Maitre, 1976), enquanto que as concentrações de K_2O são eqüivalentes e os de Na_2O são ligeiramente mais elevadas. No que se refere aos elementos menores e traço, ostenta valores médios altos de Rb (351 ppm e 489 ppm), Zr (236 ppm e 268 ppm), F (903 ppm e 1933 ppm) e Cl (710 ppm e 454 ppm), moderados de Nb (62 ppm e 75 ppm), Y (68 ppm e 89 ppm), Ga (26 ppm e 31 ppm), W (45 ppm e 68 ppm), Th (65 ppm e 70 ppm) e Zn (45 ppm e 49 ppm) e concentrações médias baixas de Sr (11 ppm e 15 ppm), Ba (7 ppm e 45 ppm), Ta (7 ppm e 8 ppm), Hf (13 ppm e 15 ppm), U (17 ppm e 19 ppm), Sn (3 ppm e 5 ppm) e Mo (1 ppm e 8ppm). As razões médias Rb/Sr (23 a 46), Rb/Ba (8 a 73), Th/U (4) e Th/Ta (9 a 10) são geralmente altas, enquanto as de K/Rb (72 a 95) são inferiores àquelas dos granitos considerados normais (Shaw, 1968).

Os ETR mostram-se pouco ou nada fracionados e desenvolvem um típico padrão gaivota, com acentuada anomalia negativa do Eu (valores médios de Eu/Eu* entre 0,010 a 0,006). Apresentam teores sempre muito reduzidos de ETRL (média entre 155, 51 e 186,56ppm), embora a somatória dos conteúdos médios dos ETRL (119 ppm a 141ppm) seja mais elevada do que a dos ETRP (36 ppm e 46ppm).

GEOCRONOLOGIA

Estudos geocronológicos foram realizados no Laboratório de Geologia Isotópica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso) e envolveram os métodos Pb-Pb em zircão (por evaporação de Pb), U-Pb em zircão por diluição isotópica e Pb-Pb em rocha total. O primeiro método não tem se mostrado eficaz na datação de alguns corpos graníticos da Suíte Velho Guilherme e, dentre eles, o granito Benedita. Nesse granito, os cristais de zircão são, via de regra, escassos. Quando encontrados, mostraram-se, quase sempre, quebrados e, por vezes metamitizados. Mesmo assim, analizou-se tais cristais na tentativa de buscar a idade de cristalização do corpo granítico. Em algumas análises obteve-se idades herdadas (2.343±9 Ma a 2.300±6 Ma), em outras, a emissão de chumbo não foi suficiente para realizar a análise isotópica. Alternativamente, aplicou-se o método U-Pb em zircão por diluição isotópica, mas os resultados foram insatisfatórios. Em razão disso, empregou-se, como último recurso, o método Pb-Pb em rocha total, que forneceu idade de 1.947 ± 29 (1s) Ma, com MSWD = 4,33, m_1 = 8,8 ± 0,19 e m_2 = 11,4 ± 0,56. Esta idade é maior do que aquelas determinadas pelo método Pb-Pb em zircão em outros corpos graníticos da suíte situadas em torno de 1870 Ma (Teixeira et al., 2002a). No entanto, ela não deve ser totalmente descartada, uma vez que idades, Pb-Pb em rocha total, mais ou menos semelhantes foram obtidas por Teixeira et al. (2002a) para outros maciços (1896 ± 18 Ma e 1906 ± 58 Ma para os maciços Antônio Vicente e Rio Xingu, respectivamente). Em razão disso, sugere-se mantê-la como uma idade de referência para o maciço Benedita, com a espectativa de que no futuro possa-se aprimorá-la através de métodos mais eficazes e precisos.

CONCLUSÕES

O corpo granítico Benedita corresponde a um diferenciado extremamente evoluído e silícoso, com teores de SiO_2 superiores a 76%. Exibe natureza metaluminosa a peraluminosa, caráter subalcalino, afinidade tectonomagmática intraplaca e características geoquímicas de granitos tipo-A, do sub-grupo-A_1.

Mostra conteúdos de TiO_2, Al_2O_3, MnO, MgO, CaO e P_2O_5 sempre muito inferiores à média dos granitos, enquanto que as concentrações de K_2O são eqüivalentes e os de Na_2O são ligeiramente mais elevadas. No que se refere aos elementos menores e traço, ostenta valores médios de Rb, Zr, F e Cl altos, moderados de Nb, Y, Ga, W, Th e Zn e concentrações médias baixas de Sr, Ba, Ta, Hf, U, Sn e Mo. As razões médias Rb/Sr, Rb/Ba, Th/U e Th/Ta são geralmente altas, enquanto as de K/Rb são inferiores as dos granitos considerados normais.

Os ETR, mostram-se pouco ou nada fracionados e desenvolvem um típico padrão gaivota, com acentuada anomalia negativa do Eu. Apresentam teores sempre muito reduzidos de ETRL, embora a somatória dos conteúdos médios desses elementos seja mais elevada do que a dos ETRP. Consideradas em conjunto, essas assinaturas geoquímicas sinalizam para uma derivação a partir de uma fonte francamente de crosta superior.

Estudos geocronológicos revelaram uma idade de 1.947 ± 29 (2σ) Ma. Embora esta idade seja mais velha do que aquelas determinadas em zircão de outros corpos graníticos da suíte, ela não deve ser totalmente descartada, uma vez que idades semelhantes foram obtidas pelo mesmo método, para outros maciços. Em razão disso, sugere-se mantê-la como uma idade de referência para o maciço Benedita, com a expectativa de que no futuro possa-se aprimorá-la através de métodos mais eficazes e precisos.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem à FAPESP (Processo nº 96/3942-0), pelo apoio financeiro ao desenvolvimento do projeto.

Este trabalho foi uma contribuição ao PRONEX (103-98/MCT/CNPq - Proc. 66.2103/98-0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CPRM/DNPM. 1997. *Projeto Especial Mapas de Recursos Minerais, de Solo e de Vegetação para a Área do Projeto Grande Carajás- Sub-Programa Mapas metalogenéticos e de Previsão de Recursos Minerais*. Folha São Felix do Xingu-SB-22-Y-B. CPRM, Superintendência Regional de Belém. Relatório Final.

DALL'AGNOL, R. 1980. *Etudes sur des granites du type "Rondonian" en Amazonie Orientale et leurs transformations tardi-magmatiques*. Tolouse, Labor. Geol. Petrol./Univ. Paul Sabatier, 348p. Tese de doutorado.

LE MAITRE, R.W. 1976. The chemical variability of some common igneous rocks. *Jour. Petrol.*, 17(4): 589-637.

SÁ, C.A.S. 1985. Esboço da geologia da área do Granito Antônio Vicente, S. Félix do Xingu (PA). In: Anais do 2 Simpósio de Geologia da Amazônia. Belém, SBG, 1: 182-193.

SHAW, D.M. 1968. A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis. *Geochm. Cosmochm. Acta*. 32: 573-601.

TEIXEIRA, N.P., DALL'AGNOL, R., 1991. Geologia e petrografia do Maciço Granítico Antônio Vicente. Região de São Félix do Xingu/PA. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Série Ciências da Terra 3: 45-73.

TEIXEIRA, N.P., ANDRADE, W.L.G., 1992. Cracterização Petrográfica dos "stocks" graníticos Benedita e Ubim/Sul. Região de São Felix do Xingu/PA. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra 4: 3-33.

TEIXEIRA, N.P., BETTENCOURT, J.S., MOURA, C.A.V., DALL'AGNOL, R., MACAMBIRA, E.M.B. 2002a. Archen crustal sources for paleoproterozoic tin-granites in the Carajás Province, SSE Pará, Brazil: Pb-Pb geochronology and Nd isotope geochemistry. Precambrian Research., 119 (1-4): 2257-2275.

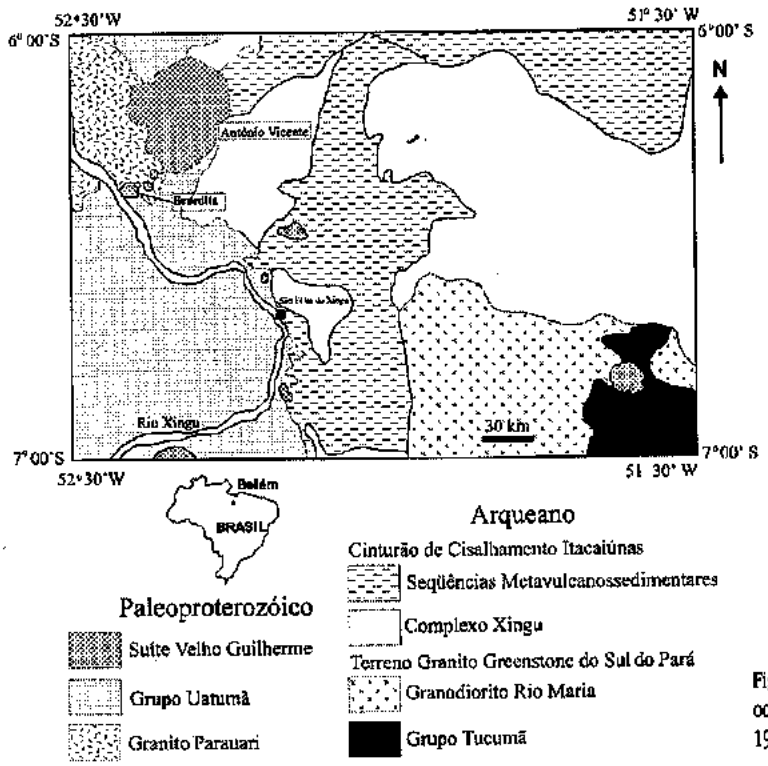


Figura 1. Mapa geológico simplificado mostrando a área de ocorrência do Granito Benedita (modificado de CPRM/DNPM, 1997).

BALANÇO GEOQUÍMICO DE MASSA DOS PROCESSOS DE GREISENIZAÇÃO ASSOCIADOS AO GRANITO ÁGUA BOA, MINA PITINGA (AM)

Borges, R.M.K.[1] & Dall'Agnol, R.[1,2]

[1]Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitóides; [2]Departamento de Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências (UFPA)

ABSTRACT

Mass balance studies carried out in greisens from Pitinga mine showed that greisenization processes occurred without volume changes in the granitic protholith. Changes in density of the altered rocks are due to mass variations associated with the alteration. These processes caused a extensive loss of Na_2O and K_2O, while SiO_2 showed a immobile behaviour in siderophyllite-topaz greisen (Gs1) but was removed in chlorite-phengite greisen (Gs2). The Al_2O_3 was depleted during the Gs2 formation but added in Gs1. The gains in Fe_2O_3t, Sn, S, Cu, Pb, Zn, volatiles (LOI) and F were the main responsible for the mass increase during greisenization.

INTRODUÇÃO

A mina Pitinga está situada na porção sul do Escudo das Guianas, mais especificamente no contexto geológico-geocronológico da borda oeste da Província Amazônia Central. Ela é considerada uma das maiores produtoras mundiais de Sn, e três tipos de mineralizações primárias de cassiterita foram aí identificadas: associadas com a fácies albita-granito do pluton Madeira; relacionadas a greisens e episssienitos sódicos encontrados no pluton Água Boa (Costi *et al.*, 2002).

Os greisens estudados ocorrem na borda W do pluton Água Boa, e foram detectados através de sondagem rotativa. Estudos petrográficos de detalhe distinguiram três tipos de greisens, com base em suas características mineralógicas e texturais, além de rochas fortemente hidrotermalizadas (Borges, 2002). As litologias utilizadas no balanço geoquímico foram:

a) granito rapakivi: é um hornblenda-biotita-feldspato alcalino granito cinza, grosso;

b) greisen 1 (Gs1): é uma rocha de cor preta a cinza clara, granular média, composta essencialmente por quartzo, topázio, siderofilita e esfalerita, e por quantidades menores de cassiterita, pirita, zircão, calcopirita, fluorita, siderita e anatásio;

c) greisen 2 (Gs2): é uma rocha verde acinzentada escura a verde clara, granular média. É constituída essencialmente por quartzo, fengita e clorita, com quantidades subordinadas de cassiterita, pirita, galena, esfalerita, zircão, rutilo, berilo e fluorita;

d) epissienito potássico (EpSK): rocha formada pela dessilicificação do granito rapakivi. Apesar do preenchimento tardio das cavidades de dissolução, muitas delas permanecem abertas, o que confere a esta rocha um aspecto poroso.

Os estudos microscópicos demonstraram a existência de zonações mineralógicas internas em cada um dos greisens, definidas pela predominância de determinados constituintes minerais. Assim, no greisen 1 há uma zona rica em siderofilita (ZS) e uma zona rica em topázio (ZT), enquanto que no greisen 2 há a formação de uma zona rica em fengita (ZF) e uma zona rica em clorita (ZC).

METODOLOGIA

Nos estudos de rochas alteradas por metassomatismo, uma das questões mais importantes diz respeito à natureza da rocha original e aos ganhos e perdas de material necessários para produzir a rocha alterada. Através de um cuidadoso estudo petrográfico, pode-se determinar um "equivalente menos alterado", que passa a ser considerado como o protólito para o cálculo de balanço de massa. Uma vez que isto tenha sido feito, o próximo passo é considerar em que base se deram os ganhos e perdas. Em alguns casos a hipótese de volume constante funciona bem; em outros casos, considera-se Al_2O_3 ou outros componentes relativamente imóveis (Zr, Ti ou ETR) como referência. No presente estudo, os cálculos de perdas e ganhos absolutos de elementos maiores, traços e ETR que ocorreram ao longo dos processos de formação dos greisens foram realizados através da utilização de um dos principais métodos disponíveis na literatura, o método Isocon ou do diagrama das isóconas (Grant, 1986).

APLICAÇÃO DO MÉTODO AO CASO DO GREISEN 1

O balanço de massa relacionado ao processo de formação do greisen 1 foi realizado através do estudo comparativo de amostras de cada uma das zonas mineralógicas com uma amostra do granito rapakivi.

Zona rica em siderofilita (ZS)

A avaliação das isóconas de Al_2O_3, massa ou volume constante (Figura 1a) indica que as duas últimas poderiam representar o melhor alinhamento de elementos considerados imóveis neste processo. Porém, as evidências geológicas sugerem que o processo de greisenização ocorreu sem mudança no volume da rocha original. Partindo desta hipótese, os cálculos demonstram que a formação desta zona ocasionou um aumento de 10% na massa original do granito, o que justifica a maior densidade do greisen. A remoção radical de Na_2O e, um pouco menos acentuada, de K_2O, além de Ba e Sr, é uma das principais assinaturas químicas deste processo, relacionados à dissolução e substituição dos feldspatos do granito pela siderofilita e, subordinadamente, topázio. F e Al_2O_3 também são fixados nestes dois minerais. O Fe_2O_3t adicionado ao greisen foi fixado na siderofilita e nos sulfetos. SiO_2, TiO_2, CaO e Zr apresentaram uma mobilidade muito pequena, podendo até serem considerados imóveis. Fe_2O_3t, F, S e Sn e voláteis foram, provavelmente, os maiores responsáveis pelo aumento de massa verificado no processo de formação do Gs1/ZS. Praticamente todos os ETR apresentaram perdas absolutas em relação ao granito rapakivi, com exceção de Sm, Gd e Dy.

Zona rica em topázio (ZT)

O diagrama de isóconas demonstra um bom alinhamento dos componentes MnO, TiO_2, Eu, La, SiO_2, Nb e Zr (Figura 1b), indicando que a isócona Isovolume pode ser utilizada como referência para o cálculo das perdas e ganhos desta zona. Partindo desta hipótese, este processo ocasionou um aumento de 12% na massa original do granito, causando um aumento de densidade no greisen. A sílica praticamente não foi mobilizada, indicando que este componente sempre esteve em equilíbrio com os fluidos responsáveis pela formação do Gs1, e não foi adicionado nem removido da rocha original. A sílica gerada durante a desestabilização dos feldspatos forma quartzo, que torna-se o seu principal constituinte. Os elementos fortemente adicionados à rocha alterada são F (intensa formação de topázio), Fe_2O_3t e Al_2O_3. Paralelamente, ocorre um aumento na perda ao fogo. Juntamente com Sn, Zn, Cu e S, incorporados ao greisen através da deposição de cassiterita e sulfetos, estes componentes foram os principais responsáveis pelo aumento em massa verificado na rocha alterada. Por outro lado, K_2O e Na_2O são quase totalmente removidos da rocha original, e suas pequenas concentrações residuais são alojadas na estrutura das micas. A remoção de Ba, Rb e Sr também está associada à substituição dos feldspatos da rocha original. Os ETR foram praticamente todos enriquecidos na rocha alterada, principalmente o Ce.

APLICAÇÃO DO MÉTODO AO CASO DO GREISEN 2

A avaliação das mudanças químicas durante a formação do Gs2 considerou o EpSK como o protólito, uma vez que evidências petrográficas e geológicas demonstram que a formação deste greisen foi superimposta à epissienitização. Estas evidências também sugerem que a formação do EpSK ocorreu sem mudanças no volume do granito rapakivi.

Zona rica em fengita (ZF)

O arranjo dos dados na Figura 1c demonstra que a mobilidade dos componentes químicos da rocha original foi muito grande. O diagrama também mostra que as isóconas Isomassa e Isovolume dispõem-se relativamente próximas. Segundo a hipótese de volume constante, a formação da ZF ocorreu com uma redução de 5% na massa original do EpSK, resultando na menor densidade do Gs2. A remoção quase total de Na_2O, além de CaO, K_2O e, em menor quantidade, Al_2O_3, marca as principais perdas de massa deste processo, associadas à substituição total dos feldspatos do EpSK por fengita e, em menor quantidade, clorita. A adição de Fe_2O_3t e MnO deve estar associada à formação tardia de clorita na rocha. A grande quantidade de filossilicatos é a responsável pelo incremento

nos valores de perda ao fogo. Os ganhos de Rb e as perdas de Cs, Ba e Sr, podem ser explicados, respectivamente, pela sua acomodação ou não na estrutura da fengita, após a desestabilização dos feldspatos. O incremento de Nb e TiO_2 está vinculado à formação de minerais do grupo do rutilo. Sn, Pb e S, agregados através da formação de cassiterita e galena, são adicionados à rocha alterada pelos fluidos. Obviamente, estes componentes representam uma incorporação local de massa na ZF, mas no balanço geral eles apenas minimizam a perda global de massa observada. Todos os ETR foram fortemente enriquecidos na rocha alterada.

Zona rica em clorita (ZC)

A mobilidade de todos os componentes químicos na ZC também foi extremamente alta (Figura 1d). A isócona de volume constante foi utilizada como referência, e os cálculos demonstraram que houve um aumento de 9% na massa da rocha alterada, o que justifica a maior densidade deste greisen em relação ao protólito. As perdas absolutas de SiO_2, Al_2O_3, Na_2O e K_2O, e os ganhos absolutos de Fe_2O_3t e MnO, além do incremento dos valores de perda ao fogo das análises, ficam bem caracterizados, marcando a assinatura do processo de formação do Gs2/ZC. Estas mudanças estão vinculadas à desestabilização dos feldspatos do EpSK e à intensa formação de clorita nesta rocha. Paralelamente, houve remoção de Rb, Ba, Sr e Cs, devido à sua incorporação limitada na estrutura da fengita formada em pequenas proporções. Os ganhos em Nb e TiO_2 estão associados à precipitação de minerais do grupo do rutilo, enquanto que o incremento nos conteúdos de Zr e Th está relacionado à neoformação de zircão em cavidades. S, Pb e Sn foram fortemente adicionados à rocha alterada, durante a intensa formação de cassiterita e sulfetos. Estes componentes, juntamente com Fe, Mn e Pb foram os responsáveis pela incorporação de massa a este greisen. Todos os ETR foram enriquecidos na ZC, a exemplo do que ocorreu na ZF, porém o enriquecimento das terras raras intermediárias a pesadas foi muito maior do que o apresentado pelas terras raras leves.

CONCLUSÕES

Durante a formação dos greisens, K_2O e Na_2O foram intensamente removidos da rocha alterada, enquanto que o Al_2O_3 sofreu perdas durante a formação do Gs2, mas foi adicionado ao Gs1. O SiO_2 comportou-se como um componente imóvel no Gs1, o que indica que houve uma redistribuição deste componente, demonstrado pelos seus altos conteúdos modais de quartzo. Por outro lado, o processo de formação do Gs2 causou uma considerável remoção de SiO_2 na rocha alterada, o que é corroborado pelos seus baixos conteúdos de quartzo. Na realidade, este empobrecimento acentuado em sílica é resultante da superposição de dois processos hidrotermais, haja vista que o Gs2 se formou às expensas de uma rocha previamente dessilicificada (EpSK). Comparativamente, a remoção de SiO_2 foi maior na ZC. Os maiores responsáveis pelo aumento de massa durante a greisenização foram Fe_2O_3t, Sn, S, Cu, Pb, Zn, voláteis (perda ao fogo) e F (caso do Gs1), introduzidos pelos fluidos hidrotermais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORGES, R.M.K. 2002. *Greisens e episienitos potássicos associados ao Granito Água Boa, Pitinga (AM): um estudo dos processos hidrotermais geradores de mineralizações estaníferas. Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Pará, Belém, 383 p.

COSTI, H.T.; DALL'AGNOL, R.; BORGES, R.M.K.; MINUZZI, O.R.R. & TEIXEIRA, J.T. 2002. Tin-Bearing Sodic Episyenites Associated with the Proterozoic, A-Type Água Boa Granite, Pitinga Mine, Amazonian Craton, Brazil. *Gond. Res.* 5: 435-451.

GRANT, J.A. 1986. The isocon diagram - a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, 81: 1976-1982.

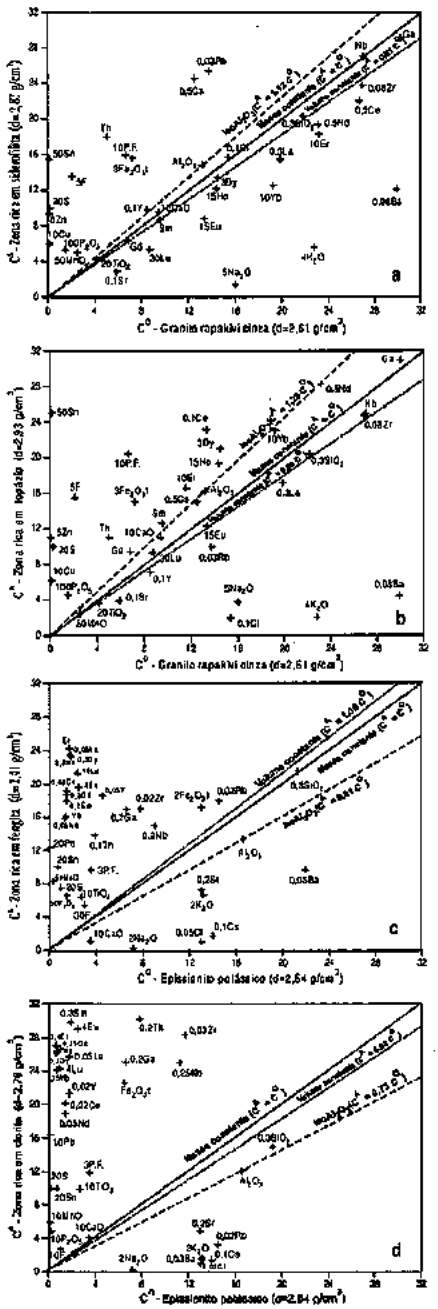


Figura 1. Diagramas de isóconas referente ao balanço geoquímico dos processos de greisenização. a. par granito rapakivi - Gs1/zona rica em siderofilita; b. par granito rapakivi - Gs1/zona rica em topázio; c. par episienito potássico - Gs2/zona rica em fengita; d. par episienito potássico - Gs2/zona rica em clorita. As concentrações dos elementos maiores são representadas em % em peso, enquanto que os elementos menores estão em ppm. O reescalonamento das concentrações de elementos foi realizado para melhorar a distribuição de pontos no diagrama. As densidades das amostras estão indicadas entre parênteses.

FORMAÇÕES MANGANESÍFERAS DA SEQÜÊNCIA VULCANO-SEDIMENTAR PALEOPROTEROZÓICA ÁGUA-SUJA, REGIÃO DE NATIVIDADE – TO

Sousa, W.S.P.[1] & Kotschoubey, B.[2]

[1] Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CG/UFPA). wiverson@ufpa.br
[2] Departamento de Geoquímica e Petrologia (CG/UFPA). basile@ufpa.br

ABSTRACT

Near Natividade, located in the southeastern part of the state of Tocantins, the Paleoproterozoic volcano-sedimentary Água-Suja sequence from the basement of the northern Brasilia Belt consists of siliciclastic meta-sedimentary rocks, predominantly mafic meta-volcanic rocks and meta-sedimentary formations of chemical origin, namely banded iron formations and particularly abundant gondites, These last exhibit a banded or laminated structure and are essentially composed of iron enriched spessartite and quartz. They grade upwards to a lithiophorite-rich duricrust, which contains variable amounts of highly corroded quartz grains. Traces of kaolinite are also observed. The upper part of the manganesiferous weathering profile is marked by a proto-pisolitic to pisolitic structure and the presence of vernadite, beside lithiophorite, goethite, lesser hematite, gibbsite and remaining quartz grains. Locally, remains of a dense, extremely porous duricrust essentially made of lithiophorite and lesser amounts of vernadite were found. Finally, colluvial deposits mainly formed by poorly sorted quartz vein and quartzite fragments and abundant manganesiferous granules involved in a dense to porous matrix mainly composed by goethite, kaolinite, gibbsite and quartz grains in variable proportions, are abundant in the study area. They normally cap the mangnesiferous duricrust and sustain low tabular reliefs. The significant amount of gondites suggests that an intense exalative activity took place during the formation of the volcano-sedimentary Água Suja sequence. The presence of a thick weathering mantle upon the gondites shows that small manganese deposits could have formed and should be explored within the Água Suja sequence as well as the other volcano-sedimentary sequences of the northern Brasilia belt.

INTRODUÇÃO

Na porção setentrional da Zona Externa da Faixa Brasília (Cruz & Kuyumjian, 1999) afloram essencialmente o embasamento arqueano?-paleoproterozóico, corpos graníticos intrusivos neste e rochas supracrustais, formando os termos basais da faixa propriamente dita. O embasamento na região consiste em terrenos granito-greenstones constituídos por seqüências vulcanossedimentares e predominantemente por granito-gnaisses de composição sobretudo tonalítica, com granodioritos, trondhjemitos e monzogranitos subordinados. Além de rochas metavulcânicas essencialmente máficas e metassedimentares siliciclásticas, as seqüências vulcanossedimentares comportam formações metassedimentares de origem química, em particular formações ferríferas bandadas e formações manganesíferas. Localmente, encontram-se pequenos corpos graníticos mais alcalinos intrusivos nestes terrenos. Das rochas supracrustais da Faixa Brasília propriamente dita, encontra-se apenas a unidade basal, ou seja, uma cobertura metassedimentar dobrada, de composição predominantemente quartzítica, com intercalações metapelíticas, metaconglomeráticas e metacalcárias, fortemente subordinadas, referida como Grupo Natividade, unidade considerada como equivalente ao Grupo Arai do final do Paleoproterozóico que ocorre mais a sul (Dardenne 2000). Todas as formações acima citadas foram submetidas, no final do Evento Brasiliano, a um intenso cisalhamento, resultante da formação do Lineamento Transbrasiliano, que imprimiu em toda a região uma estruturação de direção geral N15-20E.

Em termos de depósitos minerais, destacam-se veios de quartzo mineralizados a ouro, hospedados, sobretudo, nas unidades do embasamento, porém, também localmente, na cobertura quartzítica. Estes veios foram gerados no final do Neoproterozóico sob efeito do cisalhamento regional e do conseqüente metamorfismo dinâmico. Outros ambientes de eventual potencial metalogenético foram, por ora, muito pouco investigados. A abundância de rochas metassedimentares de origem química em alguns setores sugere, no entanto, que a formação das seqüências vulcano-sedimentares foi acompanhada por uma intensa atividade exalativa subaquosa, responsável pela eventual acumulação de produtos minerais de interesse econômico.

Em vista de uma melhor avaliação desta atividade exalativa, são descritas, neste trabalho, as formações manganesíferas presentes na região de Chapada-Natividade, bem como seus produtos de alteração supergênica. Também são discutidos a origem e o significado metalogenético desses depósitos.

Geologia da Região de Natividade

A região de Chapada-Natividade comporta a seqüência vulcanossedimentar Água Suja, granito-gnaisses do Complexo Manoel Alves, corpos graníticos da suíte Intrusiva Xobó e os quartzitos do Grupo Natividade. Sedimentos recentes – depósitos aluvionares e coluvionares – e restos de cobertura laterítica perfazem o quadro geológico da região.

A seqüência Água-Suja constitui uma faixa de direção geral N15E, de cerca de 8km de largura, que comporta rochas vulcânicas e sedimentares metamorfisadas na fácies xisto verde alto a anfibolito baixo. Essas rochas sofreram cisalhamento e retrometamorfismo, e hospedam abundantes veios de quartzo mineralizados a ouro, contendo ocasionalmente traços de sulfetos. Anfibolitos e anfibólio xistos são os metavulcanitos predominantes, tendo sido também reconhecidos localmente dacitos milonitizados (Silva, 1987; Queiroz *et al.*, 2001). As

rochas metassedimentares associadas aos vulcanitos são principalmente quartzo micaxistos feldspáticos ou não e grafita xistos subordinados. Na porção ocidental da seqüência predominam biotita-quartzo xistos. Gonditos, formações ferríferas bandadas e sericita-hematita xistos com lentes de rochas silicosas intercaladas, indicam que houve, na região, intensa sedimentação química, provavelmente relacionada ao vulcanismo sub-aquoso.

O Complexo Manoel Alves é representado na região de Chapada-Natividade por granitóides de composição tonalítica a granodiorítica, pouco a intensamente gnaissificados.

A Suite Intrusiva Xobó ocorre essencialmente nos arredores de Chapada e consiste em vários corpos de biotita granito de natureza cálcico-alcalina peraluminosa, com porções pegmatóides enriquecidas em alcalis.

A cobertura metassedimentar do Grupo Natividade possui espessura de várias centenas de metros e é fortemente dobrada e falhada. Consiste fundamentalmente em quartzitos, exibindo ainda, com freqüência, estruturas sedimentares originais e contendo localmente alguma cianita e mais raramente cloritóide.

Os vestígios de manto laterítico repousam principalmente sobre as rochas da Seqüência Água Suja e os granito-gnáisses do embasamento.

Formações Manganesíferas (Gonditos)

As principais exposições dos gonditos e dos seus produtos de alteração intempérica ocorrem nas adjacências das fazendas Alegria e Gaiteiro (Silva, 1987), a oeste e noroeste da cidade de Natividade, respectivamente, bem como ao longo da rodovia que liga Natividade à cidade de Bonfim. Essas rochas distribuem-se em zonas descontínuas, de extensão hectométrica a quilométrica, acompanhando a orientação geral (N15E) das rochas regionais. Estas zonas se destacam por apresentarem uma superfície plana, formando, localmente, chapadas baixas e pela presença exclusiva de vegetação rasteira de gramíneas, contrastando fortemente com o cerrado denso das áreas circunvizinhas. A superfície é sustentada pela couraça ferro-manganesífera, que constitui a parte superior da cobertura de alteração dos gonditos. Em locais, morros isolados, formados por estas mesmas rochas, dominam a superfície aplainada (por exemplo o Morro do Gaiteiro).

Os gonditos originais são encontrados na base dos afloramentos e, embora bem preservados, já se mostram levemente alterados. Para cima, estas rochas passam gradativamente para produtos de degradação mais acentuada, até uma couraça fortemente litificada e depósitos coluviais cimentados por oxi-hidróxidos de ferro e manganês. As observações feitas em diversas exposições naturais permitiram a reconstituição do perfil numa espessura de cerca de 4 m.

Os gonditos pouco alterados são rochas maciças, de dureza e densidade notáveis, que exibem coloração preta, granulação fina e um bandamento ou uma laminação marcante, interpretados como estruturas herdadas da rocha sedimentar original. Este bandamento ou laminação é devido à alternância de níveis escuros milimétricos, raramente ultrapassando 1 cm, compostos exclusivamente de granada espessartita ferrífera, em cristais subédricos, mais raramente euédricos, bastante fraturados e mostrando primeiros sinais de alteração, e de níveis claros, esbranquiçados, submilimétricos, não ultrapassando normalmente 1 mm de espessura, nos quais predomina fortemente o quartzo, cujos grãos exibem contatos retilíneos, mais raramente suturados. O início da alteração da espessartita se traduz pelo aparecimento de oxi-hidróxidos de ferro e manganês, basicamente goethita e litioforita [(Li, Al)$MnO_2(OH)_2$], nos espaços intergranulares.

Para cima, o bandamento/laminação sofre progressiva obliteração, e a rocha torna-se mais homogênea enquanto a sua densidade diminui sensivelmente. Aparece igualmente um discreto fraturamento perpendicular ao bandamento. Os cristais de granada sofrem alteração crescente. Seu número e tamanho diminuem, até sobrarem grãos altamente corroídos e fraturados, dispersos em uma abundante matriz composta de litioforita e de goethita subordinada. Os grãos de quartzo, embora mais resistentes à alteração, sofrem também progressiva dissolução. Sinais de caulinita mal cristalizada aparecem em finos níveis lenticulares de coloração branca.

Após perder todas as suas características primárias, a rocha apresenta-se como um produto homogêneo, microporoso, bastante leve, de coloração preta. Litioforita e goethita, bem como grãos de quartzo fortemente corroídos são os constituintes principais deste horizonte. Muito localmente foram encontrados vestígios de uma couraça ferro-manganesífera altamente porosa, porém, altamente litificada e muito densa, composta basicamente de litioforita e vernadita [$Mn(OH)_4$ ou $MnO(OH)_2$] algo subordinada, além de traços de quartzo. Tal fácies da crosta deve ter-se formado em locais melhor drenados do manto intempérico. Em certos setores, a parte superior do perfil de alteração exibe uma fácies protopisolítica, ocasionalmente pisolítica. Neste caso, pseudopisólitos ferro-manganesíferos arredondados a sub-arredondados, ainda interligados ou não, encontram-se envolvidos por uma matriz composta de quartzo, vernadita, goethia e litioforita. Finalmente, depósitos coluviais formados principalmente por grãos de quartzo pobremente selecionados, fragmentos de quartzitos e abundantes grânulos manganesíferos envoltos em uma matriz maciça a porosa composta predominantemente por goethita, caulinita, gibbsita e grãos de quartzo em proporções variáveis.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A abundância das formações manganesíferas e de formações ferríferas bandadas na região de Natividade sugere uma importante atividade exalativa associada à formação da

seqüência vulcano-sedimentar da parte norte da Faixa Brasília, em particular, próximo à cidade de Natividade.

As formações manganesíferas da região de Natividade são gonditos clássicos, compostos basicamente de espessartita, contendo algum ferro e de quartzo. Com o aumento do grau de alteração, para cima, o bandamento/laminação dos gonditos sofre progressiva obliteração e passa gradativamente para produtos de degradação mais acentuada, até uma couraça fortemente litificada e depósitos coluviais cimentados por oxi-hidróxidos de ferro e manganês. A degradação da espessartita e a dissolução do quartzo sofrem progressivo aumento para cima. Forma-se, então, uma matriz composta de litioforita predominante e de goethita subordinada. São observados vestígios de uma couraça ferro-manganesífera porosa, altamente litificada de alta densidade constituída por litioforita com vernadita e goethita subordinadas. A fácies protopisolítica é formada por pseudopisólitos ferro-manganesíferos, ainda interligados ou não, constituídos essencialmente de vernadita, goethita e quartzo em proporções variadas e quantidades apreciáveis de litioforita, caulinita e gibbsita, envoltos por uma matriz constituída essencialmente de quartzo e/ou de oxi-hidróxidos de ferro e manganês acima supracitados.

A espessa cobertura de alteração possibilita um enriquecimento de Mn e conseqüente formação de pequenos depósitos supergênicos de interesse econômico. Conseqüentemente, recomenda-se dar maior atenção às rochas manganesíferas de origem química e aos seus produtos de alteração intempéricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRUZ, E.L.C.C. & KUYUMIJIAN, R.M. 1999. Mineralizações Auríferas Filonianas do Terreno Granito-Greenstone do Tocantins. *Rev. Bras. Geoc.*, 29(3):291-298.

DARDENE, M.A. 2000. The Brasília Fold Belt. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; TOMAZ FILHO, A. & CAMPOS, D.A. (eds.) *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, International Geologic Congress, 31:231-263.

SILVA, E.R.P. 1987. Estudo das Ocorrências Auríferas da Áreas de Natividade-GO. Belém, UFPA/Centro de Geociências, 125p. Tese de mestrado.

QUEIROZ J.P.C.; KOTSCHOUBEY, B. & LAFON, J.M. 2001. Geologia e mineralização da área de chapada, Tocantins. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 7. Resumos expandidos. Belém, SBG. CD-ROM.

OS SULFETOS SEDIMENTARES DE SÃO MARTIM, SW DO CINTURÃO ARAGUAIA: ROCHAS HOSPEDEIRAS E COMPOSIÇÕES MINERALÓGICA E QUÍMICA DO MINÉRIO

Neves, M.P.[1]; Villas, R.N.[1]; Kotschoubey, B.[1]; Lima, A.P.[1]; Costa, U.A.P.[1] & Osborne, G.[2]

[1]Centro de Geociências (UFPA); [2] Western Mining Company (WMC), Austrália.

ABSTRACT

The São Martim Prospect is located in the SW portion of the Neoproterozoic Araguaia fold belt and is characterized by conformable sedimentary sulfides hosted by black greywackes and calcirudites that belong to a locally sheared sequence consisting of pelites intercalated with diamictites, impure limestones and siliciclastic rudaceous rocks. Pyrite, chalcopyrite, sphalerite and mackinawite are the main sulfides. Among the gangue minerals calcite, ankerite, quartz, stilpnomelane, F-apatite and ilmenite are dominant. Most sulfide and gangue minerals have been confirmed by SEM-EDS analyses. Anomalous values of Cu, Ni, Zn, Pb and Co are recorded especially in the rudaceous rocks. Many geological, mineralogical and chemical characteristics of the São Martim Prospect allow it to be described as an example of Kupferschiefer-type mineralization.

INTRODUÇÃO

O Alvo São Martim (ASM) situa-se a cerca de 35 km a SE de Redenção (PA), no SW do Cinturão Araguaia (CA), de idade neoproterozóica. Furos de sondagem revelaram leitos ricos em sulfetos em meio a rochas sedimentares clásticas e químicas. Com base em amostras do furo SMD-15, caracterizou-se a mineralização de sulfetos, com ênfase nas rochas hospedeiras, modo de ocorrência, constituição e feições texturais do minério.

O CA, de direção submeridiana, é constituído pelos grupos Estrondo (inferior) e Tocantins (superior), o primeiro encoberto, a leste e norte, por rochas sedimentares da bacia do Parnaíba, e o outro repousando, a oeste, discordantemente sobre o cráton Amazônico. Estes grupos são representados essencialmente por rochas metassedimentares clásticas, com grau de metamorfismo que decresce de leste para oeste. No Grupo Tocantins, composto pelas formações Pequizeiro (clorita-muscovita-quartzo xistos, filitos e quartzitos), na base, e Couto Magalhães (ardósias, metassiltitos, metarcósios, metagrauvacas e quartzitos), no topo, o metamorfismo alcança a fácies xisto-verde baixo, mas, próximas do cráton Amazônico, as rochas mostram-se pouco a não metamorfisadas.

GEOLOGIA DO ALVO SÃO MARTIM

No ASM, situado nos domínios da Formação Couto Magalhães, ocorrem pelitos intercalados com diamictitos, calcários impuros,

grauvacas e rochas rudáceas carbonáticas e siliciclásticas, além de *sills* métricos de diabásio. Os pelitos, de cor cinza e localmente muito deformados, mostram leitos de siltito e arenito fino com intercalações de calcário. São compostos de quartzo, argilominerais, calcita e raros pseudonódulos de arenito carbonático mais grosso. Os diamictitos também são cinzentos e compostos por clastos de quartzo, silexito, calcário e rocha quartzo-carbonática imersos em uma matriz pelítica. Já os calcários impuros consistem de calcita fina, quartzo, sílex e material carbonoso. Na transição para a rocha rudácea, o calcário mostra abundante calcita fina com linhas onduladas de material carbonoso, além de finos leitos ricos em pirita e esfalerita. As grauvacas consistem de clastos (quartzo, calcita, sílex e fragmentos líticos), sulfetos imersos em uma matriz carbonosa de turfa, antracito ou coque (espectroscopia IV). Os fragmentos líticos são principalmente de silexito, rocha quartzo-carbonática, siltito com mica e arenito síltico contendo plagioclásio e clorita. Ocorre também gipsita na forma de leito ou veio centimétrico e ao redor de cristais de pirita, sugerindo oxidação deste sulfeto. Além de fragmentos líticos, as rochas rudáceas são constituídas por sulfetos, calcita, ankerita, F-apatita (3,5% F), quartzo, monazita, ilmenita, estilpnomelano (Si=20,15%, Al=2,48%, Fe=18,5%, Mg=2,15%, K=0,96%), todos confirmados no MEV-EDS. Os fragmentos líticos são principalmente de calcário e silexito. Nestas rochas destacam-se oóides de formas concêntricas, interpretados como pseudofósseis.

MINERALIZAÇÃO DE SULFETOS

Nas grauvacas, os sulfetos consistem de pirita e, subordinadamente, calcopirita e esfalerita. A pirita ocorre como a) clastos, alguns centimétricos (Figura 1), b) cristais subédricos a euédricos de pequenas dimensões na matriz carbonosa (Figura 2), c) constituintes dos fragmentos líticos e d) em microfraturas (Figura 3). A calcopirita ocorre em alguns fragmentos líticos e como cristais imersos na matriz carbonosa. Já a esfalerita forma grãos anédricos, comumente associados aos de pirita. Nas rochas rudáceas destacam-se pirita, esfalerita, calcopirita e, possivelmente, macknawita (Figura 4), além de bornita/digenita como produto de alteração. A pirita ocorre como clastos, cristais isolados e agregados (Figura 5), alguns framboidais, em microfraturas (Figura 6) e em planos de clivagem da calcita. Os clastos apresentam textura esqueletal e inúmeras fraturas preenchidas por calcita, nas quais se dá a substituição do sulfeto pelo carbonato (Figura 7). A ocorrência dos cristais é semelhante àquela nas gravaucas. A calcopirita ocorre associada à calcita e ao estipnomelano, e também nos veios de calcita. Os cristais de esfalerita têm forma irregular e estão associados aos outros sulfetos, mas também ocorrem isoladamente. Já a macknawita está associada à pirita e calcopirita com formas irregulares e, por vezes, mostra grãos inclusos na pirita e na calcopirita.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Examinando-se a tabela 1 percebe-se, em geral, que: 1) nos pelitos os teores de Cu, Pb, Zn, Ni e Cr são <100 ppm; 2) os teores de Zn são, exceto para as rochas rudáceas, maiores que os de Pb e até mesmo que os de Cu,; e 3) os teores de Ni são maiores que os de Cr. Fica evidente, também, o aumento progressivo dos teores de Cu, Pb, Zn e Ni no sentido grauvaca→calcário impuro superior→rochas rudáceas. O inverso se dá com o Cr. Os dados para Co são limitados, mas revelam teores de até 440ppm. Elevados teores de Cu, Zn e Ni, nos intervalos não ou levemente intemperizados, refletem a presença de calcopirita, esfalerita e mackinawita, respectivamente. Os altos teores de Cu, Zn, Ni e Co entre 42 e 30m resultam, provavelmente, de enriquecimento supergênico. Au e Ag mostram concentrações inexpressivas.

INTERPRETAÇÕES E CONCLUSÕES

Muitas das variedades litológicas e estruturas deformacionais sin-sedimentares e/ou diagenéticas descritas por Nogueira *et al.* (2001) para o membro superior da seqüência foram reconhecidas no furo SMD-15, observando-se, adicionalmente, rochas pelíticas na base, que podem representar a transição do membro intermediário para o superior. Igualmente, clastos de calcário e de rocha quartzo-carbonática nos pelitos podem marcar o início da deposição do membro superior, que precederam os fluxos gravitacionais que formaram as rochas rudáceas sobrejacentes. Outras diferenças têm a ver com a ocorrência de gipsita nas gravaucas e dos *sills* de diabásio, bem como de clastos de silexito e de sulfetos nas rochas rudáceas. A associação silexito/sulfeto é sugestiva de atividade exalativa alhures, dando origem a esses clastos. Todas as rochas apresentam material carbonoso, sugerindo que as condições em que se formaram eram redutoras, notadamente no ambiente de deposição das grauvacas. Há também veios e vênulas de calcita, registrando um período de fraturamento das rochas após a intrusão dos *sills*. Os sulfetos estão contidos principalmente nas grauvacas e rochas rudáceas carbonáticas e siliciclásticas e consistem de pirita, calcopirita, esfalerita e mackinawita nesta ordem de abundância. Dados químicos revelam os mais altos teores de Cu, Zn e Ni nas zonas mineralizadas respectivamente com calcopirita, esfalerita e mackinawita. As análises mostram também moderadas concentrações de Co nas rochas rudáceas e, localmente, elevado teor de Pb nas grauvacas, sugerindo a presença de galena, talvez finamente granulada e, por isso, não identificada petrograficamente. A despeito de algumas diferenças, a ocorrência de sulfetos de São Martim assemelha-se aos depósitos tipo *Kupferschiefer* da Europa Central (p.ex. Boyle *et al.*, 1989)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOYLE, R.W.; BROWN, A.C.; JEFFERSON, C.W.; JOWETT, E.C. & KIRKHAM, R.V. (eds.). 1989. *Sediment-hosted stratiform copper deposits*. Geological Association of Canada, Special Paper 36, 710p.

NOGUEIRA, A.; GORAYEB, P.S.S. & HIDALGO R. 2001. *Projeto São Martim*. Relatório semestral de atividades. UFPA, Centro de Geociências, 27p. (inédito).

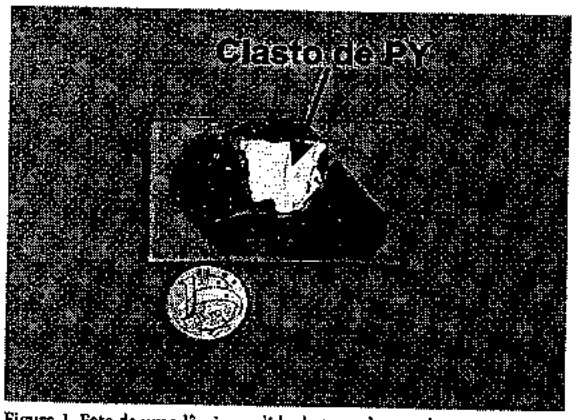


Figura 1. Foto de uma lâmina polida destacando um clasto centimétrico de pirita (PY) na grauvaca.



Figura 2. Fotomicrografia de um cristal euédrico de pirita na matriz carbonosa da grauvaca.

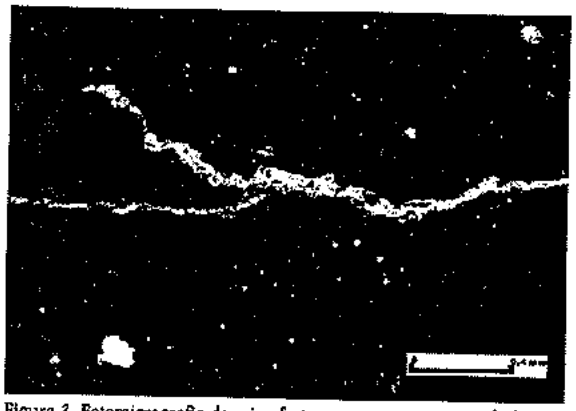


Figura 3. Fotomicrografia de microfratura na grauvaca preenchida por pirita.



Figura 4. Fotomicrografia dos sulfetos presentes nas rochas rudáceas. Pirita (PY), calcopirita (CALC), esfalerita (ESF), mackinawita (MACK).



Figura 5. Fotomicrografia de agregados de cristais de pirita nas rochas rudáceas.



Figura 6. Fotomicrografia de microfraturas nas rochas rudáceas preenchidas por pirita.

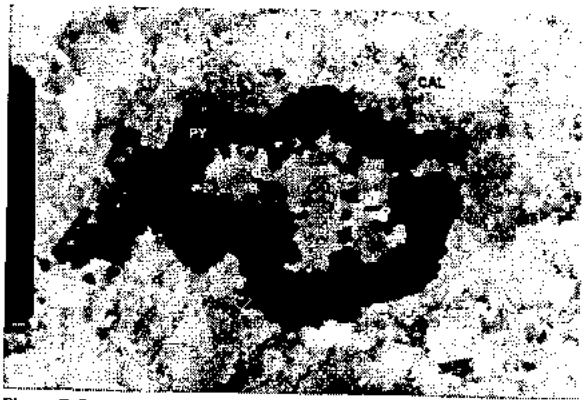


Figura 7. Fotomicrografia de um clasto de pirita (PY) substituída por calcita (CAL) nas bordas e nas partes centrais.

Tabela 1. Concentrações (ppm) de alguns metais presentes nas zonas mineralizadas com sulfetos em testemunhos do furo SMD-15 do Alvo São Martim. Fonte: WMC

Rocha	Intervalos (m)	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr
Rocha Rudácea	30,00 – 42,00 (1) (2)	1017	155	428	241	197	33
	42,00 - 43,00	1750	215	518	615	242	34
	43,00 - 45,00	2720	248	140	658	440	15
	45,50 - 47,95	2540	396	2330	565	-	12
Calcário Impuro	47,95 - 51,20	308	204	741	86	-	67
	51,20 - 54,56	432	206	405	79	-	70
Grauvaca	54,56 - 57,00	224	185	314	85	-	92
	57,00 - 59,50	340	182	245	106	-	119
	59,50 - 62,22	291	840	3810	97	-	102
	62,22 - 64,74	184	108	157	88	-	61
	64,74 - 66,69	282	78	145	85	-	82
Calcário Impuro	66,69 - 68,00	63	88	77	44	-	20
	68,00 - 70,33	88	47	88	48	-	30
Pelito	70,33 - 111,60 (1)	44	48	103	63	-	35
	111,60 – 121,73 (1) (3)	43	288	153	52	-	33
	121,73 - 150,40 (1)	36	92	113	50	-	31

(1) média dos teores para este intervalo; (2) intervalo muito intemperizado; (3) com leito de calcário impuro entre 113,1 e 115,5 m.

QUÍMICA MINERAL DA CLORITA DE GRANITOS E GREISENS DO MACIÇO ANTÔNIO VICENTE, SUÍTE INTRUSIVA VELHO GUILHERME, PROVÍNCIA ESTANÍFERA DO SUL DO PARÁ

Teixeira, N.P.[1]; Bettencourt, J.S.[2]; Fernandes, C.M.D.[1]; Pinho, S.C.C.[1]; Cruz, V.L.[1]; Paiva Júnior, A.L.[1]

[1]Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. noslin@ufpa.br;
[2]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. jsbetten@usp.br.

ABSTRACT

This work refers to chemical of the chlorite present in granitic rocks and greisens of the Antônio Vicente massif. In relation to granites and greisens, the investigation shows a large compositional variation in the chlorite investigated. The chemical data revealed that in the same prevailed the mechanisms of substitutions equivalent more or less those established by the equation $2[(Al_{+1}R^{2+}_{+3/2}\square_{1/2})^{VI}$ or $(Si_{-1}Al_{+1})^{IV}(Al_{-1}R^{2+}_{+3/2}\square_{-1})^{VI}]$. In what refers its classification, it is had: (1) in the biotite-amphibole syeno to monzogranite shows a variable composition between the pseudothuringite and the ripidolite; (2) in the biotite-amphibole syeno to alkali-feldspar granite presents variable composition, corresponding to the brunsvigite, afrosiderite, pseudothuringite and bavalite; (3) in the biotite syenogranite it exhibits composition corresponding to the pseudothuringite. In the chlorite-siderophyllite-muscovite-quartz greisen, it corresponds to the pseudothuringite. In relation to the crystallization temperature, it was considered the following results: (1) the chlorite of the biotite-amphibole syeno to alkali-feldspar granite possesses the lowest Al^{IV} contents in the structural formule, varying entity 1,023 and 1,491, which correspond to an interval of crystallization temperature between 267ºC and 418ºC; (2) the chlorite of the biotite-amphibole syeno to monzogranite shows values of intermediary Al^{IV}, locating between 1.423 and 1.557, that correspond to temperatures between 395ºC and 439ºC; (3) the chlorite of the biotite syenogranite possesses the highest contents of Al^{IV}, 1.724 and 1770 and they correspond to temperatures between 493ºC and 507ºC; 4) the chlorite of the greisen, whose values of Al^{IV} are, in general, higher than those of the granites (1.617 and 2.033), it showed a temperature varying from 458ºC to 592ºC.

INTRODUÇÃO

Nos granitos do maciço Antônio Vicente e nos greisens a ele associados (Teixeira & Dall'Agnol, 1991), a clorita está relacionada ao estágio de alterações hidrotermais pós-magmáticas, que afetaram as diversas fácies graníticas, em diferentes graus, e culminaram com a formação de corpos de greisen. Ela ocorre associada tanto à alteração do plagioclásio primário, quanto à biotita. Os grãos analisados correspondem à

clorita presente nas fácies biotita-anfibólio sieno a monzogranito (diferenciado menos evoluído), biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito e biotita sienogranito (diferenciado mais evoluído), bem como em clorita-siderofilita-muscovita-quartzo greisen (Teixeira, 1999).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A clorita investigada mostra, em relação aos granitos e greisen, uma nítida variação composicional. Os teores médios de Si são mais elevados no biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito (2,50 - 2,97%), decrescendo no sentido do biotita-anfibólio sieno a monzogranito (2,44 - 2,51%) e biotita sienogranito (2,23 - 2,27%) e do clorita-siderofilita-muscovita-quartzo greisen (1,96 - 2,38). O ferro total aumenta no sentido do biotita-anfibólio sieno a monzogranito para o biotita sienogranito e decresce desse último para o clorita-siderofilita-muscovita-quartzo greisen. O MnO aumenta no sentido do biotita-anfibólio sieno a monzogranito para o biotita sienogranito e deste para o clorita-siderofilita-muscovita-quartzo greisen. Os conteúdos de CaO e TiO_2 decrescem no mesmo sentido. Os conteúdos de Al_2O_3 e de MgO são mais elevado no biotita-anfibólio sieno a monzogranito, decrescem no biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito e voltam crescer no sentido da fácies biotita sienogranito. No greisen, o Al_2O_3 possui os valores mais elevados, enquanto que o MgO torna-se inexpressivo. F e Cl estão quase sempre presentes, com o F apresentando os mais altos teores na clorita da fácies biotita-anfibólio sieno a monzogranito (0,07 - 0,35%) e os mais baixos na clorita do biotita sienogranito (0,00 - 0,11%) e do clorita-siderofilita-muscovita-quartzo greisen (0,00 - 0,01), ocorrendo o mesmo com o Cl.

A análise e interpretação dos dados químicos demonstrou que na clorita investigada prevaleceram os mecanismos de substituições mais ou menos equivalentes àqueles estabelecidos pela equação $2[(Al_{+1}R^{2+}_{+3/2}\square_{1/2})^{VI}$ ou $(Si_{-1}Al_{+1})^{IV}(Al_{-1}R^{2+}_{+2}\square_{-1})^{VI}]$ fornecida por Cathelineau (1988).

CLASSIFICAÇÃO

Tomando-se por base a proposta de Hey (1954) para classificação e nomenclatura de cloritas, os dados químicos indicaram para a clorita estudada a seguinte classificação: (1) na fácies biotita-anfibólio sieno a monzogranito mostra um a composição entre a da pseudothuringita e da ripidolita, próximo ao campo da variedade afrosiderita, variedade da ripidolita; (2) na fácies biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito apresenta composição variável, correspondendo à brunsvigita, afrosiderita, pseudothuringita e bavalita, variedade da dafnita; (3) na fácies biotita sienogranito exibe composição correspondente à pseudothuringita. Em relação ao clorita - siderofilita - muscovita - quartzo greisen, corresponde à pseudothuringita.

CONDIÇÕES DE CRISTALIZAÇÃO

De acordo com Cathelineau & Nieva (1985) e Cathelineau (1988) há uma íntima relação entre a variação composicional da clorita e a temperatura de cristalização. Nos estudos realizados por tais autores em clorita ocorrente no campo geotermal de Azufres (México), foi observado que o conteúdo de Al^{IV} no sítio tetraedral da clorita e o conteúdo de K e a ocupação total intercamadas da illita aumentam com a temperatura. Essas variações químicas são relacionadas, principalmente, ao marcante decréscimo na fração molar dos membros finais ricos em Si^{IV} (caolinita para clorita e pirofilita para illita), que torna-se desprezível a aproximadamente 300ºC. Outras mudanças químicas, tais como a variação nos conteúdos de Fe e Mg são parcialmente influenciadas pela temperatura, sendo, contudo, fortemente dependentes do ambiente geológico e, conseqüentemente, da composição das soluções envolvidas. Cathelineau & Nieva (1985), consideram que variações nas quantidades de Al^{IV} com a temperatura a razões Fe/(Fe+Mg) constantes, podem propiciar um bom geotermômetro.

Cathelineau (1988) estabeleceu um modelo geotermométrico para clorita e illita, baseado nas variações dos sitios de ocupação da estrutura cristalina dessas fases minerais, principalmente Al^{IV} e a ocupação $(6\text{-}Al^{IV}\text{-}(Mg+ Fe^{2+}) = VAC$, como dependentes da temperatura e propôs a equação $T^{o}C=321,9772(Al^{IV})\text{-}61,9229$ para calcular a temperatura de cristalização da clorita como uma função do conteúdo de Al^{IV}. Essa equação representa uma reta de regressão com r=0,64.

Como comentado, a clorita estudada, mostra uma ampla variação nas quantidades de Al^{IV} e apresenta, por outro lado, razões Fe/(Fe+Mg), praticamente constantes.A aplicação da equação de Cathelineau (1988), revelou os seguintes resultados: (1) a clorita da fácies biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito possui os mais baixos teores de Al^{IV} na fórmula estrutural, variando ente 1,023 e 1,491, os quais correspondem a um intervalo de temperatura de cristalização entre 267ºC e 418ºC; (2) a clorita da fácies biotita-anfibólio sieno a monzogranito mostra valores de Al^{IV} intermediários, situando-se entre 1,422 e 1,557, que equivale a temperaturas entre 395ºC e 439ºC; (3) a clorita da fácies biotita sienogranito possui os mais altos conteúdos de Al^{IV}, 1,724 e 1,770 e correspondem a temperaturas entre 493ºC e 507ºC; 4) a clorita do greisen, cujos valores de Al^{IV} são, em geral, mais elevados do que aqueles dos granitos (1,617 e 2,033), mostrou uma temperatura variando de 458ºC a 592ºC.

As temperaturas de cristalização estimadas para a clorita estudada, quando comparadas com dados da literatura (Scherba, 1970, Haapala, 1977, Haapala & Kinnunen, 1979, Durisova, 1978, Kinnaird et al., 1985, Pollard et al., 1989, Borges, 1997), obtidos através de estudos de química mineral, inclusões fluidas de fases minerais de depósitos hidrotermais (associadas à rochas graníticas, pegmatitos e a corpos de greisens), bem como através da interpretação do equilíbrio de fases, parecem coerentes, uma

vez que situam-se dentro dos limites das temperaturas reinantes nos ambientes hidrotermais estudados pelos autores supracitados. São compatíveis com o campo de estabilidade da clorita em ambiente metamórfico (Winkler, 1977).

CONCLUSÕES

A clorita investigada mostra quimicamente, em relação aos granitos e greisen, uma nítida variação composicional. A análise dos dados químicos mostrou que na mesma prevaleceram os mecanismos de substituições mais ou menos eqüivalentes aqueles estabelecidos pela equação $2[(Al_{+1}R^{2+}_{+3/2}\square_{1/2})^{VI}$ ou $(Si_{-1}Al_{+1})^{IV}(Al_{-1}R^{2+}_{+2}\square_{-1})^{VI}]$. No que se refere a sua classificação, tem-se: (1) na fácies biotita-anfibólio sieno a monzogranito mostra um composição entre a da pseudothuringita e da ripidolita, próximo ao campo da variedade afrosiderita, variedade da ripidolita; (2) na fácies biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito apresenta composição variável, correspondendo à brunsvigita, afrosiderita, pseudothuringita e bavalita,variedade da dafnita; (3) na fácies biotita sienogranito exibe composição correspondente à pseudothuringita. No clorita-siderofilita-muscovita-quartzo greisen, corresponde à pseudothuringita. Em relação à temperatura de cristalização, estimou-se os seguintes resultados: (1) a clorita da fácies biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito possui os mais baixos teores de Al^{IV} na fórmula estrutural, variando ente 1,023 e 1,491, os quais correspondem a um intervalo de temperatura de cristalização entre 267°C e 418°C; (2) a clorita da fácies biotita-anfibólio sieno a monzogranito mostra valores de Al^{IV} intermediários, situando-se entre 1,422 e 1,557, que eqüivale a temperaturas entre 395°C e 439°C; (3) a clorita da fácies biotita sienogranito possui os mais altos conteúdos de Al^{IV}, 1,724 e 1,770 e correspondem a temperaturas entre 493°C e 507°C; 4) a clorita do greisen, cujos valores de Al^{IV} são, em geral, mais elevados do que aqueles dos granitos (1,617 e 2,033), mostrou uma temperatura variando de 458°C a 592°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem aos Profs. Drs. Silvio Vlach e Excelso.Ruberti e ao técnico Marcos Mansueto pelo apoio e orientação dados durante a realização das análises químicas em fase minerais realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e à FAPESP (Processo nº 96/3942-0), pelo apoio financeiro ao desenvolvimento do projeto.

Este trabalho foi uma contribuição ao PRONEX (103-98/MCT/CNPq - Proc. 66.2103/98-0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORGES, R.M.K. 1997. *Petrografia e química mineral dos greisens associados ao Granito Água Boa - Mina Pitinga (AM): um estudo dos processos de formação de greisens.* Belém, UFPA/Centro de Geociências, 190p. Dissertação de mestrado.

CATHELINEAU, M. 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23: 471-485.

CATHELINEAU, M. & NIEVA, D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.* 95: 235-244.

DURISOVA, J. 1978. Geothermometry in the minerals from the tin deposits of the eastern Krusne hory Mts. (Czechoslovakia). *Metallization Associated with Acid Magmatism*, 3: 325-335.

HAAPALA, I. 1977. Petrogrphy and geochemistry of the Eurajoki stock. A rapakivi-granite complex with greisen-type mineralization in southwestern Finland. *Geol. Surv. Finland Bull*, 286, 128p.

HAAPALA, I. & KINNUNEN, K. 1979. Fluid inclusions in cassiterite and beryl in greisen veins in the Eurajoki Stock, Southwesthern Finland. *Econ. Geol.* 74: 1231-1238.

HEY, M.H. 1954. A reviews of the chlorites. *Mineral. Magazine*, 224, 30: 277-292.

KINNAIRD, J.A.; BOWDEN, P.; IXER, R.A. & ODLING, N.W.A. 1985. Mineralogy, geochemistry and mineralization of the Ririwai complex, northern Nigeria. *Jour. Afr. Earth Sci.*, 1/2:185-222.

KRANIDIOTIS, P. & MACLEAN, W.H. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami Quebec. *Econ. Geol.*, 82: 1898-1911.

POLLARD, P.J.; TAYLOR, R.G. & TATE, N.M. 1989. Textural evidence for quartz and feldspar dissolution as a mechanism of formation for Maggs Pipe, Zaaiplaats tin mine, South Africa. *Mineral. Deposita* 24: 210-218.

SCHERBA, G.N.,1970. Greisens. *Int. Geol. Rev.* 12: 114-150; 239-255.

TEIXEIRA, N.P. & DALL'AGNOL, R. 1991. Geologia e Petrografia do Maciço Granítico Antônio Vicente. Região de São Félix do Xingu/PA. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Sér. Ciênc.Terra* 3: 45-73.

TEIXEIRA, N.P. 1999. Contribuição ao Estudo das rochas granitóides da Suíte Intrusiva Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 508p. Tese de doutorado.

WINKLER, H.G.F. 1977. *Petrogênese das Rochas Metamórficas.* Editora Edgar Blücher, 254p.

QUÍMICA MINERAL DE ANFIBÓLIO E BIOTITA DO MACIÇO GRANÍTICO ANTÔNIO VICENTE

Teixeira, N.P.[1]; Bettencourt, J.S.[2]; Fernandes, C.M.D.[1]; Pinho, S.C.C.[1]; Cruz, V.L.[1] & Paiva Júnior, A.L.[1]

[1]Centro de Geociências (UFPA). noslin@ufpa.br
[2]Instituto de Geociências (USP). jsbetten@usp.br

ABSTRACT

This paper refers to chemical of the amphibole presents in biotite-amphibole syeno to monzogranite and biotite-amphibole alkali-feldspar granite and of the biotite of the biotite syenogranite of the Antônio Vicente massif. The chemical data of the amphibole present in the biotite-amphibole syeno to monzogranite and biotite-amphibole syeno to alkali-feldspar granite indicates that the same belongs to the group of the calcic amphibole, with prevalence of the hastingsitic and ferro edenitic composition, respectively.

The composicional variation observed among the two groups of amphibole shows a clear trend of reduction in the fugacity of oxygen conditions during the magmatic differentiation in the sense of the biotite-amphibole syeno to monzogranite for the biotite-amphibole syeno to alkali-feldspar granite. The amphibole of the biotite-amphibole syeno to monzogranite began its crystallization under intermediary conditions of xfO_2 and it developed for low conditions of xfO_2, while the amphibole of the biotite-amphibole syeno to alkali-feldspar granite crystallized in low conditions of fugacity of oxygen.

The studied biotite possesses annitic composition, tending to aluminous annitic composition. The shortage or absence magnetite and titanite in the mineral assemblage constituent of the biotite syenogranite allied to relativaly high Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios suggest reduced conditions in the generator magmatic liquid of the same and indicates that its crystallization occurred in of low oxygen fugacity environment a little below the FMQ buffer.

The absence of deformational structures in the massif, the discordant character of the plutons, development of contact aureole grading outward from hornblende hornfels to albite-epidote hornfels facies, and the presence of micrographic intergrowths suggest the high level of emplacement under pressures relatively low, probably of the order of 100 ± 50 MPa.

INTRODUÇÃO

O maciço granítico Antônio Vicente pertence à Suíte Intrusiva Velho Guilherme (CPRM/DNPM, 1997) e faz parte da Província Estanífera do Sul do Pará (Abreu & Ramos 1974). Aflora na região sul-sudeste do Estado do Pará, na extremidade oeste da serra dos Carajás, aproximadamente 50 km a noroeste da cidade de São Félix do Xingu (Teixeira, 1999). Apresenta forma amebóide e ocupa uma área equivalente a 600 km². É intrusivo a norte em rochas do Complexo Xingu, do Grupo São Sebastião e da Formação Sobreiro (Grupo Uatumã), a nordeste em rochas do Grupo São Sebastião, a leste em rochas do Complexo Xingu, a sudeste e sul em rochas das Formações Sobreiro e Iriri (Grupo Uatumã) e a oeste e noroeste no Granito Parauari (Teixeira 1999). É anorogênico, tem caráter hololeucocrático a leucocrático, composição sieno a monzogranítica, com termos álcali-feldspato graníticos subordinados. Foi afetado, em diferentes graus, por alterações tardi a pós-magmáticas e hospeda mineralizações de Sn e outros metais (Ta, Nb, Zr, Y etc). Tem natureza subalcalina, é peraluminoso a metaluminoso, de afinidade tectonomagmática intra-placa e assemelha-se aos granitos do tipo-A, do sub-grupo-A_2 (Teixeira, 1999). Datações Pb-Pb em zircão, por evaporação de Pb, indicaram uma idade de 1867 ± 4 Ma para o maciço Antônio Vicente (Teixeira *et al.*, 2002a).

PETROGRAFIA

Teixeira & Dall'Agnol (1991) distinguiram no interior do maciço quatro domínios petrográficos principais: 1- biotita-anfibólio-sienogranito com biotita-anfibólio-monzogranito subordinado, pouco afetados por processos de alterações tardias; 2- anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-anfibólio-sienogranito a álcali-feldspato-granito, biotita-sienogranito com clorita e álcali-feldspato-granito; 3- biotita-sienogranito com biotita-monzogranito subordinado. Essa última variedade mostra-se afetada, em diferentes graus, por alterações hidrotermais tardias que se tornam, as vezes, muito intensas; 4- biotita-monzogranito, sem alterações importantes, com biotita-sienogranito subordinado. Localmente, foram caracterizados micromonzogranito e sienogranito a monzogranito granofírico.

Associados à fácies biotita-sienogranito foram identificados, localmente, zonas e corpos de greisens e veios de fluorita com espessura milimétrica e centimétrica. Dentre os greisens foram distinguidos os tipos: a) muscovita-quartzo-greisen; b) clorita-quartzo- greisen; c) clorita-"siderofilita"-muscovita-quartzo-greisen (Teixeira 1999).

Apesar das variações mineralógicas, as diversas fácies guardam muitas semelhanças texturais. A ampla maioria apresenta textura hipidiomórfica granular, podendo mostrar granulação grossa, algumas vezes porfirítica, ou variável de equigranular a heterogranular, média a fina. Os granitos são geralmente de coloração acinzentada, com tipos rosados associados. Tons avermelhados e acinzentados são encontrados em granitos mais intensamente afetados por alterações hidrotermais pós-magmáticas (Teixeira, 1999).

Quartzo, álcali-feldspato pertítico e plagioclásio sódico (albita-oligoclásio) são os minerais essenciais. A biotita é o mineral máfico principal (Teixeira, 1999). Anfibólio e biotita também ocorrem na fácies a biotita e anfibólio. Os minerais acessórios

primários incluem zircão, ilmenita, magnetita, titanita, e apatita. Os minerais de alteração hidrotermal pós-magmática característicos são sericita, muscovita fengítica, clorita, fluorita, epidoto, topázio, microclina pertítica, albita, alanita, monazita e minerais argilosos. Cassiterita, calcopirita, kesterita, estanita, fluorcerita-(Ce), torita, torianita, esfalerita, itrocerita, monazita, bodenita e xenotímio, entre outros, estão associados aos granitos mais intensamente alterados e aos mica-quartzo greisens (Teixeira, 1999).

QUÍMICA MINERAL

As fases minerais aqui abordadas referem-se exclusivamente ao anfibólio primário presente nas fácies biotita–anfibólio sieno a monzogranito e biotita–anfibólio sieno a álcali – feldspato granito, e a biotita da fácies biotita sienogranito.

Anfibólio

Os dados químicos relativos ao anfibólio do biotita-anfibólio sieno a monzogranito indicam que se trata de hastingsita, com razão Fe/(Fe+Mg) entre 0,6 e 0,8. O anfibólio do biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito, por sua vez, possui composição transicional de hastingsita a ferro-edenita, com razão oscilando de 0,91 a 0,98. Essa distinção, bastante nítida, entre as composições dos dois grupos de anfibólio, é coerente com as observações petrográficas, uma vez que o biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito representa um diferenciado mais evoluído em relação ao biotita-anfibólio sieno a monzogranito no âmbito do maciço.

Biotita

A biotita pertencente ao biotita sienogranito é enriquecida em ferro, com razão Fe/(Fe+Mg) entre 0,85 e 0,89, indicando que se trata de uma mica de composição anítica, tendendo a uma anítica aluminosa. Ela mostra-se enriquecida em Fe^{2+} em relação ao Fe^{3+} e, por conseqüência, razões relativamente altas de Fe^{2+}/Fe^{3+}.

DISCUSSÃO

Apesar da grande semelhança entre os dois grupos de anfibólios, eles distinguem claramente. A variação composicional observada nos dois grupos de anfibólio mostra um nítido "trend" de redução nas condições de fugacidade de oxigênio durante a diferenciação magmática no sentido da fácies menos evoluída (biotita-anfibólio sieno a monzogranito) para aquela mais diferenciada e, relativamente, mais silicosa (biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito). As mais elevadas razões Fe/(Fe+Mg) indicam que o anfibólio do biotita-anfibólio sieno a monzogranito iniciou sua cristalização em condições intermediárias de xfO_2 e evoluiu para condições de xfO_2 relativamente mais baixas, enquanto que o anfibólio do biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito cristalizou em condições de baixa fugacidade de oxigênio.

No que tange à biotita estudada, a escassez ou ausência de magnetita e titanita na paragênese constitutiva da fácies biotita sienogranito aliada a razões relativamente altas Fe^{2+}/Fe^{3+} sugere condições redutoras no líquido magmático gerador da mesma e indica que a sua cristalização ocorreu em ambiente de baixa fugacidade de oxigênio, um pouco abaixo do tampão FMQ.

A ausência de estruturas marcantes no interior do maciço, o caráter francamente discordante em relação às encaixantes e a natureza das mesmas, o desenvolvimento de auréolas de contato transicionais entre as fácies metamórfica albita-epidoto hornfels e hornblenda hornfels (Dall'Agnol, 1980; Teixeira, 1999) e a presença de intercrescimentos micrográficos e mirmequíticos, em algumas fácies do maciço, sugerem que a colocação do mesmo ocorreu em profundidades rasas (Teixeira & Dall'Agnol, 1991; Teixeira, 1999), sob pressões relativamente baixas, provalvelmente da ordem de 100 ± 50 MPa (Dall'Agnol *et. al.*, inédito).

CONCLUSÕES

A química mineral do anfibólio presente no biotita-anfibólio sieno a monzogranito e biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito indica que o mesmo pertence ao grupo dos anfibólios cálcicos, com predominância da composição hastingsítica e ferro-edenítica, respectivamente.

A variação composicional observada entre os dois grupos de anfibólio mostra um claro "trend" de redução nas condições de fugacidade de oxigênio durante a diferenciação magmática no sentido do biotita-anfibólio sieno a monzogranito para o biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito. O anfibólio da fácies biotita-anfibólio sieno a monzogranito iniciou sua cristalização sob condições intermediárias de xfO_2 e evoluiu para condições de xfO_2 baixas, enquanto que o anfibólio da fácies biotita-anfibólio sieno a álcali-feldspato granito cristalizou em baixas condições de fugacidade de oxigênio.

A biotita estudada possui composição anítica, tendendo a uma composição anítica aluminosa. A escassez ou ausência de magnetita e titanita na paragênese constitutiva do biotita sienogranito aliada a razões relativamente altas Fe^{2+}/Fe^{3+} sugere condições redutoras no líquido magmático gerador da mesma e indica que a sua cristalização ocorreu em ambiente de baixa fugacidade de oxigênio, um pouco abaixo do tampão FMQ.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem aos Profs. Drs. Silvio Vlach e Excelso Ruberti e ao técnico Marcos Mansueto pelo apoio e orientação dados durante a realização das análises químicas em fase minerais realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e à FAPESP (Processo nº 96/3942-0), pelo apoio financeiro ao desenvolvimento do projeto.

Este trabalho foi uma contribuição ao PRONEX (103-98/MCT/CNPq - Proc. 66.2103/98-0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F.A.M., RAMOS, C.R. 1974. Estanho do Sul do Pará. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28. *Anais*. Porto Alegre, SBG:11-23.

ANDERSON, J.L. & SMITH, D.R. 1995. The effects of temperature and fO_2 on the Al-horblende barometer. *Amer. Mineral.*, 80:549-559.

CPRM/DNPM. 1997. *Projeto Especial Mapas de Recursos Minerais, de Solo e de Vegetação para a Área do Projeto Grande Carajás-Sub-Programa Mapas metalogenéticos e de Previsão de Recursos Minerais*. Folha São Felix do Xingu-SB-22-Y-B. CPRM, Superintendência Regional de Belém. Relatório Final.

DALL'AGNOL, R. 1980. *Etudes sur des granites du type "Rondonian" en Amazonie Orientale et leurs transformations tardi-magmatiques*. Tolouse, Univ. Paul Sabatier, 348p. Tese de doutorado.

DALL'AGNOL, R.; TEIXEIRA, N.P.; RÄMÖ, O.T.; MOURA, C.A.V.; MACAMBIRA, M.J.B. & BETTENCOURT, J.S. (s.d.). Petrogênesis of the Paleoproterozoic, rapakivi, A – type granites of the Archean Carajás Mining Province, Brazil. Inédito.

TEIXEIRA, N.P. 1999. Contribuição ao estudo das rochas granitóides e mineralizações associadas da Suíte Intrusiva Velho Guilherme, Província Estanífera do Sul do Pará. São Paulo, USP/Instituto de Geociências, 508p. Tese de Doutorado.

TEIXEIRA, N.P. & DALL'AGNOL, R. 1991. Geologia e Petrografia do Maciço Granítico Antônio Vicente. Região de São Félix do Xingu/PA. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Sér. Ciênc.Terra*, 3:45-73.

TEIXEIRA, N.P.; BETTENCOURT, J.S.; MOURA, C.A.V. & DALL'AGNOL, R. 1998. Pb-Pb and Sm-Nd constraints of the Velho Guilherme intrusive Suite and volcanic rocks of the Uatumã Group. South-Southeast Pará-Brasil. *Inter. Geol. Corr. Project 426*: 178-180.

ASPECTOS GEOLÓGICOS E LITOQUÍMICOS DOS GRANITÓIDES CÁLCIO-ALCALINOS PALEOPROTEROZÓICOS DO SUDESTE DE RORAIMA

Almeida, M.E.[1,2] & Macambira, M.J.B.[2]

[1]CPRM-Serviço Geológico do Brasil. Manaus-AM. mealmeida@uol.com.br; [2]UFPA/CG-Laboratório Pará-Iso, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e núcleo PRONEX/UFPA. Belém-PA

ABSTRACT

Three different Paleoporterozoic calc-alkaline granitic suites occur in southeastern State of Roraima (Guyana Shield, Anauá-Jatapu Domain). The generally deformed Martins Pereira biotite-bearing monzogranite to granodiorite (1.97 Ga) shows trace element pattern similar to that of the Igarapé Azul (muscovite)-biotite leucogranite (1.89 Ga). The last one shows moderate negative Eu anomaly and REE fractionation with slightly enrichment in heavy REE. Comparatively, the Água Branca Suite (1.90 Ga) is SiO_2-poor and shows extended composition (hornblende diorites to biotite monzogranites), the lowest K_2O, Nb, Ta and Y and the locally highest Ti, P, Mg, Fe, Sr and Ba contents.

INTRODUÇÃO

Este resumo tem como foco a apresentação dos aspectos litogeoquímicos dos granitóides paleoproterozóicos do sudeste de Roraima (Figura 1), mostrando as principais diferenças entre três tipos graníticos de natureza cálcio-alcalina, representados pelas suítes Martins Pereira (SMP), Água Branca (SAB) e Igarapé Azul (SIA). São abordados aspectos geológicos, petrográficos e geoquímicos destes granitóides, que afloram na porção central do Escudo das Guianas, mais especificamente no Domínio Anauá-Jatapu (Reis e Fraga, 2000), formando parte dos terreno graníticos Martins Pereira-Anauá e Igarapé Azul-Água Branca (Almeida *et al.*, 2002).

CARACTERÍSTICAS DE CAMPO E PETROGRÁFICAS

A SMP (Almeida *et al.*, 2002) faz parte do Terreno Martins Pereira-Anauá (1,97-2,00 Ga) e reúne biotita granodioritos, e monzogranitos com textura porfirítica, matriz média a grossa, isótropos a foliados, com fluxo magmático e, localmente, milonitos e protomilonitos. É formada por três distintas fácies (porfirítica, equigranular e leucogranítica), contendo, como acessórios, epidoto, minerais opacos, muscovita, apatita, allanita, titanita e zircão. Engloba enclaves tonalíticos, ricos em biotita, contendo muscovita e elevadas concentrações de epidoto e titanita.

O Terreno Igarapé Azul-Água Branca (Almeida *et al.*, 2002) (1,89-1,90 Ga) é formado por diversos corpos incluídos na SAB e na SIA. Parte do maciço granítico correlacionado à SAB (Oliveira *et al.*, 1996) é caracterizado por textura equigranular dominante e local porfirítica, além de um zonamento composicional definido por bordas com domínio da fácies à biotita e núcleo formado pela fácies à hornblenda (Almeida *et al.*, 2002), cujos minerais acessórios são titanita, opacos, epidoto, apatita e mais raramente allanita e zircão. A fácies à hornblenda é representada por hornblenda-biotita granodioritos, além de monzogranitos, tonalitos, quartzo-monzodioritos, quartzo-dioritos e dioritos. A fácies à biotita está restrita a monzogranitos, acompanhados por granodioritos, tonalitos e sienogranitos, contendo localmente enclaves da fácies à hornblenda e de biotita monzogranitos de grão grosso (SMP), demonstrando intensa interação físico-química (assimilação).

O principal corpo da SIA (Fraria *et al.*, 1999; Sardinha, 1999; Almeida *et al.*, 2002) tem zonamento assimétrico, com a borda leste apresentando grão fino e tendência leucogranítica; a borda norte tem textura porfirítica incipiente e o núcleo tem grão grosso e percentual de máficos variável (3% a 10%). Caracteriza-se por (muscovita)-biotita leucomonzogranitos (Figura 2) e raros sienogranitos e granodioritos, contendo minerais opacos, epidoto, apatita e zircão. Possui enclaves ricos em biotita, lenticulares, além de xenólitos da SMP, alongados segundo NE-SW e EW.

CARACTERÍSTICAS LITOQUÍMICAS

Quando ainda reunidos indiscriminadamente na SAB (Oliveira *et al.*, 1996), estes granitóides foram genericamente considerados como pertencentes a uma típica associação cálcio-alcalina. Entretanto, após seu desmembramento em outras unidades graníticas (Faria *et al.*, 1999; Almeida *et al.*, 2002), nota-se que, além do caráter cálcio-alcalino (Irvine & Baragar, 1971) (Figura 2), com alto K_2O (Peccerillo & Taylor, 1976) (Figura 3), os granitóides mantidos na SAB apresentam-se mais ricos em MgO, TiO_2 e FeO e empobrecidos em SiO_2, se comparados com os granitóides da SMP e da SIA. Estes últimos atestam também um maior conteúdo de álcalis, sobretudo K_2O (Figura 3), ocorrendo no limite dos campos metaluminoso e peraluminoso do diagrama de *Shand* (Figura 4). A SAB mostra-se francamente metaluminosa (fácies à hornblenda), à exceção da fácies à biotita, que ocasionalmente ocupa o campo peraluminoso, onde dominam os biotita granitóides da SMP (Figura 5).

No diagrama R1xR2 (De La Roche *et al.*, 1980; Batchelor & Bowden, 1985) (Figura 5) a SAB confirma seu caráter composicional expandido, com os tipos à hornblenda variando de monzonitos, monzodioritos a dioritos, localmente olivina gabro, e os tipos à biotita limitados ao campo dos granodioritos. Os tipos à biotita também apresentam superposição composicional com a SMP, marcada por monzogranitos, granodioritos a raramente tonalitos. Neste mesmo gráfico a SIA apresenta-se confinada ao campo dos monzogranitos.

Nos diagramas de variação multielementar, normalizados ao manto primitivo (Thompson *et al.*, 1982), a SAB apresenta baixos valores de Nb e Ta, e elevados de Ti, P, Sr e Ba. Por outro lado, nota-se uma semelhança no comportamento dos elementos-traço entre os granitóides da SMP e da SIA, que, comparativamente com a SAB (fácies à hornblenda), ocorrem com valores altos a moderados de Rb, Nb, Ta, Y e Yb (Figura 6a, b e c). Também nos diagramas de ETR normalizados ao condrito (Boynton, 1984) (Figuras 6c, d, e) a SMP e a SIA mostram padrões similares, marcados por moderado fracionamento, moderada anomalia negativa de Eu e leve enriquecimento em ETRP. Além disso, nos tipos mais ricos em SiO_2 observa-se que o somatório de ETR é mais baixo e a anomalia negativa em Eu é fraca. A SAB, de um modo geral, apresenta fracionamento de ETR moderado a alto e anomalia negativa de Eu similar à SIA.

CONCLUSÕES

A similaridade química da SIA com os granitóides da SMP, em especial aqueles tipos mais ricos em SiO_2 e K_2O, pode indicar alguma relação de gênese entre ambos (fusão parcial?). Esta relação é reforçada pelas evidências de campo e petrográficas, onde os bolsões monzograníticos da SMP também apresentam semelhanças com os tipos da SIA. Modelamento geoquímico semiquantitativo pode auxiliar nesse sentido, verificando se a rocha-fonte sugerida é realmente apropriada.

O caráter cálcio-alcalino mais expandido da SAB, e seu comportamento químico, confirmam a cristalização fracionada como processo dominante (Oliveira *et al.* 1996), envolvendo sobretudo a participação de plagioclásio, anfibólio e óxidos de Fe-Ti. Pelo menos localmente, observa-se ainda a atuação de processos de assimilação e contaminação pela encaixante regional, gerando um produto contaminado (SAB, fácies a biotita) que também se sobrepõe, em termos composicionais, ao possível contaminante (SMP). A utilização de dados isotópicos (Sr, Nd) pode contribuir na definição dessa contaminação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M.E; MACAMBIRA, M.J.B. & FARIA, M.S.G. 2002. A Granitogênese Paleoproterozóica do Sul de Roraima. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 41. Anais. João Pessoa, SBG.

BATCHELOR, R.A. & BOWDEN, P. 1985. Petrogenetic interpretation of granitoid series using multicationic parameters. *Chem. Geol.*, 48: 43-55.

BOYNTON, W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: HENDERSON, P. (ed.). *Rare earth element geochemistry*. Elsevier Publ., p. 63-114.

DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, J.; GRAND CLAUDE, P. & MARCHAL, M. 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R_1-R_2 diagrams and major element analyses - its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol.*, 29, p. 183-210.

FARIA, M.S.G.; LUZARDO, R. & PINHEIRO, S.S. 1999. Litoquímica e petrogênese do Granito Igarapé Azul. *Simpósio de Geologia da Amazônia*, 6, Anais. Manaus, SBG: 577-580.

IRVINE, T.N. & BARAGAR, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canad. J. Earth Sci.*, 8: 523-548.

OLIVEIRA, M.J.R.; ALMEIDA, M.E.; LUZARDO, R. & FARIA, M.S.G. 1996. Litogeoquímica da Suíte Intrusiva Água Branca - SE de Roraima. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 39. Anais. Salvador, SBG, 2:213-216.

PECCERILLO, A. & TAYLOR, S.R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline rocks from Kastamonu area, Northern Turkey. *Contrib. Miner. Petrol.*, 58, 63-81.

REIS N.J. & FRAGA L.M.B. 2000. Geological and tectonic framework of Roraima State, Guyana Shield – An overview. *International Geological Congress*, 31. Abstract. Rio de Janeiro, General Simposia, 9.

SARDINHA, A.S. 1999. *Petrografia do Granito Igarapé Azul, Sudeste do Estado de Roraima*. Belém, UFPA, 32p. Trabalho de Conclusão de Curso.

THOMPSON, R.N.; DICKIN, A.P.; GIBSON, I.L. & MORRINSON, M.A. 1982. Elemental fingerprint of isotopic contamination of Hebredian Paleocene Mantle-derived magmas by Archean sial. *Contrib. Miner. Petrol.*, 79, 59-168.

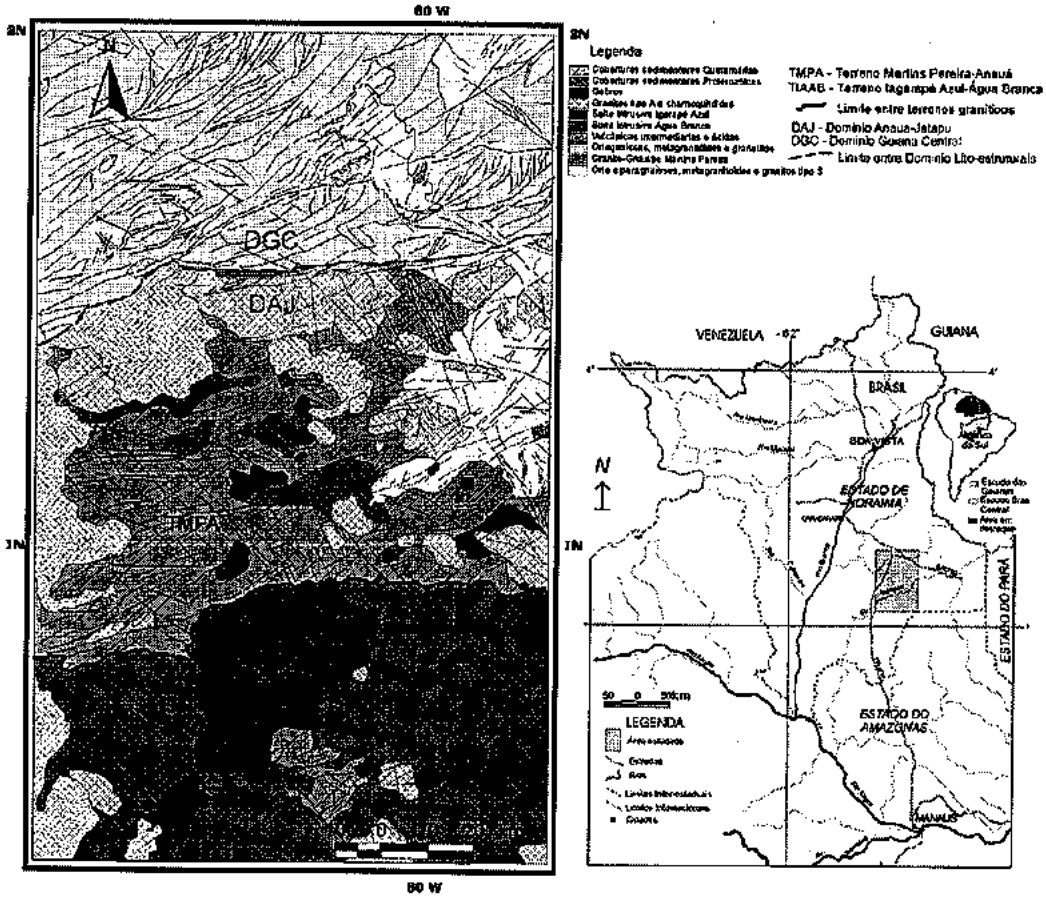


Figura 1. Mapa geológico simplificado apresentando proposta de subdivisão de terrenos graníticos no sudeste de Roraima (mod. Almeida et al., 2002) e mapa de localização e acesso a área estudada.

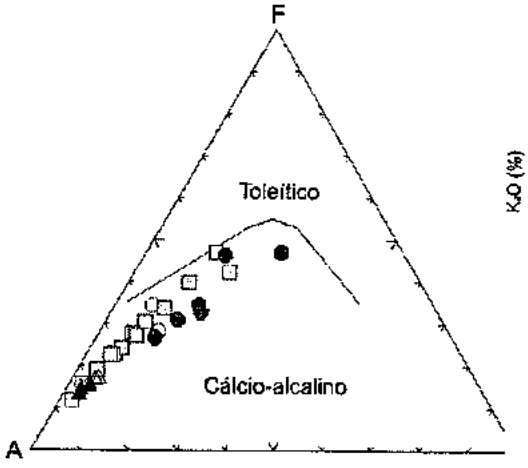


Figura 2. Distribuição dos granitóides Martins Pereira (SMP), Igarapé Azul (SIA) e Água Branca (SAB) no diagrama AFM.

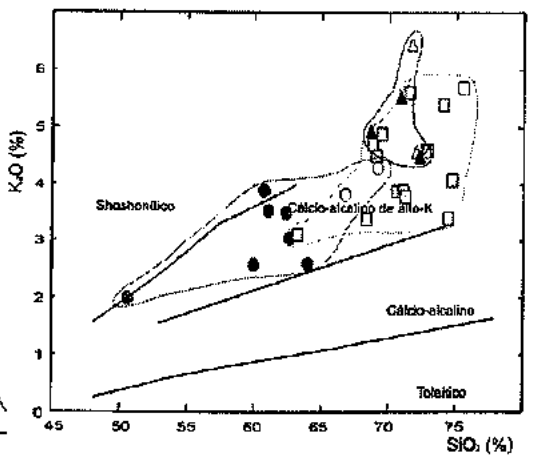


Figura 3. Comportamento dos granitóides Martins Pereira (SMP), Igarapé Azul (SIA) e Água Branca (SAB) no diagrama K_2OxSiO_2 (Peccerillo & Taylor 1976).

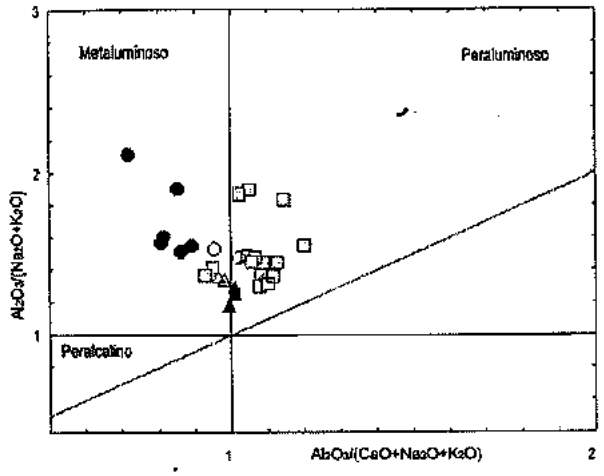


Figura 4. Índice de Shand (mod. Maniar & Piccoli, 1989) dos granitóides Martins Pereira (SMP), Igarapé Azul (SIA) e Água Branca (SAB). Óxidos utilizados com base na proporção molar.

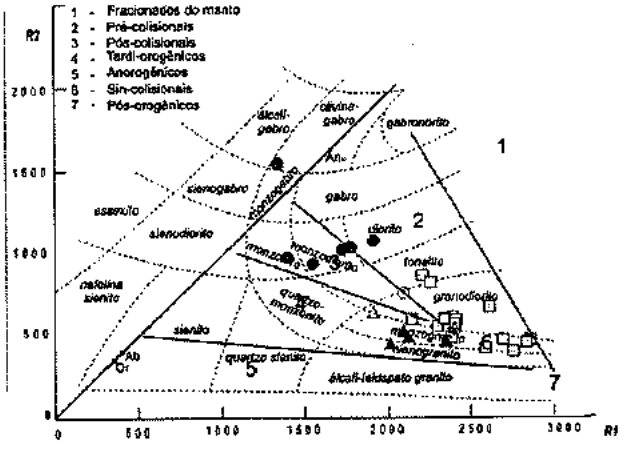


Figura 5. Distribuição das suítes Martins Pereira (SMP), Igarapé Azul (SIA) e Água Branca (SAB) no diagrama multicatiônico R_1, vs, R_2 (La Roche *et al.* 1980, mod. Batchelor & Bowden 1985). R1 = 4Si - 11 (Na = K) - 2(Fe = Ti); R2 = 6Ca = 2Mg = Al.

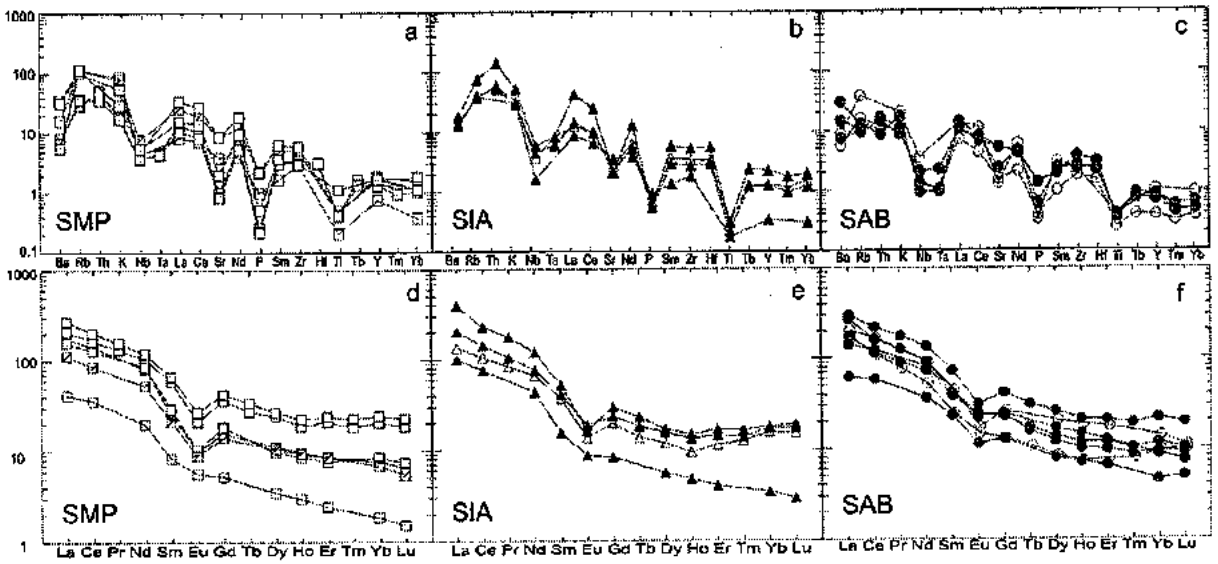


Figura 6. Diagramas multielementares normalizados ao manto primitivo (Thompson *et al.* 1982) e de terras raras normalizados ao condrito (Boynton 1984) para granitóides das Suítes Martins Pereira (a, d), Igarapé Azul (b, e) e Água Branca (c, f).

Legenda: Suíte Martins Pereira: fácies porfirítica□, equigranular◪, leucogranítica□, Suíte Igarapé Azul: biotita-granitos▲, muscovita-biotita-granitos △, Suíte Água Branca: Á hornblenda ◍, à biotita○

CORPO ANDESÍTICO NEOPROTEROZÓICO INTRUSIVO NO GRUPO NATIVIDADE: INDÍCIO DE MAGMATISMO BRASILIANO NO EXTREMO NORTE DA ZONA EXTERNA DA FAIXA BRASÍLIA – REGIÃO DE NATIVIDADE, SUDESTE DO ESTADO DO TOCANTINS

Silva, W.L.[1]; Kotschoubey, B.[2]; Lafon, J.M.[2]; Galarza, M.A.[3]

[1]Curso de Geologia, Universidade Federal do Pará. wslinhares@bol.com.br; [2]Departamento de Geoquímica e Petrologia. Universidade Federal do Pará; [3]Laboratório de Geologia Isotópica – Pará-Iso, Centro de Geociências,. Universidade Federal do Pará.

ABSTRACT

In quartzites of Natividade Group, in the southern portion of the homonymous hill, outcrops in the proximities of Antônio da Serra farm, an intrusive igneous body which is characterized by its composition, texture and the presence of tonsils filled out with epidote as an andesite or andesite/basalt. Single zircon Pb evaporation dating of this igneous body yielded age of 616±6 Ma, interpreted as the age of crystallization. It was also obtained an age of 2558±2 Ma, that suggests the existence of archean crustal sources in the Natividade area.

INTRODUÇÃO

Na porção setentrional da Zona Externa da Faixa Brasília (Fuck *et al.*, 1994; Cruz & Kuyumjian, 1999) afloram essencialmente o embasamento arqueano?-paleoproterozóico, corpos graníticos intrusivos e rochas metassedimentares supracrustais pertencentes à faixa propriamente dita.

O embasamento consiste em terrenos granito-greenstones constituídos, por um lado, por seqüências vulcanossedimentares reliquiares, e por outro, por granito-gnaisses fortemente predominantes na região. As seqüências vulcanossedimentares comportam metavulcanitos predominantemente máficos com termos félsicos subordinados, rochas metassedimentares siliciclásticas e formações meta-sedimentares de origem química. Os granito-gnáisses apresentam composição essencialmente tonalítica, com granodioritos, trondhjemitos e monzogranitos associados (Cruz & Kuyumjian, 1999).

As rochas graníticas intrusivas nos terrenos do embasamento são mais alcalinas e possuem extensão limitada. Supõe-se que se trata de corpos alojados ainda no Paleoproterozóico.

As rochas supracrustais da Faixa Brasília são representadas apenas por sua unidade basal, ou seja, por uma cobertura metassedimentar dobrada, de composição predominantemente quartzítica, com intercalações de rochas metapelíticas, metaconglomeráticas e metacalcárias, referida regionalmente como grupo Natividade. Esta unidade é considerada como equivalente ao Grupo Araí do final do Paleoproterozóico (1,7 Ma) que ocorre mais a sul (Dardenne, 2000).

No final do Evento Brasiliano, todas as formações supracitadas foram submetidas à intensa deformação e reestruturação, resultante da formação do Lineamento Transbrasiliano, imensa zona de cisalhamento transcorrente de direção geral N15E que afetou a Plataforma Brasileira desde o Ceará até o estado de Goiás.

Em termos de recursos minerais, destacam-se veios de quartzo mineralizados a ouro encaixados em zonas de cisalhamento secundárias provavelmente relacionadas ao Lineamento Transbrasiliano e hospedados nas unidades constituintes do embasamento e, subordinadamente, na cobertura quartzítica.

Até recentemente, nenhum sinal de magmatismo posterior ao Paleoproterozóico tinha sido assinalado na região. No entanto, foi identificado no domínio da Serra de Natividade, próximo da cidade homônima, um corpo de natureza vulcânica/subvulcânica, intrusivo nos quartzitos do Grupo Natividade. Este corpo sofreu forte hidrotermalismo, porém não demonstra sinais de metamorfismo regional. Parte deste corpo mostra uma deformação acentuada interpretada como resultante do cisalhamento que afetou a região no final do Evento Brasiliano.

No presente trabalho, este corpo intrusivo é descrito nas suas diferentes fácies. São igualmente apresentados os resultados do estudo geocronológico do corpo pelo método de evaporação de Pb em monocristais de zircão que lhe permitiu atribuir uma idade Neoproterozóica, e também a comprovação da presença de zircões herdados arqueanos.

GEOLOGIA DA ÁREA DE NATIVIDADE

Nos arredores de Natividade afloram essencialmente rochas da seqüência vulcanossedimentar Água Suja, granito-gnaisses do Complexo Manoel Alves, rochas da suíte Intrusiva Xobó e a espessa cobertura metassedimentar do Grupo Natividade, que sustenta a serra homônima, cujo topo culmina a cerca de 850 m de altitude. Sedimentos recentes – depósitos aluvionares e colúviais – bem como vestígios de cobertura laterítica perfazem o quadro geológico da região.

A seqüência Água-Suja consiste em uma faixa de orientação geral N15E, com cerca de 8km de largura, composta de anfibolitos, possíveis metadacitos subordinados, micaxistos variados, feldspáticos ou não, formações ferríferas bandadas, gonditos e raras lentes de formações silicosas. O metamorfismo varia da fácies xisto verde alto à fácies anfibolito baixo. A seqüência é fortemente cisalhada e cortada por abundantes veios de quartzo mineralizados a ouro.

Os granito-gnáisses do embasamento nas proximidades de Natividade são fundamentalmente de composição tonalítica com termos granodioríticos fortemente subordinados.

Os corpos da suite intrusiva Xobó, localizados essencialmente nos arredores da cidade de Chapada, são de tamanho modesto e consistem essencialmente em biotita granito cálcico-alcalino peraluminoso e granito pegmatóide leucocrático.

O Grupo Natividade, muito bem representado na serra homônima, possui espessura de várias centenas de metros e é constituído por quartzitos ortoquartzíticos, quartzitos com cianita e cloritóide, sericita quartzitos, com níveis de metaconglomerados oligomíticos com seixos de quartzo, delgadas intercalações de rochas metapelíticas e, a norte da serra, lentes de metacalcário.

CORPO INTRUSIVO DA FAZENDA ANTÔNIO DA SERRA

Na porção meridional da serra de Natividade, a cerca de 3 km a sul-sudeste da cidade homônima, a estrada de chão que leva à fazenda Antônio da Serra corta, a poucas centenas de metros desta, um corpo alongado de direção geral N15-20E, cuja largura e comprimento foram estimados em aproximadamente 500 m e 2,5 km, respectivamente. O relevo extremamente acidentado, a presença de abundantes aluviões-colúvios no vale do córrego Gameleira e a existência de uma cobertura laterítica ocultando parte do corpo, não permitiu realizar um levantamento mais preciso deste. O contato com os quartzitos do grupo Natividade é brusco e intrusivo, porém nenhum sinal de metamorfismo térmico foi observado nas rochas metassedimentares.

Em ausência de deformação milonítica, a rocha é isotrópica e exibe coloração esverdeada a verde acinzentada, uniforme ou manchada e textura fanerítica fina a afanítica. Via de regra, observa-se uma notável abundância de amigdalas preenchidas por produtos verde-oliva, cujo tamanho pode alcançar 2-3 mm.

Ao microscópio, foram identificadas duas fácies principais, que se distinguem, sobretudo pela textura. Nas zonas mais próximas do contato com o quartzito encaixante, a rocha exibe granulação fina e textura seriada. Nas partes mais internas do corpo, a rocha apresenta granulação mais grossa e textura sub-ofítica, relativamente mascarada pela total alteração hidrotermal dos minerais ferro-magnesianos, porém ainda mantida pelos cristais ripiformes de plagioclásio. A rocha é composta essencialmente de (em ordem de abundância decrescente): plagioclásio (albita), actinolita, epidoto, quartzo, biotita parcialmente cloritizada e minerais opacos (basicamente magnetita). Titanita, turmalina, apatita e zircão são os principais minerais acessórios. Cabe ressaltar que a rocha de granulação mais grossa contém proporcionalmente mais actinolita e menos minerais opacos que a fácies mais fina.

As amígdalas, praticamente onipresentes, são preenchidas por agregados de epidoto, havendo geralmente uma franja de cristais de quartzo na sua periferia. Apesar da forte alteração hidrotermal, a composição tanto mineralógica como química da rocha em apreço permite classificá-la como um andesito ou andesito basáltico.

O cisalhamento regional afetou a rocha principalmente nos seus aspectos texturais. Nas zonas de deformação pouco acentuada observa-se apenas uma orientação dos minerais, que pode evoluir para o estiramento tanto destes como das amígdalas de epidoto, a composição mineralógica não sofreu modificações significativas. Entretanto nas zonas de deformação mais acentuada, aparecem sinais de recristalização e uma foliação que, de início discreta, passa progressivamente para uma foliação milonítica típica. A textura da rocha torna-se granolepidoblástica a lepidoblástica. As mudanças mineralógicas são modestas. A rocha exibe intensa cloritização, indícios de sericitização e aumento do conteúdo de titanita, os demais minerais permanecendo nas mesmas proporções que na rocha não ou pouco deformada.

GEOCRONOLOGIA

Foram analisados pelo método de evaporação de Pb em monocristais de zircão, 22 grãos triados da parte saprolitizada desse corpo andesítico. Os cristais de zircão apresentam uma coloração castanho-claro a incolores, límpidos a translúcidos com brilho adamantino, automórfico, com hábito prismático a arredondado e mostram, por vezes, bordas corroídas. Apresentam proporções comprimento-largura similares. Alguns cristais encontram-se microfraturados, quebrados em uma extremidade e quase todos contêm inclusões escuras a transparentes.

Entretanto, 15 grãos apresentaram Pb suficiente para a análise isotópica cujos resultados são apresentados na tabela 1. Para o cálculo da idade foram utilizadas as análises de 9 cristais de zircão cujas etapas de mais alta temperatura forneceram uma idade média de 616±6 Ma (USD=1,9). Enquanto que, quatro cristais indicaram idades superiores, variando de 1443±14 Ma a 2558±2 Ma (Tabela 1).

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O corpo pela sua composição e textura, bem como pela presença de amígdalas deve ser um andesito ou andesito basáltico, sugerindo que seja um preenchimento de conduto vulcânico (neck ?), relativamente próximo da estrutura sub-aérea, já totalmente erodida. Possivelmente, sugere-se uma relação com o vulcanismo Brasiliano conhecido mais a sul/sudoeste, no domínio do arco magmático de Goiás (Pimentel *et al.*, 2000).

A idade de 616±6 Ma é interpretada como a idade de cristalização da rocha, caracterizando a primeira informação de magmatismo Neoproterozóico na região de Natividade. As idades de 1,44 Ga até 2,56 Ga poderiam indicar cristais herdados das rochas do embasamento ou das encaixantes mais próximas, sendo que a idade de 2,56 Ga revela a existência de fontes crustais arqueanas nessa região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRUZ, E.L.C. & KUYUMJIAM, R.M. 1999. Geology and tectonic evolution of the Tocantins greenite - greenstone terrane: Almas - Dianápolis region, Tocantins State, central Brasil. *Rev. Bras. Geoc.*, 28(2):172-173

DARDENNE. M.A. 2000. The Brasília Fold Belt. 2000. In: CORDANI, U.G.; MILANI.E.J.; THOMAZ FILHO.A. & CAMPOS, D.A. (ed.). Tectonic Evolution of South America. *International Geological Congress*, 31. Rio de Janeiro:231-263.

FUCK, R.A.; PIMENTEL, M.M. & SILVA, J.H.D. 1994. Compartimentação tectônica na porção oriental da Província de Tocantins. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 38. Anais. Camboriú,1:215-216.

PIMENTEL, M.M.; FUCK, R.A.; JOST, H.; FERREIRA FILHO, C.F. & ARAÚJO, S.M. 2000. The basement of the Brasília Fold Belt and the Goiás Magmatic Arc In: CORDANI, U.G.; MILANI.E.J.; THOMAZ FILHO.A. & CAMPOS, D.A. (ed.). Tectonic Evolution of South America. *International Geological Congress*, 31. Rio de Janeiro:195–229.

Tabela 1. Resultados analíticos Pb-Pb por evaporação em zircão da amostra GN02 (saprolito) da região de Natividade. (c) razão $^{207}Pb/^{206}Pb$ corrigida do Pb comum, (*) etapa de evaporação eliminada subjetivamente, (#) etapa de evaporação eliminada por apresentar razão $^{204}Pb/^{206}Pb$ superior a 0,0004.

Zircão	Temp.	Razões	$^{204}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{206}Pb$	2σ	$(^{207}Pb/^{206}Pb)c$	2σ	Idade	2σ
GN02/1	#1500	0/32	0,000530	52	0,22325	52	0,06346	12	0,05563	95	438	38
GN02/3	1430	4/4	0,000000	0	0,15785	209	0,05969	189	0,05969	189	593	68
GN02/5	#1450	0/6	0,002999	176	0,49271	506	0,10402	109	0,06058	293	625	104
	1500	36/36	0,000086	9	0,35639	173	0,06152	31	0,06010	21	607	8
GN02/6	#1450	0/36	0,000533	28	0,25903	131	0,06708	12	0,05973	54	594	20
	1500	32/32	0,000054	11	0,29856	71	0,06159	14	0,06066	31	627	11
GN02/7	1450	38/38	0,000338	7	0,30780	146	0,06505	20	0,06016	20	610	7
	1500	38/38	0,000026	1	0,27067	66	0,06092	17	0,06053	16	623	6
	1550	8/8	0,000022	28	0,28440	183	0,06053	45	0,06021	60	611	22
GN02/11	*1500	0/8	0,000377	46	0,15825	208	0,06227	25	0,05678	72	483	28
GN02/12	1500	8/8	0,000000	0	0,25044	235	0,06110	43	0,06110	43	643	15
GN02/16	1450	40/40	0,000110	1	0,27787	249	0,06142	32	0,05977	40	596	14
	1500	18/18	0,000047	10	0,27650	98	0,06065	27	0,05984	68	598	25
GN02/19	1450	10/10	0,000032	38	0,27518	57	0,06117	7	0,06055	77	624	27
	1500	18/18	0,000056	27	0,27037	373	0,06097	9	0,06015	40	609	14
GN02/20	1500	8/8	0,000074	78	0,26176	57	0,06103	15	0,05996	114	602	41
GN02/21	1450	8/8	0,000064	70	0,27376	29	0,06122	8	0,06029	102	614	37
		266/348							Idade média =		616	6
GN02/2	*1450	0/38	0,000033	5	0,20209	99	0,13612	35	0,13571	31	2173	4
	1500	34/34	0,000038	12	0,21090	69	0,15588	38	0,15544	35	2407	4
GN02/8	*1450	0/34	0,000382	6	0,16220	57	0,15947	199	0,15477	265	2400	29
	1500	38/38	0,000028	9	0,17506	41	0,17037	22	0,17003	22	2558	2
GN02/15	*1450	0/28	0,000017	2	0,03383	51	0,13480	61	0,13459	63	2159	8
	1500	14/14	0,000008	2	0,02911	72	0,14336	94	0,14324	95	2267	11
GN02/18	1450	28/28	0,000039	9	0,23837	247	0,09180	79	0,09106	66	1448	14

GEOQUÍMICA DOS GRANITÓIDES DA REGIÃO A LESTE DE CANAÃ DOS CARAJÁS

Gomes, A.C.B.[1,3] & Dall'Agnol, R.[1,2]

[1]Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitóides (GPPG/UFPA); [2]Departamento de Geoquímica e Petrologia (CG/UFPA). robdal@ufpa.br; [3]Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG/CG/UFPA). brunelli@ufpa.br

ABSTRACT

The Canaã dos Carajás region is located in the transition domain between the Rio Maria Granite-Greenstone Terrain and the Carajás Basin. In this region, three distinct granitoids were identified: Leucomonzogranite, Planalto Granite and Tonalitic-Trondhjemitic Association. The Leucomonzogranite has geochemical affinities with volcanic arc, I-type granitoids and is classified as CA2-type, medium-K, calc-alkaline granite. Its magma is probably derived from a TTG source. The Planalto Granite is a metaluminous to peraluminous, alkaline granite, similar geochemically to A-type and ALK3-type granites. A granulitic source is admitted for its magma. The Tonalitic-Trondhjemitic Association belongs to the low-Al_2O_3 TTG series and is distinguished for its high contents of Ti, Zr, and Y. Its genesis involved: partial melting of a mantellic source originating a tholeiitic magma emplaced in the lower crust; partial melting of this mafic crust produced a liquid of tonalitic composition and a residue composed of plagioclase+olivine+clinopyroxene±ortopyroxene; fractional crystallization of the tonalitic liquid originates the Tonalitic-Trondhjemitic Association.

INTRODUÇÃO

A região de Canaã dos Carajás situa-se no Domínio de Transição entre o Terreno Granito-*Greenstone* de Rio Maria (TGGRM) e a Bacia Carajás (BC). Nesta região só foram individualizados até o momento os complexos Pium e Xingu, os granitos da Suíte Plaquê e o Granito Planalto. Isto se deve, em grande parte, ao fato de os trabalhos de mapeamentos divulgados sobre esta área terem sido efetuados em escala regional.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Através do mapeamento geológico, na escala 1:50.000, da região de Canaã dos Carajás foi possível individualizar três granitóides distintos: Leucomonzogranito (LMzG), Granito Planalto (GP) e Associação Tonalítica-Trondhjemítica (ATTr).

O LMzG e o GP apresentam uma foliação penetrativa subvertical de direção próxima a E-W, concordante com o *trend* regional. Estes granitóides foram submetidos, inicialmente, a uma deformação no estágio dúctil, prosseguindo nos estágios dúctil-rúptil e rúptil. Apesar de não existirem relações de campo conclusivas, admite-se que o LMzG seja recoberto pelo Supergrupo Itacaiúnas e cortado pelo GP e ATTr.

No norte da área o GP, corta as rochas do Supergrupo Itacaiúnas. No sul da área, o GP está em contato com as rochas da ATTr, havendo um baixo contraste de viscosidade entre estas duas unidades. Aparentemente a ATTr corta o GP.

A ATTr é formada por dois corpos. O corpo norte exibe uma deformação incipiente, predominando textura equigranular isotrópica. O corpo sul apresenta uma deformação marcante com uma foliação subvertical de direção próxima de E-W e um bandamento magmático, formado por alternância de bandas trondhjemíticas e tonalíticas com direção próxima a E-W, concordante com o *trend* regional.

GEOQUÍMICA

O LMzG pertence à série das rochas cálcico-alcalinas de médio-K. É análogo aos granitos de ambiente de arco vulcânico e tipologicamente associado aos granitos tipo-I. Com base no padrão de elementos terras raras, o LMzG tem afinidade com os granitos tipo CA-2 (Sylvester 1994). A gênese do LMzG deu-se provavelmente a partir da fusão parcial de uma fonte TTG, sendo o fracionamento de feldspatos+anfibólio±piroxênio e, em menor escala de zircão, fundamental na evolução do magma do LMzG. Com base nos dados geoquímicos o LMzG é análogo aos leucogranitos potássicos (Xinguara, Guarantã e Mata Surrão) do TGGRM, podendo talvez ser também similar aos granitos da Suíte Plaquê, ainda pobremente caracterizados em termos geoquímicos.

O GP é metaluminoso a peraluminoso, alcalino, comparável aos granitos tipo-A (Loiselle & Wones, 1979; Whalen *et al.*, 1987) e mais especificamente aos tipo-A2 (Eby 1992) e aos granitos arqueanos alcalinos do tipo ALK-3 (Sylvester 1994). Admite-se que a gênese do GP ocorreu a partir da fusão de uma fonte granulítica, talvez similar ao Complexo Pium, sendo a evolução do magma controlada pelo fracionamento de plagioclásio+feldspato alcalino+anfibólio+piroxênio além de apatita+titanita+magnetita e, de forma restrita, alanita. O GP tem grande afinidade com os diversos granitos subalcalinos da Bacia Carajás (Granito Old Salobo, Granito Serra do Rabo e Complexo Granítico Estrela).

No diagrama normativo Ab-An-Or, a ATTr ocupa os campos dos tonalitos e trondhjemitos. Geoquimicamente esta associação varia de metaluminosa (tonalitos) a peraluminosa (trondhjemitos) e é pobre em K. No diagrama AFM, a ATTr se alinha segundo o *trend* das rochas cálcico-alcalinas e no diagrama Na_2O-K_2O-CaO acompanha o *trend* da série trondhjemítica. Estas características, associadas ao seu baixo conteúdo de Al_2O_3 (Al_2O_3<15% para SiO_2=70%), revelam que a ATTr pertence à série dos granitóides TTG de baixo Al_2O_3. Ela se particulariza por seus altos conteúdos de Ti, Zr e Y e moderados de Nb.

A gênese da ATTr ocorreu da seguinte forma: (1) Fusão parcial de uma fonte mantélica que originou uma crosta máfica toleítica; (2) esta crosta máfica sofre fusão parcial produzindo um resíduo à base de plagioclásio+olivina+clinopiroxênio± ortopiroxênio e um líquido de composição tonalítica; (3) a partir de cristalização fracionada este magma origina as rochas da ATTr.

A crosta máfica que deu origem ao magma da ATTr deve ter sido similar a basaltos de cadeia meso-oceânica, já que estes basaltos apresentam teores expressivos de Zr e razões Zr/Y moderadas (Pearce & Norry, 1979), o que explicaria os elevados teores de Zr e Y, característicos das rochas desta associação.

As características da ATTr mostram que ela difere dos granitóides TTG típicos (Martin 1999; Martin *et al.*, 1997) e daqueles presentes no TGGRM (Althoff et al 1995, Leite 1995, Althoff et al. 2000, Leite 2001). Isto se verifica em função dos altos teores de Zr, Ti e Y da ATTr e, no caso dos TTGs do TGGRM, também porque as rochas da ATTr são mais empobrecidas em Al_2O_3, indicando que houve um maior fracionamento de plagioclásio durante a formação das mesmas.

CONCLUSÕES

Os estudos realizados permitem inferir um cenário geológico arqueano para a região de Canaã dos Carajás. A mesma está situada no Domínio de Transição entre o TGGRM e a BC. Na área estudada, foram identificados três grupos de granitóides, formados num espaço de tempo relativamente curto. O primeiro evento magmático ocorreu a partir da fusão parcial de rochas TTG, originando o magma cálcico-alcalino do LMzG, similar aos leucogranitos potássicos de afinidade cálcico-alcalina de Rio Maria (granitos Xinguara, Guarantã e Mata Surrão). Em seguida, ocorre fusão parcial de uma fonte granulítica

(Complexo Pium) que origina um magma alcalino do tipo-A, produzindo o magma do GP, que tem como correspondentes na BC, os granitos Old Salobo e Serra do Rabo e o Complexo Granítico Estrela. Por último ocorre a fusão de uma crosta toleítica (basalto de cadeia meso-oceânica), que origina a ATTr. Neste aspecto as rochas da ATTr diferem dos granitóides TTG de Rio Maria (Tonalito Arco Verde, Complexo Tonalítico Caracol e Trondhjemito Água Fria) que seriam resultantes da fusão de *greenstone belts*, previamente transfomados em granada-anfibolito (Althoff *et al.*, 2000; Leite, 2001).

AGRADECIMENTOS

Ao PRONEX/CNPq (Projeto 103/98 - Processo 66.2103/1998-0), CNPq (Processo 463196/2000-7) e PROINT/UFPA (Projeto 128/CG) pelo apoio financeiro; ao CNPq pela bolsa de estudo ao primeiro autor; ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG/CG/UFPA) pela infra-estrutura; aos pesquisadores do Grupo de Pesquisa Petrologia de Granitóides (GPPG/CG/UFPA) pelo apoio nas diversas etapas deste trabalho e à CVRD pelo apoio logístico.

REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

ALTHOFF, F.J.; BARBEY, P. & BOULLIER, A.-M. 2000. 2.8-3.0 Ga plutonism and deformation in the SE Amazonian craton: the Archean granitoids of Marajoara (Carajás Mineral Provinces, Brazil). *Precambrian Rese.*, 104 (2104): 187-206.

ALTHOFF, F.J.; BARBEY, P.; BOULLIER, A.-M. & DALL'AGNOL, R. 1995. Composição e estrutura dos granitóides arqueanos da Região de Marajoara. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, ser. Ciências da Terra*, 7: 5-26.

EBY, G.N. 1992. Chemical subdivsion of the A-type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, 20: 641-644.

LEITE, A.A.S. 1995. Geologia e geoquímica do Batólito Granítico Arqueano Xinguara, sudeste do Estado do Pará. Belém, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, 209p. Dissertação de mestrado.

LEITE, A.A.S. 2001. Geoquímica, petrogênese e evolução estrutural dos granitóides arqueanos da região de Xinguara, SE do Cráton Amazônico. Belém, UFPA/ Centro de Geociências, 330p. Tese de doutorado.

LOISELLE, M.C. & WONES, D.R. 1979. Characteristics and origin of anorogenics granites. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 11: 468.

MARTIN, H. 1999. Adakitic magmas: modern analogues of Archaean granitoids. *Lithos*, 46: 411-429.

MARTIN, H.; PEUCAT, J.J.; SABATÉ, J.C. & CUNHA, J.C. 1997. Crustal evolution in the Archaean of South America: example of the Sete Voltas Massif, Bahia State, Brazil. *Precambrian Rese.*, 82: 35-62.

SYLVESTER, P.J. 1994. Archean granite plutons. In: CONDIE, K. (ed.). *Archean Crustal Evolution*. Amsterdam, Elsevier, p.297-323. (Developments in Precambrian Geology, 11).

WHALEN, J.B.; CURRIE, K.L.; CHAPPELL, B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95: 407-419.

PEARCE, J.A. & NORRY, M.J. 1979. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in vulcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69:33-47.