

XV Congresso Brasileiro de Geoquímica

Brasília DF

19 a 22 de outubro de 2015

Clim Amazon

GEOQUÍMICA DOS SOLOS E SEDIMENTOS DA VÁRZEA DO LAGO GRANDE DE CURUAÍ, PARÁ, BRASIL

Altair M. S. MAIA[1], Álvaro X. FERREIRA[1,3], Eudes de O. BOMFIM[1,3]; Valessa ARAÚJO[1], Edi M. GUIMARÃES[1]; Geraldo R. BOAVENTURA[1]; Marie-Paule BONNET[2,3]; Anne-Elisabeth LAQUES[2,3], Jérémie GARNIER[1,3]

1.Universidade de Brasília (UnB); 2.Institut Recherche pour le Développement (IRD); 3. Laboratório Misto Internacional- Observatório das Mudanças Ambientais (LMI OCE).

Resumo: As várzeas são sistemas de reciclagem de água e matéria que ocorrem ao longo da Bacia Amazônica e em diversas partes do mundo. Os pulsos de inundação favorecem a reciclagem rápida da matéria e a existência de vários *habitats*. O Lago Grande Curuaí é um sistema formado por lagos interconectados alimentados pela mistura de águas do rio amazonas e por bacias de drenagem de terra firme. Esses ambientes têm importância na hidrologia da bacia Amazônica e na transferência dos sedimentos e elementos químicos para o oceano. Os pulsos de inundação remobilizam os materiais que foram transportados e depositados pelo rio. Diante deste contexto, este estudo analisou as características químicas e mineralógicas de sedimentos, materiais em suspensão (MES) e de solos em vários contextos de cobertura vegetal e usos da terra da várzea Lago Grande Curuaí, visando avaliar a origem dos MES, como também, os impactos antrópicos.

Palavras-Chave: Várzea, Curuaí, Mineralogia, Solo, Bacia Amazônica.

1. Introdução

1.1 Regional

A bacia hidrográfica Amazônica é a mais extensa rede de drenagem do globo terrestre, se estende por sete países da América do Sul com 63% de sua esta localizada em território brasileiro. Ao longo do médio e baixo curso, o rio Amazonas e seus tributários são acompanhados por largas planícies de inundação ou várzeas. Esses ambientes, localizados nas porções mais baixas próximas a rios e lagos, constituem sistemas complexos e dinâmicos que são periodicamente inundados (JUNK, 1997). As águas e os materiais em suspensão na várzea são o resultado das misturas da água do rio Amazonas, com as águas da bacia hidrográfica local (lençol freático, escoamento superficial, igarapés e as águas da chuva). Estima-se que mais de três quartos dos materiais em suspensão (MES) do rio transitam por esses sistemas (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 2007).

As planícies de inundação tem um papel fundamental na hidrologia da bacia Amazônica e na transferência dos sedimentos e elementos químicos pelo oceano. Os pulsos de inundação remobilizam os materiais que foram transportados e depositados pelo rio. Esses fenômenos de transformações e remobilização de MES formam zonas de interface aquático-terrestre com características únicas, devido a trocas de água, nutrientes e matéria orgânica. As várzeas são zonas de alta reatividade onde ocorrem alterações na qualidade da água e nas partículas que nelas transitam.

Estes ambientes estão ameaçados pelas mudanças climáticas e ambientais devido às crescentes pressões antrópicas, que atuam em escalas regional e local, como por exemplo, o desmatamento, a construção de barragens, hidroelétricas e hidrovias, além da intensificação das atividades de pecuária e agricultura.

O objetivo deste trabalho é analisar as características químicas e mineralógicas de sedimentos, MES e de solos em vários contextos de cobertura vegetal e usos da terra (agropecuária, agricultura, floresta nativa) da várzea Lago Grande Curuaí, visando avaliar a origem dos MES, como também, os impactos antrópicos.

1.2 Local

O Lago Grande de Curuaí está localizado ao lado direito do curso principal do rio Amazonas, abrange três municípios do estado do Pará (Óbidos, Juruti e Santarém) e está a uma distância de 850 km do Oceano Atlântico (MOREIRA-TURCQ et al., 2004). A zona de estudo é constituída por mais de trinta lagos interconectados (BONNET et al., 2008). Alguns estão diretamente conectados ao Rio Amazonas por um sistema de canais, nas margens Leste, Norte e Oeste; outros são fortemente influenciados pela bacia de drenagem de terra firme na porção Sul e é possível observar pequenas ilhas, restingas e terras baixas na porção Norte. Nesses sistemas vários corpos d'água ou igarapés são controlados pelo nível da água subterrânea que alimentam a várzea.

A área de estudo tem litologia correspondente à Formação Alter do Chão (LUCAS, 1989). Essa formação está disposta sobre uma placa terciária, de natureza detrítica, composta por arenitos argilosos (SAMPAIO; NORTHFLEET, 1973), caracterizada por um solo de espessura entre 10 e 20 metros e constituída principalmente por depósitos aluviais recentes e por compostos de ferro. Mineralogicamente, os oito metros superficiais são essencialmente formados por quartzo, goetita, caolinita e ilita. Nos horizontes mais profundos que oito metros, Irion (1984) inferiu a possibilidade de uma neoformação de montmorilonita pela dissolução de minerais de potássio (micas e ilitas).

2. Material e Métodos

Foram coletadas, com o auxílio de trado, em trincheiras e com *core sampler* UWITEC, amostras de solo (15) e sedimentos (05) representativos da região. Os solos foram caraterizados, os horizontes definidos e amostrados. Os locais de coleta de solo foram: cultivo de mandioca (005-MAN), campos sujos (006-CS), serra (32-IMP), pasto (37-PTO), floresta nativa (38-FN e 45-FN) e várzea (ALA), e os sedimentos foram colhidos em 5 diferentes intervalos de profundidades: de 0 a 1, 1 a 2, 5 a 10 e 40 a 50 cm, em um ponto testemunho no lago Grande Curuaí. Cada amostra de sedimento e solo foi moída e homogeneizada antes analises.

A coleta do material em suspensão (MES) foi realizada por meio de filtragem sequencial em vários pontos da várzea e do rio Amazonas. Para cada ponto, a água coletada foi filtrada num malha de 0,7 µm, em seguida, foi utilizado um filtro com malha de 0,45 µm, e 0,22 µm. O sedimento retido nos filtros foi secado para determinação da mineralogia. A mineralogia dos sedimentos, solos e MES foi determinado por Difração de Raio-X. Foram feitas análises geoquímicas das amostras dos solos, sedimento e MES. A concentração de Carbono Orgânico Total (TOC) foi determinada a partir da perda ao fogo por metodologia de De Vos et al. (2005). A digestão das amostras de solos foi realizada seguindo um protocolo de múltiplos passos (H_2O_2, HNO3, HF, HCl), e as soluções analisadas por ICP-AES.

3. Resultados e Discussão

A mineralogia da maioria dos solos é constituída majoritariamente por quartzo na "fração total" e por caolinita e quartzo como constituintes na fração argila, com exceção da amostra 32-IMP que apresenta gibbsita. Na zona de várzea podemos notar a presença de ilita na fração argila em todas as profundidades e de um mineral que pode ser interpretado como esmectita, na fração argila das amostras ALA 10-25 e ALA 20-35. A mineralogia está em acordo com as condições de pedogênese com mineralogia típica de solos muito intemperizados na parte da terra firme, mas a presença de argilas (até dos tipos 2:1) na parte alagada sugere a incorporação de material menos intemperizados.

Os resultados da composição geoquímica dos solos estão em acordo com a assembleia mineral e é possível observar a diminuição do total de carbono orgânico no solo com o aumento da profundidade e em áreas desmatadas ou em processo de regeneração.

A composição mineral dos sedimentos compreende quartzo, illita, caolinita e esmectita tanto na amostra total quanto na fração argila. Nesta última, deduz-se a ocorrência de um argilomineral interestratificado a partir de picos em d~35Å. Nas amostras MES foram encontrados os mesmos minerais. Entretanto, o quartzo e a esmectita foram encontrados apenas na malha de 0,7 µm, enquanto a caolinita, a ilita e o interestratificado aparecem em todas as frações. Assim, os resultados preliminares mostram que, embora haja uma semelhança entre a composição dos sedimentos e do MES, neste último a composição mineral é condicionada pela fração granulométrica. Isso sugere, portanto, que a investigação da composição mineral do MÊS, a partir de separação granulométrica sequencial, possibilita um estudo mais detalhado e sistemático do material em suspensão das várzeas e dos rios.

A illita, a montmorillonita e a caolinita, por vezes, na bacia amazônica, podem ajudar na definição da área fonte. Sendo que caolinita, muito presente nas amostras do solo e nos sedimentos, indicaria uma contribuição da região dos escudos. As argilas 2:1, presente nos

solos são mais provavelmente relacionado os pulsos de inundação com contribuições de MES. Essas argilas 2:1 tal como montmorillonita, ilita, esmectita e interestratificado são conhecidos para terem proveniência da região andina e de domínios da séries sedimentares do mioceno. (Guyot et al., 2007). Além disso, a presença de gibbsita apenas nas menores frações pode ser interpretada como produto da diagênese precoce ou pela transformação de argilominerais que se tornaram instáveis sob as condições climáticas a que foram expostas, tanto durante o transporte fluvial, quanto na sedimentação na várzea.

As variações na composição mineralógica do sedimento em relação à profundidade em que se encontram, e do MES, em relação à sua granulometria, evidenciam a ocorrência do processo de diagênese precoce pelo qual o material transportado na bacia amazônica e, temporariamente residente na várzea, passa. Isso confirma a função das planícies de inundação com reatores químicos.

4. Conclusão

O método de filtragem sequencial da água da várzea para estudo da composição mineral do MES sobre filtros se mostrou válido, permitindo que seja caracterizada a mineralogia em função da granulometria do MES. Os resultados preliminares mostram que os sedimentos colhidos em água corrente e no fundo do lago possuem a mesma assembleia mineral, porém com variação de granulometria. Os resultados sugerem que a maior parte dos sedimentos temporariamente armazenados na várzea tem como proveniência o rio Amazonas. Os resultados sobre a mineralogia do MES e as alterações mineralógicas confirmam a função das planícies de inundação com reatores químicos. Os autores propõem um estudo detalhado sobre os sedimentos em suspensão, o modo como eles impactam a composição mineralógica na várzea e suas áreas fontes; e mais estudos sobre os impactos antrópicos nas características dos solos da região.

5. Bibliografia

Bonnet, M.-P, Barroux, G., Martinez, J.M, Seyler, F., Moreira-Turcq, P., Cochonneau, G., Melack, J. M., Boaventura, G., Maurice-Bourgoin, L., Leon, j.g., roux, e., calmant, s., Guyot, J. L., Seyler, P. Flooding hydrology in an Amazonian floodplain lake (Lago Grande de Curual), *Journal of Hydrology*, v. 349, n. 1-2, p. 18-30, 2008.

Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Moquet, J. S. (2012). Floodplains of large rivers: Weathering reactors or simple silos? *Chemical Geology*, *332-333*, 166–184.

Junk, W.J.; Bayley, P. B.; Sparks, R.E. 1989. The flood pulse concept in river- floodplains systems. In: Dodge, D.P. (Ed.) Proceedings of the International Large River Symposium. *Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences,* 106, pp. 110-127.

Lucas, Y. *Système pédologiques en Amazonie brésilienne*: Equilibres, déséquilibres et transformations. Poitiers, France, 1989. 203 f. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.

Maurice-Bourgoin, L., Martinez, J. M., Grelaud, J., Boaventura, G. R., Filizola, N., 2005. *The role of floodplain in the hydrology and sediment dynamics of the Amazon River*. Publication (Ed.), IAHS. IAHS Publication 291, Foz do Iguaçu, Brazil.

MERCÚRIO EM SOLO DE FLORESTA TROPICAL, AMAZÔNIA

Bernardino R. FIGUEIREDO[1], Alfredo B. DE CAMPOS[1], Rodrigo da SILVA[2], Nádia HOFFMAN[1]

[1]Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – berna@ige.unicamp.br, acampos@ige.unicamp.br, nadiaroffman@gmail.com, [2]Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA – rodrigo.silva@ufopa.edu.br

Resumo

A distribuição de mercúrio (Hg) em perfis de solo é examinada neste estudo na porção norte da Floresta Nacional do Tapajós (FNT), Santarém-Belterra, a oeste do Estado do Pará. Foram estudadas amostras de solo, coletadas em 11 perfis, a profundidades 0-5, 5-10, 10-20 e 30-40 cm, e uma amostra da rocha-mãe (arenito argiloso da Formação Alter do Chão). As concentrações de Hg foram determinadas por espectrometria Zeeman (Pyro 915+) e os teores de óxidos e outros metais em rocha e solo (fração granulométrica < 2 mm) foram determinados por FRX. A rocha apresenta um teor de142 ng/g Hg enquanto que as concentrações de Hg em solo alcançaram níveis médios de 244 ng/g Hg em profundidade 0-20 cm e de 238 ng/g Hg em 20-40 cm de profundidade. Para todas as amostras foram calculados fatores de enriquecimento em relação à rocha-mãe tomando o alumínio como elemento imóvel. Em média, o solo na base do perfil apresenta enriquecimento em Hg de 70% em relação à rocha-mãe e o solo do topo exibe enriquecimento médio em Hg de cerca de 4% em relação à base do perfil. O enriquecimento por Hg nas amostras de topo podem exceder em até 24% as amostras da base. O pH (água) de solo varia de 4,4 a 5,2 diminuindo para o topo do perfis. A variação dos teores de Hg em solo apresenta correlação positiva com os teores de outros metais como Al, Fe e Ti e não apresenta correlação com os conteúdos de matéria orgânica no solo. Esses resultados permitem concluir que a distribuição de teores de Hg em solo da floresta se deve à ação combinada de processos pedogenéticos e a deposição atmosférica de metal associada aos particulados em suspensão.

Palavras chave: mercúrio em solo, deposição atmosférica, Floresta Nacional do Tapajós, Amazônia.

Abstract

The distribution of mercury (Hg) in soil was assessed in the northern segment of the Tapajos National Forest in the west of Para State, Brazil, Amazon. This study included soil samples collected in 11 soil profiles at 0-5, 5-10, 10-20 and 30-40 cm deep, and a rock sample of the local clayey sandstone from the Alter do Chão Formation. Hg contents were determined by Zeeman atomic absorption spectrometry (Pyro 915+) and the oxide and other metal contents by X-ray fluorescence spectrometry. Hg content of 142 ng/g as found in the rock whereas the mercury contents in soil averaged 244 ng/g for samples in the interval 0-20 cm and 238 ng/g for deeper samples in the interval 20-40 cm. Enrichment factors were calculated for all samples in relation to the bedrock considering aluminum as immobile element. Soil samples from the bottom of soil profiles presented mercury enrichment of 70% in relation to the rock whereas the top soil is enriched for mercury around 4% in relation to the bottom.

This enrichment for mercury in top soil can reach up to 24% in relation to bottom samples. Soil pH (water) varied from 4.4 to 5.2 decreasing to the top of the soil profiles. Mercury contents in soil are positive correlated with other metal contents such as Al, Fe and Ti but no correlation with organic matter contents was found. All these results point to a mercury distribution in forest soil governed by a combined action of pedogenetic processes and atmospheric deposition of metal associated with suspended atmospheric particulate matter.
Keywords: mercury in soil, atmospheric deposition, Tapajos National Forest, Amazon.

1. Introdução

A ocorrência de mercúrio (Hg) na Amazônia tem merecido a atenção de estudiosos há muitas décadas, figurando como tema destaque em pesquisa assim como objeto de controvérsias. O conhecimento acumulado sobre a distribuição de mercúrio em rochas, sedimentos fluviais, solos, águas superficiais e atmosfera da Amazônia é bem amplo. A acumulação de Hg em peixes e tecidos humanos já foi investigada em muitas sub-regiões da Amazônia. Brabo (2010) sistematizou as diversas variantes de ciclo biogeoquímico do mercúrio, concebidas por ele e por diferentes autores a partir da distribuição do metal nos diversos ambientes da Amazônia. Levando em conta que os solos da Amazônia exibem, em geral, concentrações de Hg mais altas que os de outras regiões do Brasil, Brabo (2010) examinou vários perfis de solo na bacia do Rio Tapajós e atribuiu o enriquecimento de Hg em solo aos processos pedogenéticos em curso na região. Essa proposta foi formulada em oposição à outra hipótese que conferia importância maior à deposição atmosférica do metal, que na da bacia do Tapajós era associada à ação antrópica (emissão de Hg em áreas de garimpo).

No presente estudo, a distribuição de Hg em perfis de solo foi examinada na porção norte da Floresta Nacional do Tapajós (FNT), a oeste do Estado do Pará. A FNT é uma área de preservação ambiental situada à margem direita do Rio Tapajós e limitada a leste pela Rodovia BR 163, estendendo-se do Km 50 desta rodovia, até a cidade de Rurópolis mais ao sul. Essa floresta tropical cobre uma área de 6.000 Km^2 servindo como anteparo aos ventos de leste, carregados de material particulado com origem remota ou mais local, em ampla terra desmatada ocupada principalmente por atividade agrícola e pecuária. O solo da floresta apresenta-se como local privilegiado para deposição de material particulado, uma vez que as chuvas periódicas e a consequente lavagem das árvores (*throughfall*) são responsáveis pelo aporte secular de material particulado para o solo.

O solo da área de estudo se desenvolveu a partir das rochas sedimentares da Formação Alter do Chão, que inclui arenitos, argilitos e conglomerados, atribuída ao Cretácio Superior (Vasquez, Souza e Carvalho, 2008). Latossolo amarelo distrófico (argiloso

a muito argiloso), argilossolo vermelho eutrófico e neossolo quarzênico órtico constituem os tipos de solo indicados nessa área (IBGE, 2008).

Entre os fatores meteorológicos em destaque nessa região são citados as variações de temperatura, umidade e níveis de precipitação que caracterizam alternância entre períodos chuvosos (janeiro a julho) e períodos secos (agosto a dezembro). As direções predominantes de vento são as direções leste (E) e sudeste (SE) segundo a avaliação de Arbage et al. (2011).

A partir de estudos detalhados sobre a distribuição de Hg em perfis de solo, examinados em diferentes contextos geológicos na Bacia do Tapajós, Brabo (2010) indicou enriquecimento relativo de Hg em direção ao topo dos perfis e clara associação do metal com os horizontes ricos em óxidos-hidróxidos de ferro, o que o levou a concluir sobre a prevalência dos processos pedogenéticos na distribuição de Hg em solo.

3. Materiais e Métodos

Os materiais estudados na porção norte da FNT consistiram de uma amostra da rocha-mãe (arenito argiloso da Formação Alter do Chão) e amostras de solo, coletadas em 11 perfis de solo, a profundidades 0-5, 5-10, 10-20 e 30-40 cm, num total de 44 amostras. Os pontos de amostragem situam-se a altura dos quilômetros 67, 72 e 83 da rodovia BR-163 a diferentes distâncias dessa rodovia. As composições químicas dessas amostras de rocha e solo (fração granulométrica < 2 mm) foram determinadas por FRX, em pastilha prensada. O pH, percentagem de matéria orgânica e outros parâmetros químicos foram determinados em um subgrupo de 28 amostras. As concentrações de Hg foram determinadas por espectrometria Zeeman de absorção atômica, em equipamento, Pyro-915+, com limite de detecção estimado em 3 ng/g. A qualidade dos resultados foi assegurada com a análise de materiais de referência certificados (SO-2, GSS-5 e GSS-6) e a análise de amostras em duplicatas. Fatores de enriquecimento foram calculados assumindo-se a imobilidade de alumínio na relação solo-rocha, utilizando-se a expressão: $FE = [Ci_s/Al_s] / [Ci_r/Al_r]$ onde Ci_s e Ci_r são concentrações do metal nas amostras de solo e rocha, respectivamente, e Al_s e Al_r são as concentrações de alumínio nas amostras de solo e de rocha, respectivamente.

4. Resultados

A amostra de rocha apresentou o teor de 142 ng/g Hg enquanto que as concentrações médias de Hg em solo foram de 244 ng/g Hg no intervalo de profundidade 0-20 cm e de 238 ng/g Hg no intervalo 20-40 cm de profundidade. A variação dos fatores de enriquecimento de Hg em função da profundidade apresentou o mesmo padrão para os

perfis de solo estudados. Em média, o solo na base do perfil apresenta um enriquecimento de Hg de 70% em relação à rocha-mãe e o solo do topo (0-5 cm) exibe enriquecimento em Hg de cerca de 4% em relação às amostras da base do perfil. O enriquecimento topo/base pode variar até 24%. O pH (água) do solo varia de 4,4 a 5,2 diminuindo para o topo do perfil. A distribuição das concentrações de Hg em solo da FNT apresentam alta correlação positiva com os teores de outros metais em solo (Al, Fe, Ti e outros) e não foi observada correlação do metal com os teores de matéria orgânica no solo.

5. Considerações Finais

Com base nesses dados para porção norte da FNT é possível considerar que a distribuição de teores de Hg em solo se deve à ação combinada de processos pedogenéticos e a deposição atmosférica. O enriquecimento do solo em Hg nos horizontes mais profundos dos perfis de solo em relação à rocha mãe resulta de uma combinação de processos com destaque para adsorção do metal em óxidos-hidróxidos de Fe como demonstrado por Oliveira et al. (2001) e Brabo (2010). A deposição de Hg não está relacionada necessariamente à contaminação da troposfera a partir de fonte antrópica. Fadini & Jardim (2001) indicaram concentração de 1,3 ng/m^3 na atmosfera da bacia do Rio Negro. Segundo Lindqvist & Rodhe (1985) a troposfera global contém 1-2 ng/m^3 Hg, principalmente como Hg^o, com um tempo de residência de poucos meses até dois anos. A deposição de Hg em solo, de acordo com esses autores, ocorre na forma oxidada Hg^{2+} adsorvida em material particulado. A acidez do solo de floresta tropical favorece a lixiviação do íon metálico para as porções mais profundas do perfil. O registro de enriquecimento de Hg no topo do perfil é sugestivo de que o aporte de material particulado para superfície do solo de floresta responde pela incorporação contínua de mercúrio aos solos amazônicos.

Referências

Arbage, M. C. A.; Figueiredo, B. R.; Da Silva, R.; Khader, C. A. M. 2011. Análise estatística descritiva da velocidade média e variabilidade da direção do vento na Floresta Nacional do Tapajós/PA. In: VII Brazilian Micrometeorology Workshop, Santa Maria, Anais.

Brabo, E. S. 2010. Geoquímica do Mercúrio na Bacia do Rio Tapajós: do Natural ao Antropogênico, In: I. M. Jesus, B. S. Carneiro, R.S. Angélica, E. C. O. Santos (Orgs.), Série Mercúrio na Amazônia, Instituto Evando Chagas, Ministério da Saúde, Ananindeua, 274 p.

Fadini, P. S.; Jardim, W. F. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? Sci. Total Environ. 275(1-3): 71-82.

IBGE 2008. Pedologia, Mapa Esquemático de Solos, Estado do Pará, Brasil, IBGE.

Lindqvist, O.; Rodhe, H. 1985. Atmospheric mercury - a review. Tellus, Séries B, 37B (3): 136-159

De Oliveira, S. M. B., A. J. MELFI, A.J., A. H. FOSTIER, A.H., M. C. FORTI, M.C., D. I. T. FÁVARO, D. I. T., BOULET, R. 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon, *Water, Air, and Soil Pollution,* 26: 321–337.

Vasquez, M. L., Sousa, C. S., Carvalho, J. M. A. (Eds) 2008. Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado do Pará, escala 1:1.000.000, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Belém.

Brackish-water Ostracoda from Solimões Formation: diversity, stratigraphic distribution and population-age-structure

Caio G. de MEDEIROS[1], Dermeval A. DO CARMO[2], Rodrigo R. ADÔRNO[1], Fernando S. DIENER[2].

1. Geological Survey of Brazil-CPRM-DEGEO/DGM. 2. Geoscience Institute, University of Brasília – UnB, Brazil.

caio.medeiros@cprm.gov.br, derme@unb.br, rodrigo.adorno@cprm.gov.br,

Abstract

The Miocene in western Amazonia was shaped by an enormous predominately fluvio-lacustrine wetland (~1 million km²) which holds a diverse, largely endemic bivalve, gastropod and ostracod fauna. The remarkable radiation of the last group, especially the ostracod genus *Cyprideis*, has provided a considerably number of micropaleontologic investigations in the last decades, which improved species identification and taxonomic evaluations, leading to an ostracod-based biozonation as well as to initial phylogenetic hypothesis. The Solimões Formation is a geologic unit composed of claystones, siltstones and sandstones intercalated with a few lignite and limestone layers deposited in the Miocene/Pliocene in the northwestern Brazil. These neogene deposits are correlated with Pebas (Peru and Colombia), Curaray (Ecuador) and Urumaco Formations (Venezuela), forming the Pebas system. This unit has been subject of a number of scientific investigations whose aim is centered in paleoecological investigations through microfossils, specially mollusk and ostracod. In this paper we conduct a review of the ostracod researches performed in the Brazilian part of western Amazonia, more precisely in the municipality of Ataláia do Norte, Amazonas State, through the study of three drilling core samples 1-AS-10-AM (Gross et al, 2014), 1-AS-4a-AM and 1-AS-33-AM, drilled in the frame of a coal exploration campaign conducted by the Geological Survey of Brazil (CPRM) from 1975 to 1976 (Projeto Carvão no Alto Solimões). For micropaleontologic investigations 60g of 68 dried sediment samples (28 from the 1-AS-4a-AM core and 40 from the 1-AS-33-AM core) were analyzed, but only 15 had ostracod content, which made possible to identify 12 species: *Darwinula* sp.1 Purper, 1979, *Cyprideis amazonica* Purper, 1979, *C. aulakos* Muñoz, Whatley & Harten, 1998, *C. caraionae* (Purper, 1979), *C. graciosa* (Purper, 1979), *C. inversa* (Purper & Pinto, 1983), *C. machadoi* (Purper, 1979), *C. olivencai* (Purper, 1979) and *C. pebasae* (Purper, 1979*), Leptocytheromorpha ornellasae* (Purper, 1979), Gen. 1. sp.1 Purper, 1979 e Gen.2 sp.1 Purper, 1979. It is important to emphasize that the identification of the different species of ostracod were based exclusively on morphologic characters, like shape, size, ornament, nodes. The dominance of the genus *Cyprideis* represents a brackish-water environment, while the genus *Leptocytheromorpha ornellasae* is attributed to fluvial system. The fossil population reveals the occurrence of biocenosis and tactocenosis in the studied stratigraphic levels. The genus *Cyprideis* shows two possible types of biocenosis, one associated with high energy, characterized by the presence of adult ontogenetic stages, and other associated with low energy, related to wide variety of juvenile stages, besides adults. Comparing the palynologic zone for 1-AS-4a-AM (Hoorn, 1995), the ostracod zone for the Solimões Formation (Munõs-Torres *et al*., 2006) and the mollusk zone for the core (1-AS-33-AM (Wesselingh, 2005), using data obtained from the 68 samples it was possible to discuss biostratigraphyc and chronostratigraphic correlation.

Keywords: Brackish-water Ostracoda, Solimões Formation, Brazil.

Caracterização química inorgânica do material particulado em Alenquer, região oeste do Pará – Amazônia

Cátia GONÇALVES[1], Simone H. KANZAWA[1], Bernardino R. FIGUEIREDO[1], Arnaldo A. CARDOSO[2], Rodrigo da SILVA[3]

[1] Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. catiagoncalves@ige.unicam.br; simoneknzw@gmail.com; berna@ige.unicamp.br; [2] Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. acardoso@iq.unesp.br; [3] Instituto de Engenharia e Geociências, Universidade Federal do Oeste do Pará. rodrigo.silva@ufopa.edu.br

Resumo

O objeto de estudo desta pesquisa é o material particulado total em suspensão coletado na região de Alenquer, oeste do Estado do Pará, Amazônia. Os principais objetivos são a caracterização da composição química inorgânica e a identificação de prováveis fontes de emissão. As amostras foram coletadas na estação úmida (Abril-Maio) e seca (Agosto-Setembro) de 2014. Os métodos analíticos usados incluíram a análise gravimétrica, análise de íons solúveis por cromatografia iônica e análise química por ICP-MS. As concentrações médias de particulado atmosférico variaram de 14±1,3 µg/m^3 a 31±7,8 µg/m^3, na estação úmida e seca, respectivamente. Os íons Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- apresentaram as concentrações mais altas no particulado coletado em ambas as estações. O Na foi o elemento que apresentou maior concentração nas duas estações estudadas. As concentrações dos elementos terrígenos Mn, Fe e Al foram as que apresentaram o maior aumento entre as duas estações estudadas. Os resultados obtidos da caracterização química em conjunto com a análise de retro-trajetórias de massas de ar sugerem uma grande influência de fontes naturais como aerossol marinho em ambas as estações. Na estação seca, a região também é afetada pela ressuspensão do solo e por alguns focos de queimada.

Palavras-chave: Material particulado; Íons; Metais; Fontes; Amazônia.

Abstract

The study object of this research is the total suspended particulate matter collected in the Alenquer region, west of Pará state, Amazon. The main objectives are the characterization of inorganic chemical composition and the identification of probable emission sources. The samples were collected in the wet (April-May) and dry season (August-September) of 2014. The analytical methods used include gravimetric analysis, soluble ions analysis by ion chromatography and chemical analysis by ICP-MS. The average concentrations of particulate airborne ranged from 14 ± 1.3 µg/m^3 to 31 ± 7.8 µg/m^3, in the wet and dry season, respectively. The Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- yield the highest concentrations in both seasons. Na was the element with the highest concentration in the studied seasons. The highest increasing in concentrations between the two studied seasons was noted for the

terrigenous elements Mn, Fe and Al. The chemical characterization results along with the backward trajectories of air masses analysis suggest a great influence from natural sources such as marine aerosol, in both seasons. In the dry season, the region is also affected by soil dust re-suspension and some forest fire.

Keywords: Particulate matter; Ions; Metals; Sources; Amazon.

1. Introdução

O presente estudo foca-se na caracterização química inorgânica do material particulado em suspensão na região de Alenquer, Pará. O material particulado é uma mistura de partículas sólidas e líquidas, com dimensão inferior a 100 µm, que se encontram em suspensão na atmosfera e que podem ter origem natural ou antrópica (Seinfeld & Pandis 2006). Estas partículas participam nos ciclos de nutrientes, mas são também responsáveis por uma variedade de impactos ambientais, climáticos e na saúde tanto à escala regional como global (Artaxo et al., 2002). A concentração de material particulado na região da Amazônia varia com as estações do ano, mas principalmente com a localização das áreas de estudo. Dependendo da localização, a região pode ser afetada por queimadas, por desmatamento, por atividades agrícolas e agropecuária, mas também por transporte a longa distância de poeiras minerais e de queima de biomassa (Artaxo et al., 2002). A cidade de Alenquer foi escolhida devido à sua localização e pouca influência antrópica, o que a torna um local adequado para compreender as características naturais da região. Os principais objetivos desta pesquisa foram caracterizar quimicamente o material particulado, identificar prováveis fontes emissoras e contribuir com novos dados sobre a região da Amazônia.

2. Materiais e Métodos

O local de estudo localiza-se na margem do lago do Curumu (01°57'49"S, 54° 41'41"W), a cerca de 7 km da cidade de Alenquer. Foi instalada uma estação meteorológica no local de estudo para a caracterização de parâmetros meteorológicos. Foram realizadas duas campanhas de amostragem: a primeira em abril – maio de 2014, coincidindo com o período chuvoso; e a segunda em agosto – setembro de 2014, coincidindo com a estação seca. No total foram obtidas 30 amostras, uma a cada 24 horas, com um amostrador de grande volume (AGV) para partículas totais em suspensão (PTS) (fluxo de ar de cerca de 1,5 m^3/min) em filtros de fibra de quartzo (Whatman).

Para a determinação da massa do material particulado coletado procedeu-se à pesagem dos filtros de quartzo antes e após a amostragem sob condições de temperatura e umidade controladas (20 ± 2ºC; 50 ± 5%).

A determinação dos íons solúveis em água foi feita por cromatografia iônica (CI). A solução obtida após a extração com água Milli-Q foi posteriormente analisada pelos equipamentos Dionex/Thermo Scientific, modelo ICS-5000 e modelo DV-120. A determinação dos elementos químicos no material particulado foi feita após extração com HNO_3 (1%) em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) equipado com célula de colisão (CCT) (Xseries II, Thermo). Para o controle de qualidade, todas as análises foram efetuadas em triplicata (CI) e duplicata (ICP-MS) e foram utilizados filtros brancos. Para rastrear as diferentes massas de ar que atingem o local de estudo, foram calculadas retro-trajetórias de 120 horas com três altitudes diferentes com o modelo de dispersão e transporte HYSPLIT/READY (Draxler e Rolph, 2015).

3. Resultados e discussão

Na estação úmida, o volume de chuva acumulada nos 15 dias de campanha atingiu 179 mm, já na estação seca é perceptível uma acentuada diminuição das chuvas, sendo o acúmulo total de 25 mm em igual período de tempo. A umidade relativa média variou de 80% a 69% na estacão úmida e seca, respectivamente. A concentração de material particulado mostra uma grande variação, entre o período úmido e seco, com concentrações médias entre 14±1,3 μg/m^3 e 31±7,8 μg/m^3, respectivamente. Os íons solúveis em água contribuem em média com cerca de 7% na estação úmida e 18% na estação seca, da concentração do material particulado. Na estação úmida o SO_4^{2-} (173 ng/m³), Na^+ (142 ng/m³), NO_3^- (139 ng/m³) e Cl^- (127 ng/m³) foram predominantes. Na estação seca, observou-se um aumento das concentrações médias de todos os íons, mas principalmente do Mg^{2+} (222 ng/m³), Na^+ (1267 ng/m³), Cl^- (954 ng/m³) e SO_4^{2-} (1256 ng/m³). A concentração média do íon K^+ aumentou de 120 ng/m³ na estação úmida para 340 ng/m³ na estação seca. No que diz respeito aos elementos determinados, na estação úmida, o Na (387 ng/m³), Ca (229 ng/m³) e K (111 ng/m³) foram predominantes. Na estação seca, observou-se um aumento das concentrações médias de todos os elementos, mas principalmente do Mn (6,4 ng/m³), Fe (32 ng/m³) e Mg (133 ng/m³). As concentrações médias do Ca (estação úmida: 229 ng/m³; estação seca: 209 ng/m³) e do Cu (estação úmida: 96 ng/m³; estação seca: 89 ng/m³) não apresentam variação sazonal. O Cu apresenta concentrações médias acima do esperado.

A diferença de volume de precipitação observada e o aumento dos focos de queimada no estado do Pará de 22 para 4.474 (INPE 2014) nas duas estações estudadas podem justificar a variação observada na concentração de material particulado. Na estação úmida, os íons Na^+, Cl^- e Mg^{2+} apresentam alta correlação (R^2> 0,90) indicando possivelmente a mesma fonte de emissão de origem marinha. As espécies secundárias

SO_4^{2-} e NO_3^- resultantes da emissão de SO_2 e NO exibem uma boa correlação (R^2=0,83) entre si sugerindo origem de combustível fóssil ou queima de biomassa. Na estação seca, os íons Na^+, Cl^- permanecem bem correlacionados entre si, o que indica que a influência marinha continua nesta estação. O íon Mg^{2+} também continua associado à mesma fonte. Essa influência é corroborada pela análise da direção das retro-trajetórias das massas de ar oriundas do oceano Atlântico, que se observam nos dois períodos estudados. O aumento da concentração do íon K^+, na estação seca, pode estar associado ao aumento de focos de queimada da região. O Na tem origem marinha e essa influência reflete-se em ambas as estações. Na estação seca o aumento da concentração dos elementos terrígenos como Mn e Fe sugere influência da ressuspensão do solo. Em relação ao Ca não se consegue estabelecer uma correlação com outro elemento para explicar a sua origem. Pode-se tentar justificar a sua presença constante nas duas estações com o uso de produtos de correção dos solos. Nos dois períodos de amostragem, o Cu apresentou concentrações incompatíveis com outros estudos do bioma amazônico o que indica que pode haver outras fontes que não estão sendo consideradas.

4. Conclusões

A sazonalidade influiu na concentração do particulado total em suspensão. Os dados recolhidos indicam que a região de Alenquer apresenta concentrações de material particulado maiores do que os observados na região da Amazônia Central e menores do que os observados nas regiões sob forte influência antrópica no sul da Amazônia. A região de Alenquer é afetada por correntes de massa de ar com origem Atlântica e que se desenvolvem ao longo do Rio Amazonas. A composição química inorgânica confirma a predominância de fontes marinhas tanto no período úmido como no seco. Na estação seca a região é também afetada pela ressuspenção do solo e aumento dos focos de queimada.

Referências

Artaxo P., Martins J. V., Yamasoe M. A., Procópio A. S., Pauliquevis T. M., Andreae M. O., Guyon P., Gatti L. V., Leal A. M. C. 2002. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazônia. J. Geophys. Res. 107:1-14.

Draxler, R.R. and Rolph, G.D. 2015. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais 2014. Monitoramento de Queimadas e Incêndios. Disponível em: http://www.inpe.br/queimadas/. Acessado em: 26/09/2014.

Martin, S.T., Andreae, M.O., Artaxo, P., Baumgardner, D., Chen, Q., Goldstein, A.H., Guenther, A., Heald, C.L., Mayol-Bracero, O.L., McMurry, P.H., Pauliquevis, T., Pöschl, U., Prather, K.A., Roberts, G.C., Saleska, S.R., Silva Dias, M.A., Spracklen, D.V., Swietlicki, E., Trebs, I. 2010. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. Rev. Geophys., 48:RG2002, doi:10.1029/2008RG000280.

Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. 2006. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. Wiley, USA, 2ªEd.,1191 pp.

Insights into iron cycling in the Amazon River Basin revealed by its isotopes

Franck Poitrasson[1,2]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70904-970 Brasília-DF, Brazil.
[2]Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, IRD-CNRS-UPS, 14-16, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.
e_mail: Franck.Poitrasson@get.obs-mip.fr

With the global climate change and increasing anthropic pressure on nature, it is important to find new indicators of the response of complex systems like the Amazon River Basin. In particular, new isotopic tracers like those of iron may tell us much on processes such as the chemical exchanges between rivers, soils and the biosphere.

Accordingly, early studies revealed that for some river waters, large δ^{57}Fe fractionations are observed between the suspended and dissolved load (Bergquist and Boyle, 2006), and isotopic variations were also recognized on the suspended matter along the hydrological cycle (Ingri et al., 2006). Besides, soil studies from various locations have shown that δ^{57}Fe signatures depend mostly on the weathering regime (Fantle and DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Wiederhold et al., 2007; Poitrasson et al., 2008).

We therefore conducted Fe isotope surveys through multidisciplinary field missions on rivers from the Amazon Basin. It was confirmed that acidic, organic-rich black waters show strong Fe isotope fractionation between particulate and dissolved loads (dos Santos Pinheiro et al., 2013; Mulholland et al., 2015). Furthermore, this isotopic fractionation varies along the hydrological cycle, like previously uncovered in boreal waters suspended matter (dos Santos Pinheiro et al., 2015). In contrast, unfiltered waters show very little variation with time (Poitrasson et al., 2014).

It was also found that Fe isotopes remain a conservative tracer even in the case of massive iron loss during the mixing of chemically contrasted waters such as the Negro and Solimões tributaries of the Amazon River. Given that >95% of the Fe from the Amazon River is carried as detrital materials, our results lead to the conclusion that the Fe isotope signature delivered to the Atlantic Ocean is undistinguishable from the continental crust value (Poitrasson et al., 2014), in contrast to previous inferences.

The results indicate that Fe isotopes in rivers represent a promising indicator of the interaction between organic matter and iron in rivers, and ultimately the nature of their source in soils (Mulholland et al., 2015). As such, they may become a powerful tracer of changes occurring on the continents in response to both weathering context and human activities.

References:

Bergquist, B.A., Boyle, E.A., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. Earth and Planetary Science Letters, 248(1-2): 54-68.

dos Santos Pinheiro, G.M., Poitrasson, F., Sondag, F., Cochonneau, G., Vieira, L.C., 2014. Contrasting iron isotopic composition in river suspended matter: The Negro and the Amazon annual river cycles. Earth and Planetary Science Letters, 394: 168-178.

dos Santos Pinheiro, G.M., Poitrasson, F., Sondag, F., Vieira, L.C., Pimentel, M.M., 2013. Iron isotope composition of the suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries. Journal of South American Earth Sciences, 44: 35-44.

Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. Chemical Geology, 222(1-2): 23-34.

Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. Earth and Planetary Science Letters, 228: 547-562.

Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, O., Forsling, W., Ohlander, B., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. Earth and Planetary Science Letters, 245(3-4): 792-798.

Mulholland, D.S., Poitrasson, F., Boaventura, G.R., Allard, T., Vieira, L.C., Santos, R.V., Mancini, L., Seyler, P., 2015. Insights into iron sources and pathways in the Amazon River provided by isotopic and spectroscopic studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 150: 142-159.

Poitrasson, F., Viers, J., Martin, F., Braun, J.J., 2008. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. Chemical Geology, 253: 54-63.

Poitrasson, F., Vieira, L.C., Seyler, P., dos Santos Pinheiro, G.M., Mulholland, D.S., Bonnet, M.P., Martinez, J.M., Lima, B.A., Allard, T., Boaventura, G.R., Chmeleff, J., Dantas, E., Guyot, J.L., Mancini, L., Pimentel, M.M., Santos, R.V., Sondag, F., Vauchel, P., 2014. Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin. Chemical Geology, 377: 1-11.

Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzchmar, R., 2007. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 5821-5833.

Matéria orgânica em solos do estado do Amazonas.

FRANCO. G.F.[1]; SOUZA, J. J. L .L.[2]; OLIVEIRA, T. S.[3]; FONTES, M. P. F.[4]; MOREIRA, L. J. S[5].

1-Graduando em Bacharelado de Geografia da Universidade Federal de Viçosa-MG. gabriel.franco@ufv.br
2- Pesquisador da Universidade Federal de Viçosa-MG.
3,4- Professor da Universidade Federal de Viçosa-MG.
5- Estudante de doutorado da Universidade Federal de Viçosa-MG.

Resumo

O presente trabalho teve o intuito de quantificar o teor de matéria orgânica (MO) do horizonte superficial dos Latossolos (L) e Argissolos (P), por serem as ordens de solo mais abrangentes no território do Estado do Amazonas. Foram realizadas análises de textura, reatividade, teor de matéria orgânica e do complexo sortivo do solo, seguidas por análises de estatística descritiva a nível de ordem e subordem. Os solos são ácidos, argilosos e possuem baixos valores de soma de bases (SB) e capacidade de troca catiônica a pH 7 (T). Os valores medianos de pH, SB e T foram semelhantes entre as subordens, e os LA e PVA apresentaram os maiores teores medianos e coeficientes de variação do teor de MO e Argila (Ap). Encontra partida os LVA e PA registraram os menores teores de MO e Ap. Essas diferenças podem ocorrer em função do material de origem diversificado e de processos pedogenéticos distintos. Os diferentes teores de MO encontrados entre ordens e subordens demonstraram que o estoque de carbono tem variação significativa em função do tipo de solo, sendo esta informação fundamental para criação de áreas prioritárias a conservação.

Palavras-chave: Amazônia, Carbono Orgânico, Solos, Meio ambiente.

Abstract

This study aimed to quantify the content of organic matter of the surface horizon of Oxisols and Acrisols (Ac), being the most comprehensive soil orders in the State of Amazonas territory. Texture analyzes were performed, reactivity of organic matter and soil sorption complex content, followed by analyzes of descriptive statistics at the level of order and suborder. The soils are acidic, loamy and have low sum of bases values (SB) and cation exchange capacity at pH 7 (T) .The median values of pH, SB and T were similar between the LA and suborders PVA showed the highest levels median and coefficients of variation of MO and clay content (Ap). In turn the LVA and PA recorded the lowest levels of MO and Ap. These differences may occur due to the diverse source material and of different pedogenetic processes.The Different MO levels found between orders and suborders show that carbon storage is significant variation depending on the type of soil, and essential information for creating priority conservation areas.

Keywords: Amazon, Organic Carbon, Soil, Environment.

1 – INTRODUÇÃO

A floresta Amazônica cobre uma área de 60% das florestas tropicais do mundo (DIXON *et al.,* 1994). Sendo considerada a maior e mais importante para o equilíbrio de

carbono global, armazenando dentro de sua biomassa vegetal e solo, mais carbono do que o existente na atmosfera (DIAS, 2006).

Estudos sobre estocagem de carbono das diferentes classes de solos se fazem necessários devido à sua relevância e importância para o meio ambiente. O solo é o maior reservatório de C do ecossistema terrestre (MENDONÇA; RIBEIRO, 2007). No Brasil estima-se que os estoques de C orgânico na camada de 0 a 30 cm de profundidade totalizem 36.400 milhões de toneladas, considerando-se todos os solos sob vegetação nativa (BERNOUX, 2002).

Além de servir como reservatório de C orgânico, a MOS encontrada no solo tem papel importante na complexação de nutrientes e elementos tóxicos (ALLOWAY, 2013).

2- Área de estudo

O clima da região, segundo Marengo (2009), possui quatro grandes núcleos de precipitação, sendo o menor de 1700 mm e o maior com valores superiores 4000 mm. A geologia é composta por coberturas fanerozoicas, distribuídas em bacias sedimentares. O Cráton Amazônico possui rochas pré-cambrianas, sendo dividido no escudo das Guianas ao norte da bacia do Amazonas e no escudo Brasil-Central, ao sul desta mesma bacia (CPRM, 2006). O relevo da Amazônia Legal é representado por planícies (12%), depressões (52%), tabuleiros (3%), chapadas (4,5%), patamares (5,5%), planaltos (21%) e serras (2%) (IBGE, 2011).

Foram coletadas 48 amostras de solo na camada superficial (0 – 20 cm), em áreas minimamente antropizadas, seguindo os parâmetros indicados pela (EMBRAPA, 2011). Ainda foram compiladas mais 5 amostras de áreas preservadas de outros trabalhos científicos realizados no estado do Amazonas (XAVIER, 2013; MARQUES, 2010).

2.1- Material e métodos

As análises físicas e químicas das amostras foram realizadas conforme os métodos sugeridos pela EMBRAPA (2011). A determinação do teor de argila (Ap) foi feita pelo método da pipeta; o pH em água (proporção de solo e água); a matéria orgânica total foi determinada pelo método de Walkey-Black; a CTC potencial (T) foi determinada com acetato de NH_4 a pH 7; a Soma de Bases (SB) pela solução de K^+ (Mehlich 1) + [Ca^{2+} Mg^{2+} (KCl 1 mol L^{-1})] .

Foram realizadas análises de estatística descritiva com as 53 amostras obtidas, a nível ordem e subordem de solo. Foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson entre os teores de MO e as outras propriedades do solo. Também foram realizados o teste F de Fischer para se verificar a significância entre variâncias e o Teste t de Student, para analisar a significância dos teores médios de MO entre ordens e subordens de solo. Ambos com nível de significância de 5%.

3- Resultados e Discussão

Em geral, os solos são argilosos, ácidos, com teor de MO variando de médio a alto, baixa capacidade de troca catiônica e muito lixiviados, embora apresentem elevada variação da soma de bases. Tal resultado é atribuído à diversidade de materiais de origem dos solos. A variável que apresentou maior discrepância entre as duas ordens foi a MO, onde os L possuem valores da mediana superiores quando comparados aos P (Tabela 1).

Tabela 1- Estatística descritiva (mediana - coeficiente de variação) das propriedades das ordens e subordens de solos do estado do Amazonas.

Classificação (n)	Ap dag kg^{-1}	pH	MO dag kg^{-1}	T $cmol_c\ dm^{-3}$	SB $cmol_c dm^{-3}$
L (30)	38-51	4,08-9	3,97-37	8,86-26	0,27-104
LA (19)	64-46	4,11-7	4,09-36	9,12-23	0,28-115
LV (5)	34-48	4,06-7	4,08-32	12,32-26	0,35-78
LVA (6)	30-36	4,12-15	3,05-22	7,28-25	0,24-19
P (23)	38-34	4,28-13	2,94-43	7,67-45	0,37-202
PA (11)	25-46	4,28-10	2,94-29	7,01-30	0,25-77
PV (6)	40-22	4,31-11	2,75-36	15,15-22	2,02-98
PVA (6)	46-20	4,24-20	3,20-55	7,50-55	0,32-205
TOTAL (53)	38-48	4,20-12	3,42-41	8,85-35	0,28-205

*Ordens e subordens em negrito apresentam diferença estatística significativa.

As subordens L e P apresentaram valores de pH, SB e T semelhantes ao de suas respectivas ordens. Registrou-se diferença estatística significativa dos teores médios de MO entre as ordens de solo (Tabela 1). Os PVA, LV e LA possuem os maiores teores medianos e coeficiente de variação de MO em suas respectivas ordens de solo. Esta heterogeneidade é atribuída a diversidade dos materiais de origem dentro das ordens, que influencia na textura, e consequentemente na preservação da MO. Segundo Mendonça; Ribeiro (2007), solos com textura mais argilosa geralmente apresentam maior teor de C. Essa influência está ligada à capacidade da MOS em formar diferentes tipos de ligações com partículas com elevada superfície específica, tais como as frações argila e silte, protegendo o C do solo.

A correlação de Pearson foi positiva e forte (R^2=0,72) entre o teor de Ap e MO, e entre T e MO com (R^2=0,87), encontrados nos LA. Já os LVA, possuem os menores teores de MO dentro de sua ordem e os menores teores de Ap, além de possuírem o menor CV.

Os PA possuem os menores teores de Ap dentro de sua ordem e seu C.V é baixo, refletindo homogeneidade das amostras. A análise de correlação foi positiva entre T e Ap com MO. Os respectivos valores da correlação são de (R^2=0,69) e (R^2=0,68). Os teores inferiores de MO nos Argissolos são atribuídos ao processo pedogenético de podzolização que acontece na formação desse solo (EMBRAPA, 2006).

No Brasil os maiores teores de C orgânico (kg m^2) na porção superficial do solo são observados no bioma da Mata Atlântica (4,65), seguido por Amazônia (4,31), Cerrado (4,06) e Caatinga (3,48), para a ordem dos L (EMBRAPA, 2007). Quando se analisou a ordem dos

P os maiores valores são encontrados nos biomas do Cerrado (4.29), Amazônia (4.21), Mata Atlântica (3.80) e Caatinga (2.78) (EMBRAPA, 2007).

É importante frisar que o Estado do Amazonas apresenta o menor índice de desmatamento entre os estados que compõem a Amazônia brasileira (IGBE, 2011), porém os limites do "arco do desmatamento" contornam a mancha de LA que possui os maiores teores de MO. Dias (2006) menciona que grande parte da emissão de CO_2 advém da respiração do solo, e essa é alterada por qualquer modificação do manejo do solo.

4- Conclusão

Os teores de MO encontrados em L são superiores aos encontrados nos P. Esta diferença é atribuída principalmente ao teor de Ap, que varia devido a diversidade do material de origem e os diferentes processos pedogenéticos que ocorrem na formação destes solos.

Os LA possuem os maiores teores de MO e apresentam a segunda maior área de abrangência no estado. A mancha de LA vem sofrendo pressão devido sua proximidade com o "arco do desmatamento", que poderá trazer alterações drásticas ao ambiente desta região, caso ocorram mudanças no uso do solo.

5- Referências:

Alloway BJ. **Heavy metals in soils — trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. In: Alloway BJ, editor. 3rd ed. Springer-Verlag GmbH & Company KG; 2013. p. 613.

BERNOUX, M. **Brazil's soil carbono stocks**. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 66, p. 888-896, 2002.

CPRM 2006. Companhia de Pesquisa de Recurso Minerais. **Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas.** Manaus-AM.

DIXON, R. K. **Carbon Pools and Flux of Global Forest Ecosystems**. SCIENCE. Vol.263. 14 January, 1994.

DIAS, J. D. **Fluxo de CO_2 proveniente da respiração de solos em áreas de florestas nativas da Amazônia**. Piracicaba, 2006. 87 p. Dissertação (Mestrado). Escola Superior Luiz de Queiroz.

EMBRAPA. **Estoque de Carbono nos solos do Brasil.** Org: FIDALDO, E. C. C; [et al...].Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2007.26 p.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solos**. Org: DONAGEMA G,K; [et al...]. — Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2011. 230 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2006. 306 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Geoestatísticas de Recursos Naturais da Amazônia Legal em 2003**. Estudos e Pesquisas, Informações Geográficas nº 8. Rio de Janeiro, R.J. 2011.

MARENGO, C.J. NOBRE,C.A. In: **Tempo e clima do Brasil**. Org : CAVALCANTI, I.F.A; FERREIRA, N.J.D. São Paulo: Oficina de Textos,2009.

MARQUES. **Atributos químicos, físico-hídricos da fração argila em solos do Baixo Amazonas: Serra de Parintins.** R.Acta Amazonica, Vol. 40 (1) 2010.

RIBEIRO, I; MENDONÇA, E.S. **VI- Matéria orgânica do solo.In: Fertildade do Solo.** (Org).NOVAIS, R.F. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa –MG, 2007. 1017pg.

XAVIER, B. T. L. **Mineralogia e teores de metais pesados em solos da bacia sedimentar amazônica.** Viçosa, 2013. 119 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) -Universidade Federal de Viçosa- MG.

Caribbean tectonics influence provenance, sedimentary environment and paleovegetation in early Miocene Colombian Amazonia

Authors: Els E. van Soelen[1,2], Carina Hoorn[3], Sonia Salamanca[4], Milan L. Teunissen van Manen[3], Suzette G.A. Flantua[3], Roberto Ventura Santos[2], Martin Roddaz[5], Elton Luis Dantas[2], Emiel van Loon[3], Jaap S. Sinninghe Damsté[2], Jung-Hyun Kim[2,6]

[1]Department of Marine Organic Biogeochemistry, Royal Netherlands Institute for Sea Research (NIOZ), PO Box 59, 1790 AB Den Burg (Texel), The Netherlands.
[2]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil.
[3]Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics (IBED), University of Amsterdam, P.O. Box 94248, 1090 GE Amsterdam, The Netherlands.
[4]Biostatistics, Ida Gerhardlaan, Heemstede, The Netherlands
[5]Géosciences-Environnement Toulouse, Université de Toulouse, UPS (SVT-OMP), LMTG, CNRS, IRD, 14 Avenue Édouard Belin, F-31400 Toulouse, France
[6]Department of Marine Science and Convergence Technology, Hanyang University ERICA campus, 55 Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do 426-791, South Korea

Abstract

The Miocene paleogeography of northern South America was configured by Pacific plate dynamics and eastward migration of the Caribbean plate and subsequent closure of the Panama landbridge (c. 15-13 Ma)(Boschman et al., 2015; Montes et al., 2015). In this paper we reflect on the role of the Caribbean tectonic deformation process on the sedimentary and the biotic history of northwestern Amazonia.

We present new geochemical and palynological data from a 60 m thick sedimentary succession (c. 17-16 million year old) situated along the Japurá River in Colombian Amazonia (Salamanca et al., submitted). This succession was previously documented by Hoorn (1994) and we extend on this dataset. Our study indicates two principal source areas, one in the Andes and the other in the Venezuelan Guiana Shield. Moreover, we found a possible shift in the Venezuelan source from northwest Guiana to southwest Guiana Shield, but always remained situated in an area currently drained by tributaries of the modern Orinoco. This mixed provenance agrees with findings by Horton et al. (2010), who report the onset of mixed Guianan and Andean provenance in the Colombian Llanos Basin (situated north of our study site) during the early Miocene.

Palynological analysis estimates the Miocene forest composition and, combined with multivariate and other statistical analysis, helped us to detect meaningful palynological changes through time and related to the geochemical environment. We found that the lower part of the section was formed in a fluvial floodplain of Andean origin with mainly taxa such as *Malvacipolloides* and *Rhoipites* pollen. The upper section was formed in an estuarine environment with sediments of Guianan origin. Pollen indicates that in this period vegetation was formed by a

Mauritia palm swamp that changed into an estuarine floodplain with mangroves and *Euterpe*-type palms. The succession ends with a fluvial floodplain of Guianan origin and mainly *Rhoipites* pollen. Pollen typical for tropical rainforest taxa such as Arecaceae, Fabaceae, Sapotaceae, Malpighiaceae and Bombacoideae occur, although taxa favouring dryer conditions were also found. Palynological diversity is high throughout, but values vary in the transition from Andean to Amazonian type sediment.

The palynological data suggest that in the early Miocene a mixed forest existed in the study area. Changes in aquatic conditions and sediment source influenced both forest composition and species diversity. Marine influence of indisputable Caribbean origin reached the area in opposite direction of the modern Orinoco.

We conclude that the ongoing deformation in the Caribbean region rippled through from the coastal region and influenced sedimentation patterns in northwest Amazonia (see also Hoorn and Flantua, 2015). These large-scale tectonic changes not only affected provenance and sedimentary environments, but also allowed inward migration of coastal conditions and ultimately played a role in the composition of biota in Amazonia.

References

Boschman, L. M., van Hinsbergen, D.J.J., Torsvik, T.H., Spakman and Pindell, J.L. (2014) Kinematic reconstruction of the Caribbean region since the Early Jurassic. *Earth Science Reviews,* **138**, 102-131.

Hoorn, C. (1994) Fluvial palaeonvironments in the intracratonic Amazonas Basin (Early Miocene-early Middle Miocene, Colombia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **109**, 1–54.

Hoorn, C. and Flantua, S.G.A. (2015). An early start for the Panama Landbridge. *Science Perspectives,* **348**, 186–187.

Horton, B.K., Parra, M., Saylor, J.E., Nie, J., Torres, V. and Strecker, M.R. (2010) Resolving uplift of the northern Andes using detrital zircon age signatures. *GSA Today*, **20,** 7, 1–9.

Montes, C., Cardona, A., Jaramillo, C. Pardo, A., Silva, J.C., Valencia, V., Ayala, C., Pérez-Angel, L.C., Rodriguez-Parra, L.A., Ramirez, V. and Niño, H. (2015) Middle Miocene closure of the Central American Seaway. *Science* 348, 226-229.

Salamanca et al. (submitted to Journal of Biogeography). Past Amazon forest dynamics under changing abiotic conditions (early Miocene, Mariñame site, Colombian Amazonia).

Additional?

Guzmán, J. I. and Fisher, W.L. (2006) Early and middle Miocene depositional history of the Maracaibo Basin, western Venezuela. *AAPG Bulletin*, **90**, 4, 625–655.

Results from a geochemical, palynological and micropaleontological study of a deep-water well section in the Foz do Amazonas Basin, Brazil

Authors: Carina Hoorn[1], Giovanni Bogota-Angel[1,2], Millerlandy Romero-Baez[3], Farid Chemale[4], Emmy Lammertma[1], Simon Troelstra[5,6], Francesca Sangiorgi[7], Jose-Abel Flores[8], J.A., Dermeval Carmo[4]

[1.]Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics (IBED), University of Amsterdam, P.O. Box 94248, 1090 GE Amsterdam, The Netherlands.
[2.]Facultad del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia.
[3.]Palynological consultant, Houston, USA
[4.]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil.
[5.]Cluster Earth and Climate, VU University Amsterdam, the Netherlands
[6.]NBC Naturalis, Leiden, the Netherlands
[7.]Marine Palynology and Paleoceanography, Department of Earth Sciences, Utrecht University, the Netherlands
[8.]Department of Geology, Grupo de Geociencias Oceánicas, Universidad de Salamanca, Spain

Abstract

The Foz do Amazonas Basin is situated along the Brazilian Equatorial Margin and contains a sedimentary record of three consecutive phases of rifting (Early Cretaceous), fluvial deposition (Late Cretaceous-middle Miocene), and three stages of Amazon River development (late Miocene-Present)(Figueiredo et al., 2007; Pasley et al., 2005).

Here we discuss the results of a study on samples from a deep-water exploration well situated at the shelf slope and lend to us by courtesy of Petrobras. This well was previously described by Figueiredo et al. (2009) and Gorini et al. (2013) and reported the stages of onset and evolution of the Amazon River. We revisit this well and provide further detail on the geochemical record and reassess the age of onset of the Amazon River. Provenance of Andes or Guiana Shield source area was established based on the samarium and neodymium content of the samples (following Basu et al., 1990), and the age model is revised by means of foraminifera and calcareous nannofossils.

Our study also focused on the changes in terrestrial (pollen and spores) and marine (dinoflagellate cysts) palynological signals in the marine record. Pollen and spores enabled us to reconstruct the vegetation in the hinterland and we assessed the presence of coastal, lowland rainforest, Andean forest, and paramo taxa in the drainage basin. Furthermore, the analysis of dinoflagellate cysts allowed us to assess the nutrient condition at sea, and the data were compared with changes in the geochemical and terrestrial palynological record.

Our results are relevant in the wider discussion on the onset and evolution of the Amazon River, the effect of this on primary producers at sea and to provide an insight into landscape changes during the Neogene in the Amazon drainage Basin.

References

Basu, A.R., Sharma, M., and DeCelles, P.G. (1990). Nd, Sr-isotopic provenance and trace element geochemistry of Amazonian foreland basin fluvial sands, Bolivia and Peru: Implications for ensialic Andean orogeny. *Earth and Planetary Science Letters*, 100, 1–17.

Figueiredo, J.J.P., Zalan, P.V., Soares, E.F. (2007). Bacia da Foz do Amazonas. *Boletim de Geociencias da Petrobras*, 15, 2, 299-309.

Figueiredo, J., Hoorn, C., van der Ven, P., and Soares, E. (2009). Late Miocene onset of the Amazon River and the Amazon deep-sea fan: evidence from the Foz do Amazonas basin. *Geology*, 37, 619–622.

Gorini, C., Haq, B. U., dos Reis, A. T., Silva, C. G., Cruz, A., Soares, E., and Grangeon, D. (2013). Late Neogene sequence stratigraphic evolution of the Foz do Amazonas Basin, Brazil. *Terra Nova*, p. 1-7.

Pasley, M.A., Shepherd, D.B., Pocknall, D.T., Boyd, K.P., Andrade, V., and Figueiredo, J.J.P. (2005). Sequence stratigraphy and basin evolution of the Foz do Amazonas Basin, Brazil. *Online Journal for E&P Geoscientists*. AAPG datapages, Search and Discovery Article 10082.

Paleohidrologia e sedimentação mineral em lagos de várzea da Amazônia peruana

Keila C. P. ANICETO[1,2], Patricia MOREIRA-TURCQ[2], Renato C. CORDEIRO[3], Adriana HORBE[4], Pascal FRAIZY[5], Isabel QUINTANA[3,2], Bruno TURCQ[6]

[1]Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil
[2]IRD (Institut de Recherche pour le Développement)- GET -Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Peru
[3]Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150, Brasil
[4]Instituto de Geociëncias, Universidade de Brasilia, DF, Brasil
[5]Institut de Recherche pour le Développement (IRD-GET), Manaus, Brazil
[6]IRD-Sorbonne Universités (UPMC, Univ Paris 06)-CNRS-MNHN, LOCEAN Laboratory-IPSL, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima, Peru

Resumo

A Bacia Amazônica incorpora uma grande variedade de regiões com particularidades climáticas, hidrológicas e na vegetação. Alguns destes compartimentos podem ser considerados zonas críticas por englobarem mudanças severas no passado recente e as várzeas amazônicas são uma das características geomorfológicas mais impactadas por estas mudanças. Neste estudo serão abordadas a sedimentação mineral de dois lagos de várzea da Amazônia peruana, o lago Quistococha próximo à cidade de Iquitos e o lago Hubos, que faz parte da planície de inundação do rio Ucayali. Os sedimentos foram datados, radiografados e descritos. Também foram determinadas a densidade aparente, granulometria, composição mineral e concentração de carbono orgânico total (COT). Os resultados mostram que o lago Quistococha apresentou duas fases distintas de deposição. Entre 6100 e 5600 anos cal AP, a forte influência do Rio Amazonas resultou em altas as taxas de acúmulo de sedimentos. Após 5900 anos cal AP essa influência diminuiu gradativamente e cessou em torno de 5600 anos cal AP, provavelmente devido a uma avulsão do Rio em direção à sua posição atual. Entre 5600 e 2600 cal anos BP observa-se uma lacuna na sedimentação, provavelmente relacionada às condições climáticas secas do Holoceno Médio. A sedimentação reiniciou em aproximadamente 2600 anos cal BP, no entanto, o lago Quistococha apresenta características de um lago isolado da dinâmica fluvial. A sedimentação do lago Hubos, evidenciou a influência da forte dinâmica fluvial do Rio Ucayali nos últimos 4420 anos cal AP. Apesar disso, as baixas taxas de sedimentação deste período durante que ele também foi afetado pelo período mais seco do Holoceno Médio. A deposição de material pós-moderno após 665 anos cal AP e material retrabalhado com idades mais antigas no topo do testemunho do lago Hubos, podem ser resultado de eventos hidrológicos extremos.

Palavras-chave: Paleohidrologia, Varzea, sedimentação lacustre, Rio Amazonas.

1. Introdução

A sedimentação em lagos de inundação na Amazônia depende de mecanismos hidro-climáticos e geomorfológicos (AALTO et al., 2003; 2010; MOREIRA-TURCQ et al., 2004). Variações na precipitação têm consequências diretas na descarga dos rios, e entre os principais mecanismos geomorfológicos que influenciam a sedimentação encontram-se o tipo de conexão entre o lago e o Rio (se é permanente ou não), as características do canal de conexão (comprimento, sinuosidade e profundidade) e também a altura dos bancos que separam os dois sistemas. Aalto et al., (2003) apresentam estudo feito no Rio Beni (Amazônia boliviana) onde é nítida a importância da distância do canal principal para a sedimentação. Como o Rio Amazonas é responsável pelo maior aporte de sedimentos para o oceano, em média 80% (MERTES et al., 1996) dos sedimentos transportados pelo rio transitam pelos lagos de várzea e podem ficar retidos a diferentes escalas de tempo. Mudanças na hidrologia do rio Amazonas têm consequências sobre as várzeas e estão refletidas na origem e composição do material depositado nesses ecossistemas.

Materiais e Métodos

Para este estudo, foram escolhidos o Lago Hubos (latitudes 4°28'57.19"S e longitude 73°23'49.85"O), inserido na planície de inundação do Rio Ucayali. Durante o período de baixas águas é alimentado principalmente pelo Rio Yarapá e por sua própria bacia de drenagem e o Lago Quistococha (latitudes 3°49'45.75"S e longitude 73°19'3.21"O), localizado num terraço aluvial próximo ao limite com a "terra-firme" em uma área de preservação ambiental, a Reserva de Quistococha à ~10 Km do Rio Amazonas e próximo à cidade de Iquitos. São apresentados os resultados das analises de dois testemunhos: 1) HUB2 (200 cm) coletado no lago Hubos e; 2) QUI1 (292 cm) coletado no lago Quistococha. Ambos foram datados com 14C (AMS, LMC14, França), radiografados (SCOPIX) e descritos. Foram determinados sua densidade aparente, granulometria (partículas a laser analisador), composição mineral (FRX e DRX) e carbono orgânico total (COT).

2. Resultados e Discussão

A descrição litológica e a radiografia do testemunho revelam mudanças no ambiente sedimentar do lago Quistococha. Com base nestas alterações, duas unidades sedimentares foram definidas a partir do testemunho QUI2. Na unidade II (6100-5600 anos cal AP), a sedimentação do lago apresenta características de lago de várzea. Nessa unidade o testemunho apresenta sedimentos em finas laminações horizontais e oblíquas, densidade média de 1 g cm^{-3}, fração mais grossa (areia fina+silte grosso), baixas concentrações de carbono orgânico total (média de 0,5%) (Figura 1a) e uma taxa de sedimentação de 0,5 cm ano^{-1}. Durante este período o argilomineral predominante foi a esmectita, cuja média foi de 41,5%, valores próximos aos encontrados por Guyot et al. (2007) para o rio Amazonas em Iquitos (44%). Os resultados obtidos por FRX mostram que as principais variações aconteceram entre 6100 e 5900 anos cal AP, com ápice por volta de 6000 anos cal AP. As razões Zr/Al e Si/Al, utilizados como indicadores granulométricos indicam que material mais grosso sedimentou durante este período, bem como as razões Rb/K e Fe/Ti refletem a entrada de material intemperizado proveniente da bacia do lago e o aumento de precipitações (Figura 1a). Estas observações estão de acordo com análise mineralógica do afloramento em Quistococha, que o caracterizou como espodossolos muito pobres em Ca (RASANEN et al., 1998). Dessa forma, o aumento nas contagens de Ca e elevadas concentrações de esmectita após 5900 anos cal AP suportam a origem fluvial do material sedimentado no lago Quistococha (Figura 1a). Uma lacuna no registro entre cerca de 5600 e 2600 anos cal AP corresponde a uma interrupção na sedimentação e sugere que a conexão com o rio Amazonas foi interrompida durante este período. O retorno da sedimentação na unidade II, a partir de 2600 anos cal AP, caracteriza o isolamento do lago Quistococha, com densidade (0,1-0,6 g cm^{-3}), combinadas às partículas mais finas e elevado COT (entre 10 e 40%) (Figura 1a) e a uma taxa de sedimentação baixa (0,02 cm ano^{-1}). As razões Rb/K e Fe/Ti indicam entrada de material terrígeno proveniente da bacia hidrográfica do lago. A mineralogia da fração argila indica as menores

porcentagens de ilita para a unidade I, enquanto os percentuais de caulinita foram os maiores do testemunho.

O testemunho HUB2, apresenta idade basal de 4420 anos cal AP, textura predominantemente fina e muito pobre em matéria orgânica, com laminações observadas em grande parte do perfil e densidade bastante variável (Figura 1b). O argilomineral predominante ao longo de todo o testemunho foi a esmectita (média de 57%), cujos percentuais são próximos aos encontrados por Guyot et al. (2007) para o rio Ucayali em Pucallpa (52%) e na confluência com o rio Marañon (60%). Em função dos resultados, o testemunho HUB2 foi dividido em quatro unidades. Na unidade IV (200-121cm), as laminações são argilosas e a média da densidade aparente de 0,97g.cm^{-3} (Figura 1b) e taxa de sedimentação de 0,04 cm ano^{-1}. Os resultados de FRX também foram bastante variáveis nesta unidade e indicam a alternância entre o aporte de material fluvial e da bacia de drenagem na qual o lago está inserido. Na unidade III (120-90 cm), os valores de densidade aparente foram os menores do testemunho com média de 0,49 g.cm^{-3}, baixas concentrações de COT (073%) (Figura 1b) e taxa de sedimentação de 0,04 cm ano^{-1}. A unidade III (120-90 cm) apresentou valores de densidade aparente média de 0,49 g.cm^{-3} e as razões Si/Al, Zr/Al e Rb/K aumentaram significativamente, o que indica aporte de material mais grosso e intemperizado, com maiores concentrações de COT (média de 4,29%) e sedimentação muito lenta (0,01 cm.ano $^{-1}$). A redução nas contagens de Ca sugere redução no aporte de material fluvial (Figura 1b). A unidade II (89-40 cm) foi caracterizada por redução significativa no tamanho do grão com aporte de material menos intemperizado, como sugerido pelas razões Rb/K e Fe/Ti. A menor concentração de COT (média 1,96%) foi acompanhada de aumento na densidade aparente (0,73 g.cm^{-3}). Na unidade I, o aumento da densidade (0,85 g.cm^{-3}) foi acompanhado de material mais intemperizado e grosso com menores valores de COT (1,29%). A partir de 14 cm do testemunho em direção ao topo, percebe-se mais claramente que o material é de granulometria mais grossa e intemperizado. Nesta porção do testemunho, os teores de água foram os menores do testemunho, acompanhados de menores concentrações de COT (<1%) e maiores níveis de cinza e densidade.

3. Conclusões

As mudanças hidrológicas observadas no Lago Quistococha indicam dois períodos de sedimentação durante os últimos 6100 anos cal BP. Entre 6100 e 5600 anos cal AP, o lago foi fortemente influenciado pela dinâmica Rio Amazonas, o que resultou em elevadas taxas de sedimentação. A influência do Rio Amazonas diminuiu gradativamente a partir de 5900 anos cal AP e cessou em torno de 5600 anos cal AP, devido a uma avulsão do Rio em direção a sua posição atual. A sedimentação reiniciou em cerca de 2600 anos cal AP, mas agora com características de lago isolado. Longe da influência do Rio Amazonas, o principal aporte de material para o Quistococha foram os solos intemperizados da bacia de drenagem. Durante o período de 4420 a 2870 anos cal AP, a sedimentação no lago Hubos também foi reflexo deste clima regional, sem no entanto perder a

conexão com o Rio Ucayali, cuja influência determinou a mineralógia do material sedimentado no lago. O hiato sedimentar no lago Quistococha (5600-2600 anos cal BP) e a sedimentação lenta no Hubos, refletem o clima mais seco e variável na Amazônia durante o Holoceno Médio, provavelmente devido ao enfraquecimento do Sistema de Monção da América do Sul.

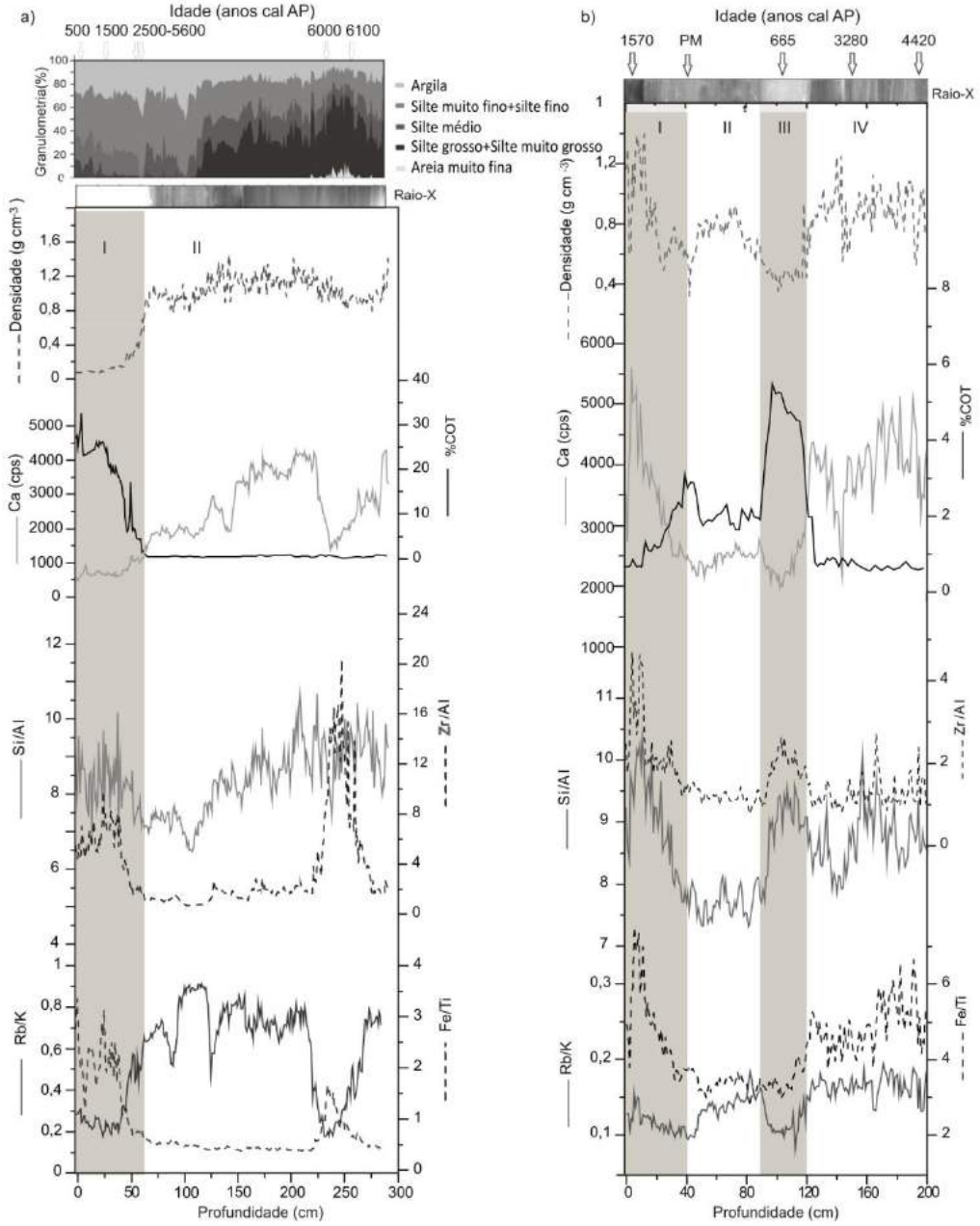


Figura 2 – a) Frações granulométrica, raio-X, Ca (cps), %COT e razões Si/Al, Zr/Al, Rb/K e Fe/Ti do testemunho QUI1; b) Raio-X, Ca (cps), %COT e razões Si/Al, Zr/Al, Rb/K e Fe/Ti do testemunho HUB2.

4. Referências

Aalto, R.; Maurice-Bourgon, L.; Dunne, T.; Montgomery, D. R.; Nittrouer, C. A.; Guyot, J. L. *Nature*, v. 425, p. 493-497, 2003.

Guyot J.L., Jouaneau, J.M., Soares, L., Boaventura, G.R., Maillet, N., e Lagane, C. *Catena*, v. 71, p. 340-356, 2007b.

Mertes, L. A. K.; Dunne, T.; Martinelli, L. A. *GSA Bulletin*. v. 108; n. 9, p. 1089–1107, September 1996.

Moreira-Turcq, P. F. et al. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Amsterdam, v. 214, n. 1-2, p. 27-40, 2004.

Hydrological and geochemical dynamics of methylmercury between the Amazon River and connected floodplain lakes, Brazil

Poliana Dutra Maia[a], Laurence Maurice[b], Emmanuel Tessier[c], David Amouroux[c], Daniel Cossa[d], Patricia Moreira-Turcq[e], Henri Etcheber[f]

[a]Universidade de Brasília-Faculdade UnB Planaltina, Area Universitaria n. 1-Vila Nossa Senhora de Fátima Planaltina, 73300-000-Brasília, DF – Brasil
[b]IRD, Observatoire Midi-Pyrénées, Laboratoire de Géosciences Environnement Toulouse, Université Paul Sabatier Toulouse III, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.
[c]IPREM-LCABIE; CNRS UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 64053 Pau, France.
[d]Ifremer, Centre Méditerranée, BP330, 83507 La Seyne Sur Mer, France.
[e]IRD-GET-HYBAM, Centre IRD d'Ile de France, 32, Avenue Henri Varagnat, F-93143 Bondy, France
[f]EPOC UMR 5805, Université de Bordeaux I, Av. des Facultés, 33405 Talence, France.

Filtered and particulate methylmercury (F-MeHg and P-MeHg) spatio-temporal dynamics are investigated in the Amazon River and associated Curuai floodplain lakes (3800 km^2 Fig. 1) during different water stages. The Amazon River is the main water input into the Curuai floodplain that represents about 70 to 90% of the total water inputs to the lakes. In the surface water of the floodplain lakes, the highest average concentration of F-MeHg and P-MeHg are observed during the wet period (0.70 ± 0.37 pmol L^{-1}, n = 26 and 14.19 ± 9.32 pmol g^{-1}, n = 7) when the Amazon River and rainfall water inputs into the lakes are maximum. The lowest average values are reported during the dry season (0.18 ± 0.07 pmol L^{-1}, n = 10 and 1.35 ± 1.24 pmol g^{-1}, n = 8) when water and sediments are outflowing from the lakes into the Amazon River. MeHg is mainly transported in the particulate phase since elevated values of log MeHg partition coefficient ($4.87 <$ log Kd (MeHg) < 5.08 L kg^{-1}) are recorded in all lakes. P-MeHg enrichment related to the mainstream observed during the wet season in all lakes suggests that the P-MeHg inputs are mainly terrestrial and favored by bacterial activity linked to macrophytes and to the phytoplankton. Two types of lakes regarding their geochemical characteristics are studied, the 'white water' and 'black water' lakes. In the neutral, oxidative, white water lakes, the MeHg partition is associated to organo-mineral complexes confirmed by the significant correlations between log Kd (MeHg) and log Kd (Al or Mn), POC and P-MeHg. In the acidic, reductive, black water lakes, the particulate organic carbon plays a key role in the MeHg reactivity. Moreover, a first MeHg mass balance between the Amazon River and central floodplain lakes confirms that the Curuai floodplain is not an efficient source of P-MeHg to the Amazon River.

Keywords: methylmercury, water, sediments, Amazon River, floodplain lakes

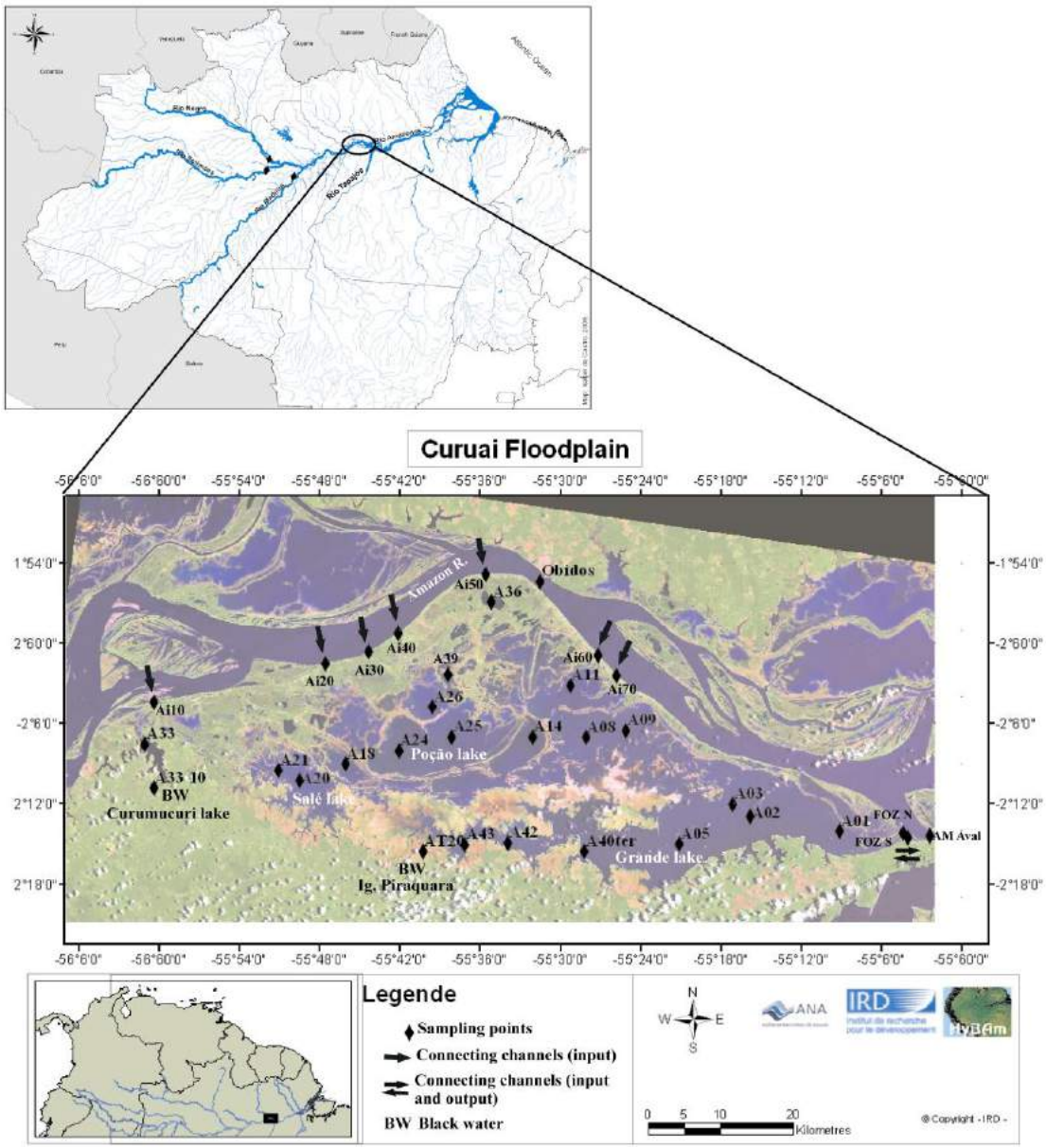


Fig. 1 Location of the sampling points in the Negro, Solimões, Madeira and Amazon rivers and in the Curuai floodplain lakes located along the Amazon River.

Assinatura isotópica das águas que compõem a Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil.

Álvaro Xavier FERREIRA[1,3], Jérémie GARNIER[1,3], Lucieth Cruz VIEIRA[1,3], Luis Henrique MANCINI, Gael MONVOISIN[1,3], Patrick SEYLER[2,3], Marie-Paule BONNET[2,3]

1.Universidade de Brasília (UnB); 2.Institut Recherche pour le Développement (IRD); 3. Laboratório Misto Internacional- Observatório das Mudanças Ambientais (LMI OCE)

Resumo: As várzeas, como o Lago Grande de Curuai, são sistemas de reciclagem de água e matéria que ocorrem ao longo da Bacia Amazônica e em diversas partes do mundo. Os pulsos de inundação favorecem a reciclagem rápida da materia e a existência de varios micro-habitats, explicando as altas produtividades e biodiversidade das várzeas. As águas observadas na várzea do Lago Grande de Curuai são o resultado das misturas da água do rio Amazonas, com as águas que percorrem a terra firme, correm nos lençóis freáticos e se conectam ao lago de Curuai por meio dos igarapés e as águas da chuva. A contribuição dos três polos de água ao longo do ciclo hidrológico é ainda mal conhecida. Mais de 50 amostras de água, do rio amazonas, várzea, igarapés, poços artesianos e chuva foram coletadas durante diferentes estágios hidrológicos da Bacia, seca, enchete e cheia, afim de analisar a assinatura isotópica dessas águas. Com base nos resultados iniciais observa-se que as assinaturas isotópicas das diversas águas do lago Grande de Curuai são diferentes e algumas variam em função da estação. Esses resultados permitem discutir a mistura entre as diferentes fontes de águas na várzea, a influência que elas exercem na água da várzea e também a potencial alteração da assinatura isotópica por evaporação. Com os resultados obtidos sobre a última campanha de amostragem, pretendemos discutir mais amplamente os diferentes processos e quantificar a influência das aguas locais e do rio Amazonas na assinatura isotópica da água no lago.

Palavras chave: isótopos, bacia amazônica, várzea, igarapé, Curuai.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Regional

A Bacia Hidrográfica Amazônica representa um quinto da água doce da Terra e é a maior bacia fluvial do mundo (MOLINIER et al., 1996) e segundo dados da Agência Nacial de Águas (ANA) possui uma área total de aproximademente de 6,1 milhões km^2 sendo que 63% dessa área encontra-se em território brasileiro. O regime hidrológico da Bacia é sazonal e se distingue em função da região. O regime hidrológico da Bacia

pode ser dividido em quatro fases: enchente, cheia, vazante e seca. Durante o período de enchente há o aumento do nível da água do rio, que quando atinge um certo nível transbordar nas planícies de inundação ou varzeas (correspondem às áreas mais baixas que constantemente são inundadas pelas cheias do rio). Os pulsos de inundação favorecem a reciclagem rápida da matéria e a existência de varios micro-habitats, explicando as altas taxas de produtividade e biodiversidade das várzeas. Os pulsos e as reações biogeoquímicas intensas que ocorrem nas varzeas alteram as propriedades fisico-químicas e a qualidade da água que transita por essas zonas. Os ambientes de várzea estão entre os mais ricos e produtivos do mundo e tem um papel chave sobre os ciclos de água e de elementos na escala da bacia amazónica.

1.2 Local

A várzea do lago Grande de Curuai (Pará) está localizada na margem Sul do Rio Amazonas, a aproximadamente 900 km a montante da foz no oceano Atlântico, abrangendo os municípios de Óbidos, Juruti e Santarém no estado do Pará (MOREIRA-TURCQ et al., 2004). A várzea, constituída por mais de trinta lagos interconectados, está ligado ao Rio Amazonas através de um sistema de canais na margem Leste, Norte e Oeste (Figura 1). O sistema na margem Sul é delimitado por terra firme e observa-se uma série de ilhas, restingas e terras baixas na porção Norte, nesses sistemas vários pequenos corpos de água ou igarapés controlados pelo nível da água subterrânea alimentam a várzea.

2.OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

A Bacia Hidrográfica Amazônica apesar do grande interesse que desperta na comunidade científica ainda é uma área pouco conhecida, bem como seus ambientes de várzeas. Essas, como a várzea de Curuai, são sistemas de reciclagem de água e matéria que ocorrem ao longo da Bacia Amazônica e em diversas partes do mundo. As águas observadas na várzea do Lago Grande de Curuai são o resultado das misturas da água do rio Amazonas, com as águas que percorrem a terra firme, correm nos lençois freáticos e se conectam ao lago de Curuai por meio dos igarápes e as águas da chuva. A contribuição dos três polos ao longo do ciclo hidrológico é ainda mal conhecida. Assim, o trabalho tem por objetivo estudar o ciclo da água na escala da várzea de Curuai com uso dos isótopos da água.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Mais de 50 amostras de água (coletadas no rio amazonas, na várzea, igarapés, poços artesianos e chuva) foram coletadas em diferentes épocas do ano (durante a cheia da Bacia em junho e julho de 2014, na seca em dezembro de 2014 e na

enchente em maio de 2015) e filtradas em filtro de 0,2µm (Figura 1). No laboratório de geocronologia da Universidade de Brasília (UnB), as assinatura de ^{2}H (□D) e □^{18}O foram determinadas por um Picarro L2120-i Analyzer pelo método Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). As composições de isótopos de ∂D e $\partial^{18}O$ de todas as amostras são reportados em notação padrão delta, relativa ao material de referência SMOW, e expressa em ‰, com erro associado: ∂D = 1‰, $\partial^{18}O$ = 0,2‰.

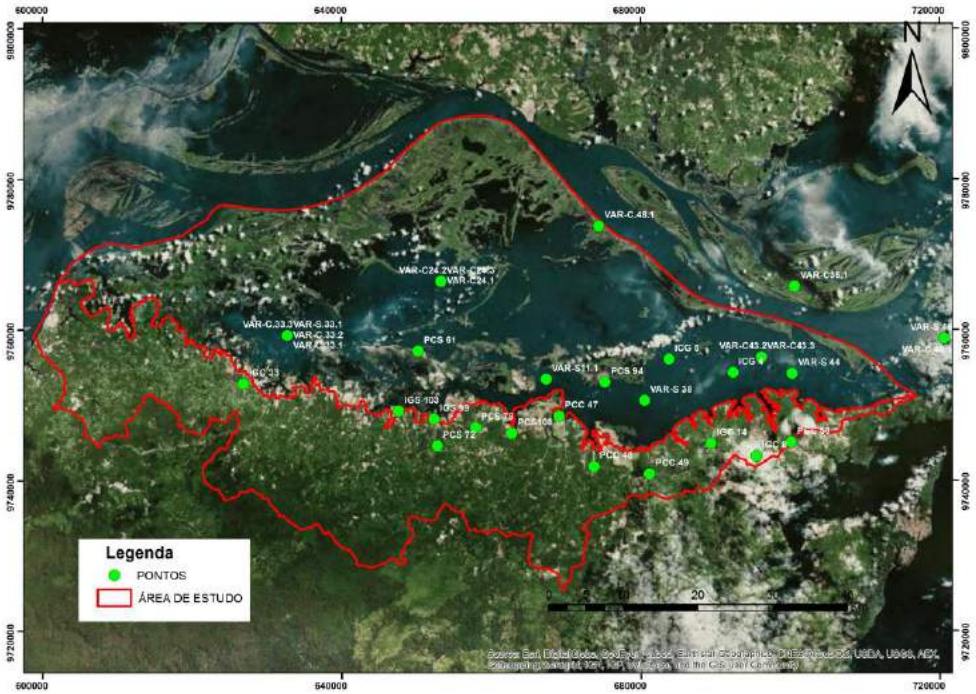


Figura 1 – Em vermelho observa-se a bacia hidrográfica do Lago Grande de Curuai, localizada no estado do Pará, Brasil.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados preliminares obtidos a partir da análise das amostras coletadas nas duas primeiras campanhas de campo estão representados no gráfico abaixo (as analises da terceira campanha estão em andamento); é possível observar uma pequena diferença da assinatura isotópica das amostras de água de poço coletadas na época de cheia da bacia (PC-C, com assinaturas de ∂D e $\partial^{18}O$ com valor médio de -39,65 ‰ e -6,79 ‰ respectivamente) e na época de seca (PC-S, os valores médio são de -35,42 ‰ e -6,2 ‰). Independente do perído do ano, os igarapés apresentam uma variação de assinatura isotópica muito pequena; no período da cheia (IG-C) e da seca (IG-S) os valores médio de $\partial^{18}O$ são respectivamente de -6,38 ‰ e -5,85 ‰. Esses resultados sugerem que eles fornecem uma entrada de composição homogênea para Bacia ao longo do ano. Já no Rio Amazonas, as assinaturas isotópicas apresentam grande diferenças entre o período de cheia (AM-C: ∂D -47,13 ‰ e $\partial^{18}O$ -7,88 ‰) e de seca (AM-S: ∂D -29,94 ‰ e $\partial^{18}O$ -5,74 ‰). As amostras coletadas na várzea no período de cheia (VAR-C) apresentam uma assinatura

isotópica muito diferente (com $\partial^{18}O$ médios de -7,52 ‰) das amostras coletadas no período de seca (VAR-S, com $\partial^{18}O$ médios de -2,89). As assinaturas da várzea na época cheia estão entre o polo amazonas e o polo igarapé, estando muito mais próximo ao amazonas apontando uma forte influência do rio amazonas nessa época. As assinaturas mais pesadas observadas na várzea durante a seca sugerem um modificação por evaporação. Estes resultados estão em acordo com os estudos locais da balança hídrico do Lago grande de Curuai (Bonnet et al, 2008, Ruddorf et al, 2014)

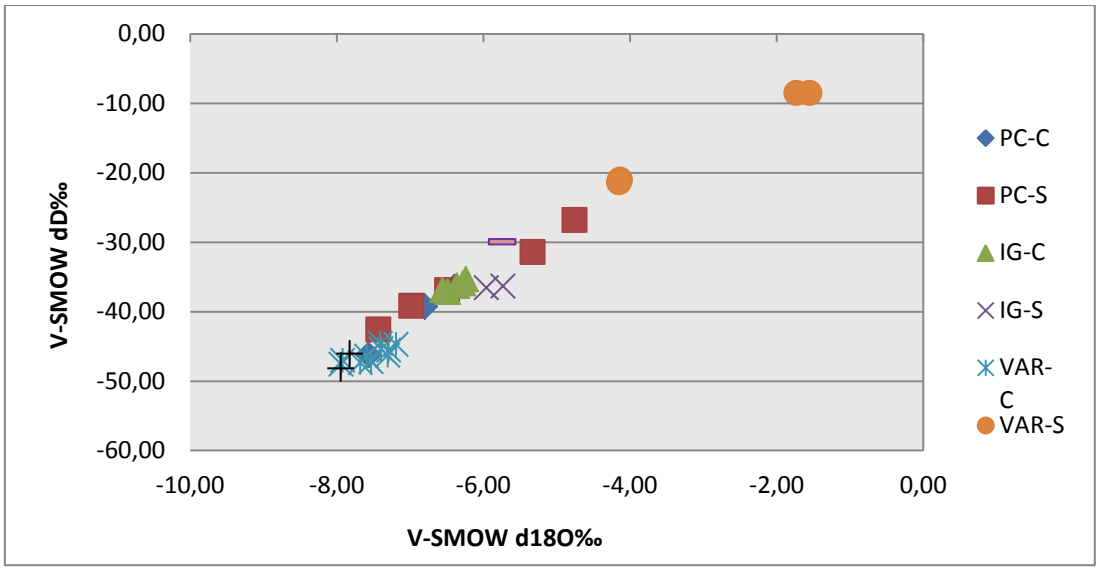


Gráfico 1 Assinatura isotópica das amostras coletadas; isótopos de ∂D por $\partial^{18}O$.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados iniciais observa-se que as assinaturas isotópicas das diversas águas do lago Grande de Curuai são diferentes e algumas variam em função da estação. Esses resultados permitem discutir a mistura entre os diferentes polos de águas na várzea mas também da potencial alteração da assinatura por evaporação. O trabalho ainda está em etapa inicial. Com os resultados obtidos sobre a ultima campanha de amostragem, pretendemos discutir mais amplamente os diferentes processos e quantificar a influência das aguas locais e do rio Amazonas na assinatura isotópica da água no lago.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bonnet, M.P., Barroux, G., Martinez, J., Seyler, F., Moreira-Turcq, P., Cochonneau, G., Melack, J., Boaventura, G., Maurice-Bourgoin, L., León, J.G., Roux, E., Calmant, S., Kosuth, P., Guyot, J.L., Seyler, P., 2008. Floodplain hydrology in an Amazon floodplain lake (Lago Grande de Curuaí). J. Hydrol. 349, 18–30.

Molinier, Michel; Guyot, Jean Loup; Callede, Jacques; De Oliveira, Eurides; Guimarães, Valdemar Santos And Filizola, Naziano Pantoja. 1996. Um exemplo de pesquisa franco-brasileira: a hidrologia da bacia amazônica. França-Flash Meio Ambiente.

Moreira-Turcq, P.; Jouanneau, J. M.; Turcq, B.; Seyler, P.; Weber, O. & Guyot, J. L. 2004. Carbon sedimentation at Lago Grande de Curuai, a floodplain lake in the low Amazon region: insights into sedimentation rates. Palaeogeography.

Rudorff, C., Melack, J., Bates, P., 2014. Flooding dynamics on the lower Amazon floodplain: 2. Seasonal and interannual hydrological variability. Water Resour. Res.

PROVENANCE OF THE ALTER DO CHÃO FORMATION IN AMAZONAS STATE (ITACOATIARA-PARINTINS CITIES), AMAZONAS BASIN, BRAZIL.

Anderson MENDES[1], Gabriel SALOMÃO[2], Afonso NOGUEIRA[2], Elton DANTAS[3]

1- Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências, Rua Vera Paz, s/n – Salé. CEP 68035-110, Santarém, PA, Brasil. anderson.mendes@ufopa.edu.br
2- Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, CP. 1610 - CEP 66.075-110, Belém, PA, Brasil. gabriel.salomao@ig.ufpa.br; anogueira@ufpa.br
3- Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70910-900 Brasília, DF, Brasil. elton@unb.br

Abstract This paper presents the results of an integrated facies association, heavy-mineral analysis, U-Pb zircon dating and paleocurrent directions of clastic sediments from Alter do Chão Formation of the Amazonas Basin. The purpose of this study was to constrain the provenance of sediment and to assess the value of heavy minerals and U-Pb zircon dating as a stratigraphic tool. Conventional heavy mineral analysis was carried out on 11 samples (125-62 μm) with bromoform and selection under petrographic microscope. The study indicates that heavy mineral analysis is a valuable tool for understanding the provenance of clastic sediments in Amazonas Basin. Comparing data of the present study with results from the previous work in the Amazonas Basin it is evident that heavy mineral data and U-Pb zircon dating provide useful evidence for differences in provenance both regionally and stratigraphically in the central part of the Amazon.

Keywords: Alter do Chão Formation. Provenance. Heavy minerals. Amazonas Basin.

1. Introduction

The Upper Cretaceous period is important due to geographical changes that occurred in the world. The separation of South America and Africa was followed by significant changes in the landscape inducing reorganization of continental drainage since the beginning of Cretaceous (Potter, 1997). Despite its importance, the central part of the Amazon is still understudied and the understanding of the processes generated during this modification period becomes difficult, because the few studies are restricted and the information is inefficiently integrated. Outcrops of Alter do Chão Formation along riverbanks of Amazon River near to Parintins-AM (Figure 1) allowed a reconstruction of the depositional environment. Heavy minerals and U-Pb zircon dating combined with paleoflow direction assisted the research by proposing a new way to understand the Alter do Chão Formation.

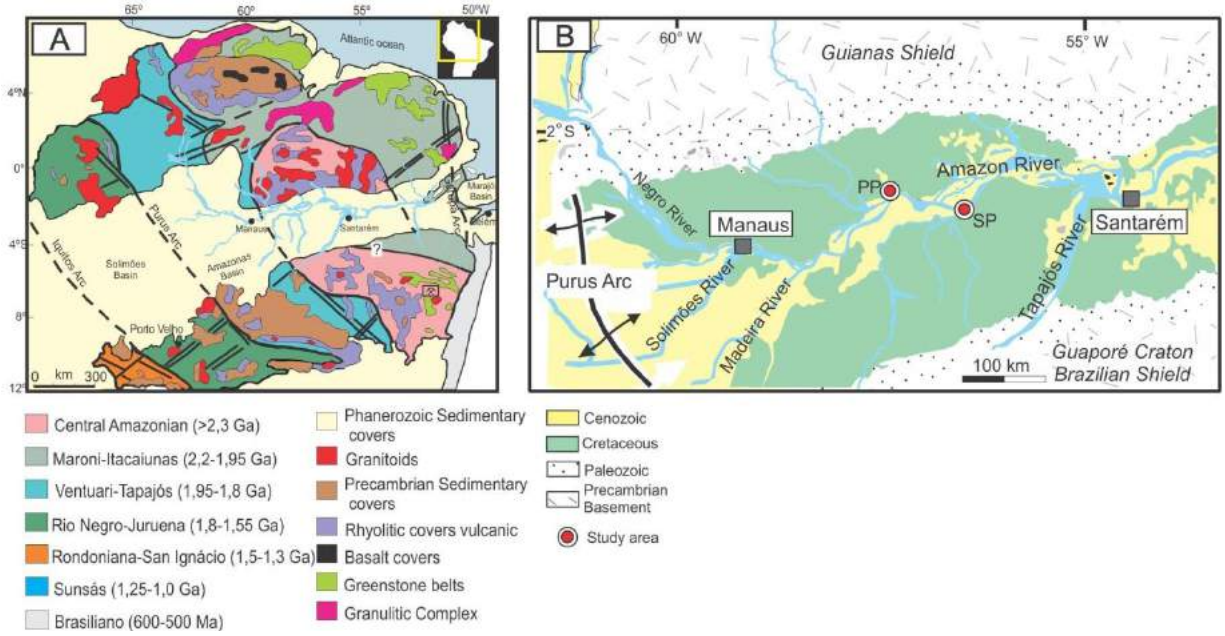


Figure 1. Geological maps of the Amazonas Basin. A) Igneous and high-grade metamorphic rock age provinces of the Amazonas and Solimões basins (Tassinari and Macambira, 1999). B) Indicate points visited in this work. SP= Parintins hill, PP= Ponta de Pedras hill.

2. Geological settings

The Amazonas Basin comprises Paleozoic siliciclastic rocks with maximum thickness of 5000 m intruded in Mesozoic by dikes and sills of diabase (Caputo, 1984). Amazonian Craton is the meaning basement of the Amazonas Basin. This craton is divided into six geochronological provinces, represented by igneous, metamorphic and volcanic-sedimentary rocks (Tassinari and Macambira, 1999).

The Alter do Chão Formation (Kistler, 1954) is characterized by colorful sandstones and mudstones intercalated with conglomerates, and rarely some fossils (Caputo, 1984). The sandstones are well-structured, friable, fine- to coarse-grained and kaolinitic clay matrix (Mendes et al. 2013). These deposits were assigned with a high-sinuosity, laterally accreting, meandering fluvial system migrating from N-NE to S-SW (Mendes et al. 2012).

3. Materials and methods

A two stratigraphic profiles representative was developed in this work. The facies organization followed with morphological and geometric analysis as well as paleocurrent measurements was performed. The heavy minerals separated from 11 samples (125-62 µm) with bromoform and selected under petrographic microscope. The zircon dating method in two samples from Alter do Chão Formation was performed. These samples were separated according vertical and horizontal variations facies. Uranium-lead analysis was performed by

a LA-ICP-MS at the University of Brasilia (UnB). The New Wave 213 nm Nd-YAG laser was used to ablate and introduce the samples into the mass spectrometer Finnigan Neptune.

4. Results and discussion

Sandstones and mudstones are representatives of the Alter do Chão Formation in the Parintins and Ponta de Pedras hills. Mudstones are massive and bioturbeded while sandstones show trough and tabular cross stratification, sometimes bioturbeded. The distinct internal organization into fining-upward cycles, range from 1 to 6m with an average thickness of 10m, which can reach up to 20m. Paleocurrents measured in the trough cross stratification sandstones indicate paleoflow preferentially toward S-SW.

The sandstones were classified as supermature quartzarenite. Heavy minerals assemblage is formed by zircon, tourmaline, kyanite, rutile and staurolite. Sillimanite is the least abundant. This set of heavy minerals indicates an ultra-stable assemblage, with a high ZTR index (98%). The shapes of heavy mineral grains are rounded to- sub-rounded and indicate a multicyclic and/or large transport distances origin (Mendes et al. 2013). Euhedral grains can be related to the primary source from igneous / metamorphic rocks (Mange and Maurer, 1992) and euhedral zircon grains with concentric zoning indicate igneous sources (Corfu et al. 2003). Euhedral grains and concentric zoning are observed in Alter do Chão Formation, which indicate de proximal source areas. In addition, staurolite and kyanite are minerals indicative of medium to high-grade metamorphic facies (Mange and Maurer, 1992).

One hundred and four zircon grains exhibit unimodal spectra of the Paleoproterozoic age between 1.8 and 2.1 Ga (Figure 2). This spectra age added to paleocurrent data indicate that the Maroni-Itacaiúnas Province was a source area of the Cretaceous deposits of the Alter do Chão Formation.

5. Conclusion

The integration of facies, paleocurrents, heavy minerals and geochronological data allowed characterization of the Alter do Chão Formation, near Parintins region. Heavy minerals indicate a high textural maturity. Paleocurrent data indicate S-SW preferential paleoflow. Zircon ages (1.7 to 2.3 Ga) suggested the Maroni-Itacaiúnas Province as the main source of sediments for the Alter do Chão Formation.

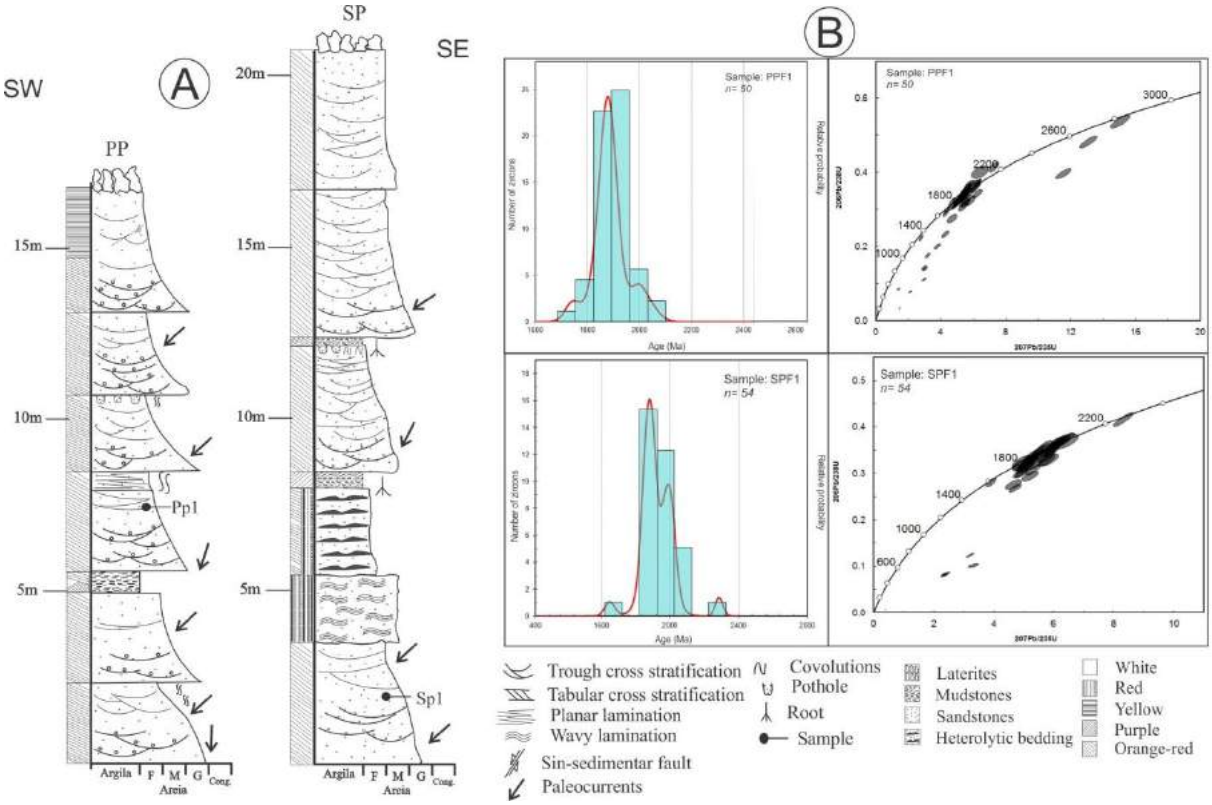


Figure 2. Measured vertical profiles representative of Alter do Chão Formations. The histogram and density probability were combined with concordia diagram plotted from the detrital zircon ages.

6. References

Caputo, M.V., 1984, Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology, and paleogeography of northern basins of Brazil [Ph.D. thesis]: Santa Barbara, University of California, 583 p.

Corfu, F.; Hanchar, J.M.; Hoskin, P.W.O. & Kinny, P. 2003. Atlas of zircon textures. In: Hanchar, J.M. & Hoskin, P.W.O. (Eds). Zircon. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Mineralogical Society of America Geochemical Society. v. 53, p. 469-500.

Kistler, P., 1954. Historical resume of the Amazon Basin. PETROBRAS/RENOR, Belém, Relatório interno (inédito).

Mange, M.A. & Maurer, H.F.W. 1992. Heavy minerals in colour. Chapman & Hall, London.

Mendes, A.C; Truckenbrodt, W. Nogueira, A.C.R. 2012. Análise faciológica da Formação Alter do Chão (Cretáceo, Bacia do Amazonas), próximo à cidade de Óbidos, Pará, Brasil. Revista Brasileira de Geociências, v. 42, p. 39-57.

Mendes, A. C; Santos Júnior, A. E. A.; Nogueira, A. C. R. 2013. Petrografia de arenitos e minerais pesados da Formação Alter do Chão, bacia do Amazonas. In: 13º Simpósio de Geologia da Amazônia, 2013, Belém. Anais do 13º Simpósio de Geologia da Amazônia.

Mendes et al. In press. *Paleoenvironmental reconstitution of Upper Cretaceous deposits in the Amazonas Basin, Brazil: lateral variation of meandering to anastomosing fluvial style.*

Potter, P.E., 1997, The Mesozoic and Cenozoic paleodrainage of South America: a natural history: Journal of South American Earth Sciences: v. 10, p. 331-344.

Tassinari, C.C.G. & Macambira, M.J.B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, **22**: 174-182.

Geochemical behavior of rare earth elements and Nd isotopes in rivers of the Amazon Basin

Gila MERSCHEL[1,2], Michael BAU[1], Elton Luiz DANTAS[2]

[1]Earth and Environmental Sciences Program, Department of Physics and Earth Sciences, Jacobs University Bremen, 28759 Bremen, Germany

[2]Laboratório de Geochronologia, Instituto de Geosciências, Universidade de Brasilia, Brasilia, Brazil

Abstract

The Amazon River is the largest river in the world, making it a major source of trace elements to the ocean. However, only little is known about the behavior and transport mechanisms of trace metals in the Amazon River and its tributaries. This study focuses on elucidating the transport mechanisms of particle reactive elements, mainly rare earth elements, in the Amazon River and its geochemically very different tributaries. Nd isotopes are used to trace the origins of the suspended and particulate loads in the rivers of the Amazon Basin. While the tributaries Negro, Tapajos, Xingu and Jari are geochemically distinctly different from the Rio Solimões and the Amazon River, they only have little impact on the geochemistry of particle reactive elements in the Amazon mainstream.

Keywords

Rare earth elements, Amazon Basin, River Water, Nd isotopes, Trace elements

1. Introduction

Rivers are a major source of trace metals to the oceans as they transport large amounts of dissolved and suspended particulate material from the continents to the oceans. The Amazon River is the world's largest river in terms of discharge and supplies approximately 20% of all freshwater that enters the oceans (Molinier et al., 1997). However, the behavior of trace elements, especially particle-reactive elements such as the rare earth elements (REE), within the rivers of the Amazon Basin is not well constrained and rather little is known about

their transport mechanisms. In the Amazon Basin, rivers are typically subdivided into three types. White water rivers typically come from the Andes and carry high loads of inorganic sediments. They have a relatively high pH. In contrast, black water rivers have a relatively low pH and carry abundant amounts of organic acids as they typically drain inundated tropical forests. Clear water rivers usually drain the highly weathered Precambrian Shields of the Amazon Basin, which causes them to carry very little suspended particles (Konhauser et al., 1994). Particle-reactive elements in river water generally occur bound to (in-)organic particles or colloids. Their dissolved concentration is tightly linked to pH as dissolved concentrations typically increase as pH decreases (Sholkovitz, 1995). Nd isotope ratios can help to trace the transport mechanisms of particle reactive elements, as they can be used to trace the origin of the dissolved and suspended load in rivers (Goldstein and Jacobsen, 1987).

This study aims at understanding the transport properties of particle-reactive elements, especially REE in the Amazon River and most of its major tributaries, including the Solimões, Negro, Tapajos, Xingu and Jari Rivers.

2. Methods

River water samples were taken in the Amazon mainstream between Obidos and Macapa. In addition, the Solimões, Negro, Tapajos, Xingu and Jari Rivers were also sampled. Sampling was conducted at high and low flow conditions between March 2013 and July 2014 in order to account for the effects of variable discharge. The samples were filtered on site through a 0.2 µm cellulose-acetate filter and acidified immediately. Major and trace elements were determined by ICP-OES and ICP-MS, respectively. Due to relatively low concentrations of REE in the water samples, a separation and preconcentration procedure was performed using ion exchange columns.

3. Results and Discussion

The concentrations of major and trace elements vary significantly between the Amazon mainstream and the sampled tributaries. First results indicate that the shale-normalized REE pattern of the dissolved (0.2 µm-filtered) load of whitewater rivers, such as the Amazon mainstream and the Rio Solimões, confirm earlier studies and show an enrichment of the middle REE relative to the light and heavy REE. In contrast, black water

rivers, such as the Rio Negro, have a relatively flat REE pattern with higher REE concentrations. Clearwater rivers, e.g. Rio Tapajos, have REE patterns in between those of the other two types. A similar behavior can be identified for other major and trace elements. While Ca, Mg, Sr or U are relatively high in whitewater rivers, their concentrations are generally lower in clear water rivers and lowest in black water rivers. In contrast, Si, Rb and Cs have their highest concentrations in black water rivers, intermediate concentrations in clear water rivers and their lowest concentrations in white water rivers. Concentrations of trace elements are typically higher at high water in the Amazon than at low water. This phenomenon is more pronounced for white and clear water rivers than for black water rivers. The Nd isotopic composition of the suspended load in the Amazon River and its tributaries is comparable to that of the catchment of the individual tributaries and eventually averages in the Amazon mainstream.

4. Conclusions

The Amazon River is a major source of trace metals to the ocean. The geochemical behavior of these trace elements varies significantly between different rivers of the Amazon Basin. While black water rivers generally have higher dissolved REE concentrations, white water rivers tend to have lower dissolved REE concentrations. At low flow conditions, dissolved REE concentrations are generally lower in rivers in the Amazon Basin than during times of high discharge. The Nd isotopic composition of the suspended load of a river can be linked to that of its catchment.

References

[1] Molinier M., Guyot J.L., Callede J., Guimaraes V., Oliveira E. and Filizola N. (1997): Hydrologie du bassinamazonien. Evironment et développement en Amazonie brésiliènne, Thery H. (ed.), Berlin Publ., Paris; 24-41
[2] Konhauser K.O., Fyfe W.S. and Kronberg B.I. (1994): Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. Chemical Geology, 111, 155-175
[3] Sholkovitz E.R. (1995): The Aquatic Chemistry of Rare Earth Elements in Rivers and Estuaries. Aquatic Geochemistry, 1, 1-34
[4] Goldstein S. and Jacobsen S. (1997): The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. Chemical Geology, 66, 245-272

Meteoric $^{10}Be/^{9}Be$ ratios from suspended sediment depth profiles as a proxy for erosion and weathering in the Amazon basin

M. OELZE[1], H. WITTMANN[1], F. VON BLANCKENBURG[1,2], H. LI.-ROIG[3]

[1]Helmholtz Centre Potsdam GFZ German Research Centre for Geosciences, Potsdam, Germany; presenting author: oelze@gfz-potsdam.de
[2]Also at Institute of Geological Sciences, Freie Universität Berlin, Germany
[3]Institute of Geosciences, University of Brasilia, Brasilia, Brazil

Keywords: Amazon basin, Erosion, Meteoric cosmogenic $^{10}Be/^{9}Be$

Meteoric cosmogenic ^{10}Be is produced in the atmosphere and reaches Earth´s surface by dry and wet deposition. After deposition it readily binds to fine-grained particles. Meteoric ^{10}Be concentrations in mobile detrital sediment depend on erosion rate[1-3], but due to its variable retentivity, meteoric ^{10}Be can be significantly partitioned into the dissolved phase at low pH[3,4]. Normalizing to a stable reference isotope, such as ^{9}Be, can circumvent these issues such that the resulting isotope ratio is not sensitive to differences in retentivity or grain size[5]. Using a conceptual framework in the form of steady state mass balance equations[6], ^{9}Be concentrations can be used to calculate degrees of chemical weathering and the concentration of ^{10}Be provides the flux meter and the "clock" due to its radioactive decay (half life of 1.4 Myr). When combined to $^{10}Be/^{9}Be$ ratios measured on reactive ("reac") authigenic phases chemically leached from river sediment or from the dissolved fraction of river water ("diss"), denudation rates can be calculated[6].

$(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$ from suspended sediment samples from river depth profiles from the Amazon River at Óbidos and the Madeira River at its mouth are constant with depth (with <10% deviation from their mean ratio) and also agree within a factor of <2 with $(^{10}Be/^{9}Be)_{diss}$ from surface waters of these rivers[7]. The direct comparison of $(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$ with $(^{10}Be/^{9}Be)_{diss}$ at each sampled depth is ongoing work and will assess the chemical equilibration of Be within the water column under varying conditions such as changing suspended sediment (TSS) concentrations. TSS concentrations are highly variable with depth[8] and with season[9] in the Amazon. Preliminary data from two *ClimAmazon* cruises conducted in June and November 2013 reveal only modest changes in $(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$ at Óbidos, increasing from $5x10^{-10}$ to $7x10^{-10}$ between these seasons, and no change in $(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$ at Mapaca (ranging from $7.5x10^{-10}$ to $7.1x10^{-10}$ between these seasons). Both depth profiles are also constant in their $(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$. These data indicate that sediments contained in Amazon floodplains that are suggested to be emptied of sediment during the falling water stage at the end of the calendar year[10] are not characterized by highly different $(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$ than sediments carried in the main channel. Such a modification could be due to e.g. significant sediment storage in floodplains resulting in decay of ^{10}Be. Thus, no significant temporal nor depth-dependent fluctuation in the $(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$ is presently observed. This finding adds to the robustness of this erosion tracer, as suggested by Wittmann et al.[7], who find denudation rates from $(^{10}Be/^{9}Be)_{reac}$ measured in bedload, suspended sediment, and water samples from Amazon Rivers agreeing well with denudation rates from the "sister" nuclide *in situ* ^{10}Be measured in quartz[11].

References:
[1] Brown et al., *ESPL*, 13 (1988) 441-457.
[2] You et al., *GCA*, 52 (1988) 2687-2691.
[3] Willenbring & von Blanckenburg, *ESR*, 98 (2010) 105-122.
[4] Aldahan et al., *Chem. Geol.,* 156 (1999) 209-229.
[5] Wittmann et al., *Chem. Geol.*, 318-319 (2012) 126-138.
[6] von Blanckenburg et al., *EPSL*, 351-352 (2012) 295-305.
[7] Wittmann et al., *JGR-ES*, (under revision).
[8] Bouchez et al., *G*^{3}, 12 (2011) Q03008.
[9] Viers et al., *EPSL*, 274 (2008) 511-523.
[10] Maurice-Bourgoin et al., *J.Hydrol.,* 335 (2007) 140-156.
[11] Wittmann et al., *GSA Bull.*, 123 (2011) 934-950.

Onset of Southern Amazonian foreland basin inferred from Maastrichtian forebulge uplift (Madre de Dios basin, Peru)

Mélanie Louterbach[1] , Martin Roddaz[2], Pierre-Olivier Antoine[3], Laurent Marivaux[3], Julien Bailleul[4], Elton Dantas[6], Roberto Ventura Santos[6], Farid Chemale Junior[6], Patrice Baby[1], Caroline Sanchez[1] and Ysabel Calderon [1-4]

[1] REPSOL Exploración S.A., Calle Mendez Alavaro 44, 28045 Madrid, Spain

[2]Géosciences-Environnement Toulouse, Université de Toulouse; UPS (SVT-OMP); LMTG; CNRS; IRD; 14 Avenue Édouard Belin, F-31400 Toulouse, France

[3]Laboratoire de Paléontologie, Institut des Sciences de l'Évolution (ISE-M, UMR - CNRS 5554), c.c. 64, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05, France

[4]Bassins-Réservoirs-Ressources, Institut Polytechnique Lasalle Beauvais, Département Géosciences, 19 rue Pierre Waguet, F-60026 Beauvais Cedex, France

[5] PERUPETRO S.A., Luis Aldana 320 - San Borja, Lima, Peru

[6] Laboratório de Geocronologia, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-000, Brazil

Keywords: U-Pb dating, Nd-Sr isotopes, provenance, Late Cretaceous-Paleocene, Amazonian Foreland Basin, forebulge, Central Andes, Peru.

One of the major problems still unresolved in Andean geology is the onset and timing of regional Andean shortening. Some authors maintain that the shift occurred during Late Cretaceous or early Paleocene time (Sempere, 1997; Horton et al., 2001) whereas others proposed an onset of shortening during Eocene Time (Viramonte et al., 1999) or later (Jordan et al., 2001). In this study we bring new biostratigraphical constraints, sedimentological evidences and provenance data (mineralogy, major and trace elements, Sr-Nd isotopes and U-Pb dating to document the passage of forebulge during the Maastrichtian –Paleocene times. We describe a 270-meters long section and document a change in depositional environments from shallow marine/tidal (Early Maastrichtian) to continental (Late Maastrichtian) and back to estuarine (Late Paleocene). Early Maastrichtian deposits are separated from Late Maastrichtian deposits by an erosional surface. Just above this surface we found Late Maastrichtian deposits characterized by well-developed paleosoils and synsedimentary normal faults. These changes in depositional environments are accompanied by a lowering of sedimentation rates from 120-127 m/10^6 year in the Early Maastrichtian times to 3-31 m/10^6 year changes in the Late Paleocene times and changes in mineralogy, trace element concentrations, Sr Nd isotopic compositions and U-Pb age populations. Early Maastrichtian deposits are cratonic in provenance as attested by low ƐNd(0) values (15-16) and dominance of U-Pb Precambrian ages. Late Maastrichtian deposits are of mixed Andean cratonic origin with ƐNd(0) values of ~12 and appearance of a

U-Pb Paleozoic age. Late Paleocene deposits have a dominant Andean volcanic arc source with positive Eu anomalies against PAAS, higher ƐNd(0) values (-6 to -10) and dominance of Late Cretaceous and Paleozoic U-Pb ages. The lowering in sedimentation rates, the presence of the Upper Maastrichtian erosion surface and the shift in provenance data from cratonic to Andean source are consistent with the presence of forebulge. Therefore, the onset of Andean foreland basin is therefore no younger than Late Maastrichtian.

References

Horton, B.K., and DeCelles, P.G., 2001, Modern and ancient fluvial megafans in the foreland basin system of the central Andes, southern Bolivia: Implications for drainage network evolution in fold-thrust belts: Basin Research, v. 13, p. 43–63.

Jordan, T.E., Burns, W.M., Veiga, R., Pa´ngaro, F., Copeland, P., Kelley, S., and Mpodozis, C., 2001, Extension and basin formation in the southern Andes caused by increased convergence rate: A mid-Cenozoic trigger for the Andes: Tectonics, v. 20, p. 308–324.

Viramonte, J.G., Kay, S.M., Becchio, R., Escayola, M., and Novitski, I., 1999, Cretaceous rift related magmatism in central-western south America: Journal of South American Earth Sciences, v. 12, p. 109–121.

Sempere, T., Butler, R.F., Richards, D.R., Marshall, L.G., Sharp, W., and Swisher, C.C., 1997, Stratigraphy and chronology of Late Cretaceous–early Paleogene strata in Bolivia and northwest Argentina: Geological Society of America Bulletin, v. 109, p. 709–727.

OBSERVATIONS OF HYDRODYNAMICS AND WATER CHEMISTRY ABOUT THE CONFLUENCE OF RIO NEGRO AND RIO SOLIMÕES

M.TREVETHAN[1], R.V.SANTOS[2], M.IANNIRUBERTO[3], F.POITRASSON[4], C.GUALTIERI[1]

[1]University of Napoli *Federico II*, Napoli, ITALY. mark.trevethan@gmail.com, carlo.gualtieri@unina.it

[2] Geological Survey of Brazil (CPRM), Brasilia, BRAZIL robertoventurasantos@gmail.com

[3] University of Brasilia, Brasilia, BRAZIL ianniruberto@unb.br.

[4] GET-CNRS, Toulouse, FRANCE Franck.Poitrasson@get.obs-mip.fr

Keywords: Amazon River confluences; water chemistry; hydrodynamics; mixing processes.

1. Introduction

In the last decades a wide body of theoretical, experimental, and field research have emerged on the fluvial dynamics of river confluences. To date most experimental studies have focused either on laboratory confluences or on small natural confluences, whereas an extremely limited number of investigations have been conducted on large river confluences. Presently little is understood about how differences in tributary water physico-chemistry (e.g. temperature, pH, conductivity) and geo-chemistry (e.g. oxygen isotopes) are related to local hydrodynamic and mixing processes about confluences, especially in large confluences (e.g. Aucour et al., 2003; Laraque et al., 2009). Presented here are the key findings of the hydrodynamic and water chemistry (e.g. temperature, conductivity, oxygen isotopes) data collected during a field study conducted about one of the largest confluences on Earth.

The confluence of the Negro and Solimões Rivers located near Manaus in Brazil is famous for the meeting of their black and white waters respectively, which may be visually observed not mixing for about 50 to 110 km downstream (e.g. Mulholland et al., 2015). These distinct waters (i.e. in terms of both physico- and geo-chemistry) of these two rivers are related to the locations of the two catchments within the Amazon Basin, with the Negro catchment (area = 687,000 km^2) located in the North draining the Western slopes of the Guyana Shield, while the Solimões catchment (area = 2,150,000 km^2) is located in the West of the basin with it's sediment rich waters originating in the Andes (e.g. Santos et al., 2015).

In October 2014, a field study (CNS1) was conducted about the confluence of the Negro and Solimões Rivers during "low flow conditions" (e.g. Trevethan et al., 2015). As part of the Field Study CNS1 a detailed series of a detailed series of ADCP (acoustic Doppler current profiler) and water chemistry measurements were collected about the confluence hydrodynamic zone (e.g. Figure 1). The ADCP was used to measure three-dimensional water velocities over the water depth along the transect, as well as water temperature near the surface and backscatter intensity which is related to suspended sediment concentration

(e.g. Trevethan et al., 2015). Here the water samples were used to understand the water characteristics of the two tributary rivers (e.g. temperature, pH, conductivity) as well as measure local suspended sediment concentration (SSC) and oxygen isotope values at depths near the surface, 10 and 20 metres at key locations about and downstream of the confluence. Herein the primary focus will be on the flow velocity and water chemistry data collected about and downstream of the Negro/Solimões confluence at Sites C2, A0, A4 and A6 on 30/10/2014 as well as samples collected about Sites N0 and S0 just upstream of the confluence on the Negro and Solimões Rivers respectively.

2. Key Observations

Table 1 presents the measured median flow properties and water characteristics of the Negro and Solimões Rivers at the ADCP transects just upstream of the confluence (e.g. Sites N0 and S0) during the Field Study CNS1. In Table 1, differences in water characteristics between to two flows can be observed for the measured values of temperature (T), conductivity (Cond.), pH, turbidity (Turb.) and oxygen isotopes ($\delta^{18}O$), creating different water densities (ρ) for the two waters.

Table 1. Median flow properties and water characteristics of Negro and Solimões Rivers.

	Q (m^3/s)	U (m/s)	FD (°)	$\delta^{18}O$ (%)	ρ (kg/m^3)	T (C)	pH	Cond. (mS/cm)	Turb. (NTU)
SOLIMÕES	63,380	1.34	350	-4.96	995.59	30.1	7.2	81	106
NEGRO	24,030	0.4	60	-3.52	995.29	30.6	5.4	7	0

Legend: Q = discharge; U = cross-sectional velocity magnitude; FD = flow direction from North

Trevethan et al. (2015) presented an initial analysis of the hydrodynamic, sediment transport and mixing processes about the confluence of the Negro and Solimões Rivers during the Field Study CNS1. Figure 1 shows the depth-averaged velocity data at each location about the Negro/Solimões confluence discussed herein. In Figure 1, it can be seen that the flows of the two Rivers are converging and aligning about Transects C2 and A0 respectively, with the velocities being between 1.7 and 0.6 m/s greater on the Solimões side of the confluence at Sites C2 and A6 respectively. Trevethan et al. (2015) found that this velocity difference created shear between the two waters which was the primary mechanism driving the mixing downstream of the confluence.

Figure 2 shows the measured water temperature approximately 0.5 m below surface for the ADCP transects collected at Sites C2, A0, A4 and A6 with the position of the mixing interface indicated. In Figure 2, it can be seen that the temperature difference between the two waters decreases with distance downstream, from approximately 0.5 C at Site C2 to 0.0 C by Site A4. It is worth noting that the rapid change in temperature observed at the mixing interface at Site C2 indicated some lateral stratification in this region (Trevethan et al., 2015).

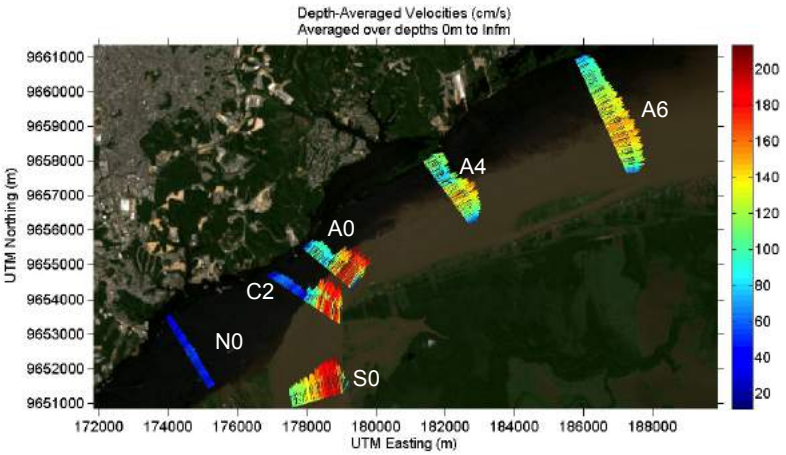


Figure 1. Depth-averaged velocities collected of ADCP transects collected about confluence of Negro and Solimões Rivers during Field Study CNS1.

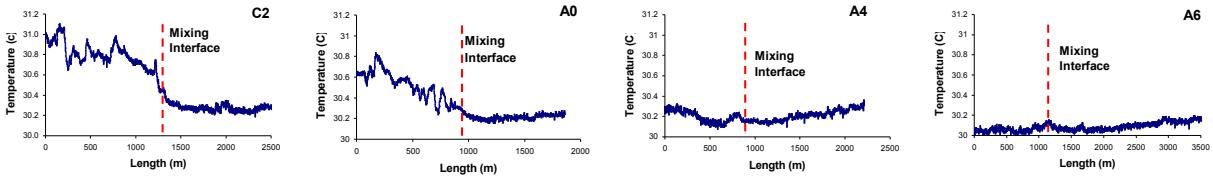


Figure 2. Variation in surface temperature of transects (looking downstream) on 30/10/14.

Figure 3 and 4 present the values of conductivity and oxygen isotopes collected near surface, 10 and 20 m at Sites C2, A0, A4 and A6 on contour plots of ADCP backscatter intensity. For these figures the red indicates the sediment rich waters of the Solimões River and blue indicates pure Negro waters. In Figure 3, significant changes in conductivity (indicating mixing) were only observed at Sites A4 and A6, that is after the temperature difference between the two waters had dissipated. While in Figure 4, some initial mixing of the oxygen isotopes can only be observed at Site A6, well after the water physico-chemical properties began mixing. This would seem to indicate that mixing of water geochemistry such as oxygen isotopes is inhibited by lateral stratification about the mixing interface and only occurs after water physicochemical properties have begun mixing.

3. Conclusions

The initial results presented herein seem to indicate that as the distinct waters of the Negro and Solimões Rivers converge a lateral stratification forms about the mixing interface due to differences in water density. This stratification is slowly dissipated by velocity shear created by the different volumetric flows of the two tributaries, allowing the mixing of the water physico-chemistry, followed further downstream by the mixing of the water geochemistry. Therefore these initial findings seem to indicate some link between confluence hydrodynamics and geochemical mixing through the physical mixing of the water physico-chemistry, which requires more detailed investigation.

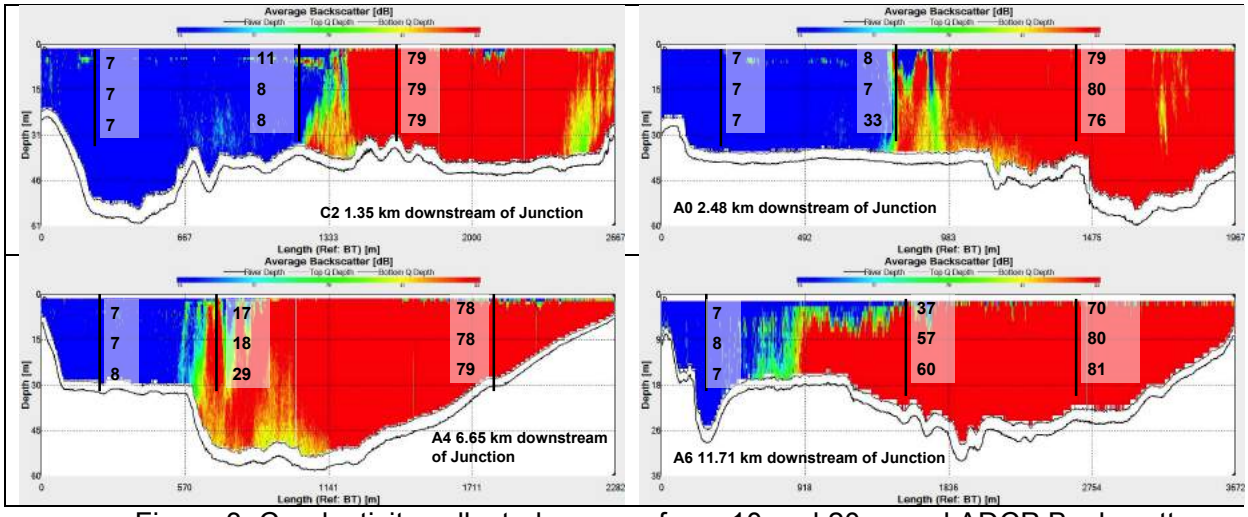


Figure 3. Conductivity collected near surface, 10 and 20 m and ADCP Backscatter.

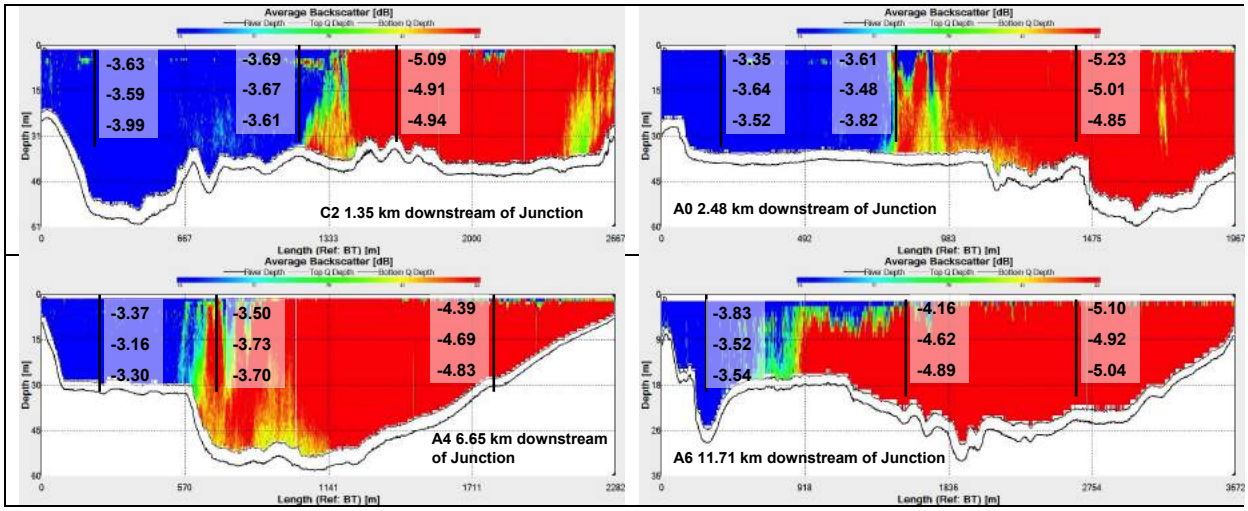


Figure 4. Oxygen Isotopes collected near surface, 10 and 20 m and ADCP backscatter.

Acknowledgements

The authors acknowledge this research was carried out within the CLIM-AMAZON European Laboratory in Brazil funded by grant agreement FP7 INCO-LAB n° 295091 from European Commission; the CPRM (Geological Survey of Brazil) for supplying research vessel, instrumentation and technical assistance as well as ADCP transects collected between 2008-2014.

References

Aucour, A., Tao, F., Moreira-Turq, P. Seyler, P. Sheppard, S. and Bendetti, M. (2003). The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimoes confluence. *Chemical Geology*, 197, pp. 271-285

Laraque, A., Guyot, J., and Filizola, N. (2009). Mixing processes in the Amazon River at the confluences of the Negro and Solimões Rivers, Encontro das Aguas, Brazil. *Hydrological Processes*, 23, pp. 3131-3140

Mulholland, D.S., Poitrasson, F., Boaventura, G.R., Allard, T., Vieira, L.C., Santos, R.V., Mancini, L., Seyler, P., 2015. Insights into iron sources and pathways in the Amazon River provided by isotopic and spectroscopic studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 150, pp. 142-159

Santos, R., Sondag, F., Cochonneu, G., Lagane, C., Brunnet, P., Hattingh, K. and Chaves, J. (2015). Source area and seasonal $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations in the rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 29, pp 187-197

Trevethan, M., Martinelli, A., Oliveria, M. Ianniruberto, M. and Gualtieri, C. (2015). Fluid dynamics, sediment transport and mixing about the confluence of Negro and Solimões rivers, Manaus, Brazil. In *36th IAHR World Congress*, *June 28-July 3, 2015, The Hague, the Netherlands*, 12 pages

Resultados preliminares da caracterização isotópica de lagos na Amazônia

Luciana Alves PEREIRA [1], Marc POUILLY [2],Roberto Ventura SANTOS [1],

[1]Universidade de Brasília lualvesp.bio@gmail.com; rventura@unb.br ;

[2] IRD (Institut de Recherche pour le Developpement) pouilly@ird.fr

Este trabalho tem como objetivo a caracterização hidrogeoquímica da Reserva de Desenvolvimento Sustentável de Mamirauá, por meio da metodologia de análise isotópica de ^{18}O, D e $^{87/86}Sr$ das águas dos rios Solimões, Japurá e dos lagos da região.

Palavras chave: Isótopos, $^{87/86}$ Sr, δD, $\delta^{18}O$ *Arapaima gigas,* hidrogeoquímica

1.Introdução

A bacia Amazônica é intracratônica, limitada ao norte pelo Escudo das Guianas, ao sul pelo Escudo Brasileiro, a oeste pela bacia do Solimões no Arco de Purus e a leste pelo Arco de Gurupá (Cunha, 1994). Desta forma, há diferentes assinaturas isotópicas de Sr para cada uma das regiões geocronológicas (Santos *et al.* 2015). O rio Solimões, de água branca, apresenta razões isotópicas de Sr mais baixas ≈0,709.

A bacia do Solimões- tem origem pré-cambriana, formada por rochas sedimentares, metamórficas ou ígneas. Arenitos vermelhos, folhelhos negros e carbonatos fraturados do Paleozóico e Mesozóico são as principais formações, que recobrem a formação pré-cambriana. A parte baixa da drenagem do rio Solimões é do pós-Paleozóico e sedimentos do Terciário. Estes diferentes tipos de formação refletem na drenagem das rochas dos rios com diferentes assinaturas isotópicas, dependendo da região de escoamento.

2.Material e métodos

Área de estudo

A caracterização hidrológica do ambiente físico foi realizada na Reserva de Desenvolvimento Sustentável de Mamirauá, localizada no município de Tefé-AM, situada a aproximadamente 600 km a oeste de Manaus, na planície de inundação dos rios Japurá e do Solimões, e abrange uma área de 1.124.000 hectares (Figura 1). Queiroz em 2000 ressaltou que a RDSM juntamente com a Reserva de Desenvolvimento Sustentável Amanã e o Parque Nacional Jaú

formam a maior unidade de conservação oficial de floresta tropical do mundo.

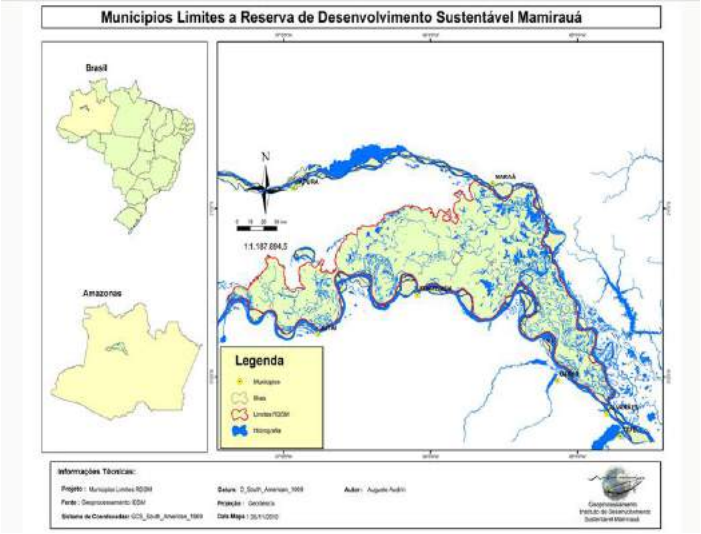


Figura 1.Localização da Reserva de Desenvolvimento Sustentável de Mamirauá.

A região possui representatividade do mosaico de várzea, com a formação de lagos, os quais estão conectados aos rios principais, de acordo com as variações sazonais de seca e de cheia das águas. Esta sazonalidade do regime hidrológico influência toda a dinâmica da ciclagem de nutrientes no ecossistema. (Figueiredo, 2013)

Na RDSM, a coleta de água foi realizada em nove locais que representam as fontes isotópicas de Sr, O, H das águas nos: 1) rio Japurá; 2) rio Solimões; 3) rio Aranapu (mistura entre os dois rios citados); 5) lagos Tefé, Tucuxi, Arapaima.

As amostras de água foram coletadas no meio dos rios, próximo à superfície, em recipientes de polietileno lavados com ácido HD para as análises hidrogeoquímicas. As águas foram filtradas, em campo, através de filtros 0.47-µm MilliporeDURAPORE$_R$ e armazenadas em garrafas de polietileno lavadas com ácidos HD.

3. Resultados

Os valores de condutividade em µS/mL dos rios Japurá foram 78.2, 64, 3 e 32.2. Do rio Aranapu e Solimões foram respectivamente, 115.1 e 116.0. Já dos lagos Tefé, Tucuxi e Arapaima foram 91.0, 107.7 e 108.7 respectivamente. (Figura 2.)

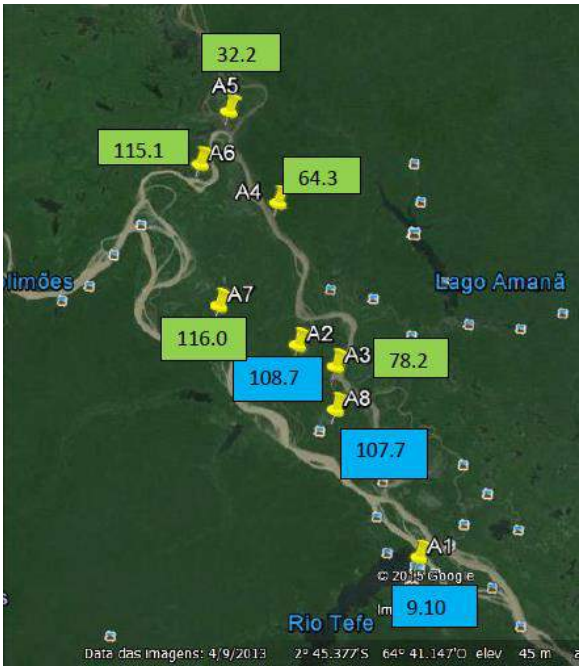


Figura 2. Mapa da condutividade dos rios Japurá (A3, A4 e A5), Aranapu (A6), Solimões (A7) em verde, e lagos Tefé (A1), Tucuxi(A2) e Arapaima (A8) em azul.

As assinaturas isotópicas de δD e $\delta^{18}O$ estão apresentados nas figuras 3 e 4, respectivamente.

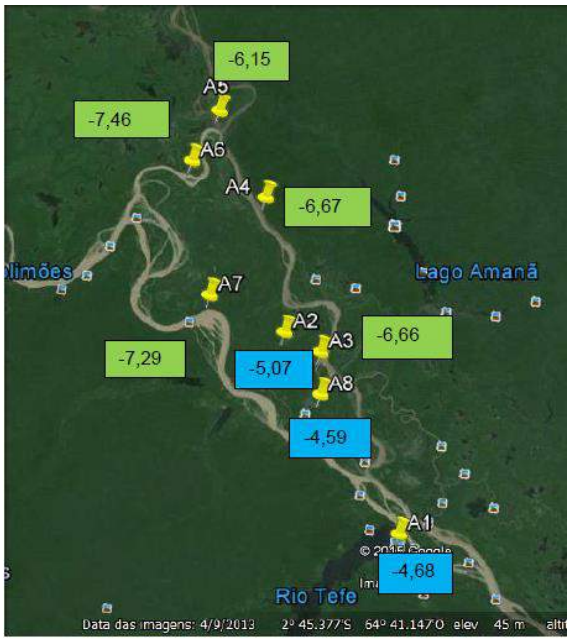


Figura 3. Mapa de δD da RDSM

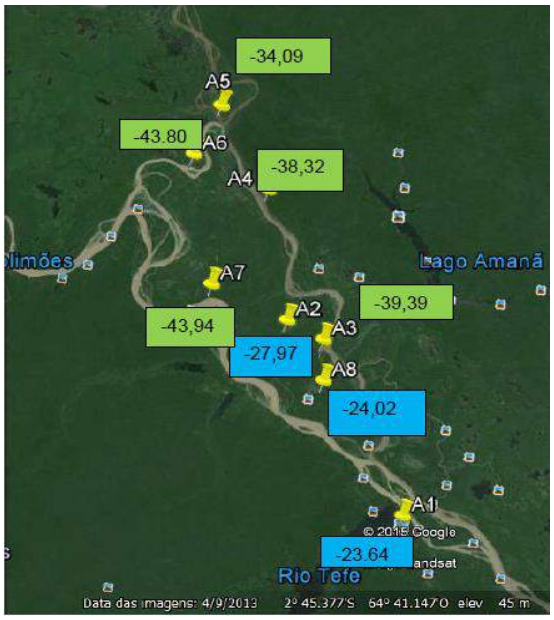


Figura 4. Mapa de $\delta^{16/18}O$ da RDSM

E por último apresentamos as razões isotópicas $^{87/86}Sr$ dos rios Japurá, Aranapu, Solimões e lagos Tefé, Tucuxi e Arapaima estão representados na Figura 5.



Figura 5. Razão isotópica $^{86/87}$δSr da RDSM.

4. Discussão

Os valores de condutividade variaram de acordos com a composição química de água. Queiroz, 2009, descreveu as águas do rio Solimões como brancas cálcicas-bicarbonatadas, sendo assim levemente mais ácidas e condutivas. A maior condutividade destas ocorre devido aporte de sedimentos decorrentes da topografia, taxa de erosão e sedimentação, assim como, a idade das formações litológicas por onde as águas percolam. (Santos et.al. 2015).

As razões isotópicas de δD e ^{18}O e $^{86/87}Sr$ dos lagos diferem das razões isotópicas dos rios. Indicando um padrão claro de evaporação maior em lagos do que em rios.

Este fato acarreta em enriquecimento do isótopo pesado nos lagos em relação aos rios, que possuem uma dinâmica de evaporação diferente, devido ao fluxo constante. (Faure, 1972)

Já as razões isotópicas de $^{86/87}Sr$ dos rios Solimões, Japurá e Aranapu corroboram o trabalho de Santos et al.2015 que descreveu as assinaturas isotópicas do rio Solimões e seus tributários durante 13 anos monitoramento. A variação encontrada por estes autores foi de 0.705 a 0.710, característica de rios com baixa radioatividade. O Mecanismo relacionado a tal variação é a flutuação do regime de inundação decorrente da sazonalidade climática.

A conclusão preliminar da caracterização de lagos na bacia amazônica é que existe uma variação local da razão isotópica $^{86/87}Sr$ entre os rios Solimões e seu afluente Japurá; e entre os rios e lagos da região

5. Revisão bibliográfica

Cunha, P.R.C, Gonzaga, F.G, Coutinho, L.F.C., Feijó, F.J C. A bacia do Amazonas. (1994) Boletim de Geociências, Rio de Janeiro, 8(1); 47-55, Jan/Marc.1994

Faure,Gunter; Powell, James. StontiumIsotopicGeology. New york Spring-Verlag Berlin. Heidelberg, 1972

Figueiredo, ESA (org.). 2013. Biologia, Conservação e Manejo Participativo de Pirarucus na Pan-Amazônia. IDSM, Tefé. 278p.

Queiroz, M.M.A, Horbe, A.M.C, Seyler, P, Moura, C.A.V.(2009). Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil. Acta Amazônica.vol. 39(4) 2009: 941 – 950

Queiroz, H.L. 2000. Natural history and conservation of pirarucu, Arapaima gigas, at the Amazonian Várzea: red giants in muddy waters. Ph.D. Thesis. St. Andrews (UK): Universityof St. Andrews. 226 pp.

Shobbenhaus,C (1984).Geologia do BrasilPublicação da Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional de Produção Mineral- DNMP)

Santos, R. V.; Sondag, F.; Cochonneau, G.; Lagane, C.; Brunet, P.; Hatting, K.; Chaves, J. G. S. 2013 Source area and seasonal 87 Sr/ 86 Sr variations in rivers of the Amazon basin. *Hydrol. Process.*

Rare earth elements in pore waters of the Cabo Frio´s western boundary upwelling system

T.C.C. ROUSSEAU[1], E. V. SILVA-FILHO[1], A. L. ALBUQUERQUE[1]

1 Universidade Federal Fluminense (UFF) Departamento de Geoquimica Outeiro de Sao Joao Batista, s/n. Centro. Niteroi - RJ, Brazil. 24020-141. tristanrousseau@yahoo.fr

Rare earth elements (REE) are tracers of sources and processes, their balance on global oceanic scale is still controversial, with remaining uncertainties on their inputs, outputs and associated processes. Such issues can be assessed by interfaces studies. The water-sediment interface were early on identified as a significant actor of the global REE geochemical cycle due to the high distribution coefficient between sediments and pore waters and substantially higher concentration of pore waters when compared to the overlying seawater. Variations of REE concentrations in pore waters reflects zones of sources and uptake. The identification of the diagenetic processes responsible for these zones and the quantification of their related fluxes are key to understand modern REE cycle and signal conservation for paleo-oceanographic studies. Here we present a cross shelf transect of 4 short pore waters´ REE profiles on a 680 km^2 mud bank located in the region of Cabo Frio, Brazil, this study being the first of a kind for the South American Atlantic margin. We observe similar trends at the four sites with a REE production zone reflected by a maximum in concentration at the top of the sediment evolving with depth toward a REE consumption zone reflected by minimum in REE concentrations. PAAS normalized patterns shows a progressive enrichment in LREE and negative Ce anomaly with depth.

Keywords: REE, Pore waters, Cabo frio

1. Introduction

Rare earth elements are a group of reactive trace elements in aqueous media, they have a coherent chemical behavior with however a subtle and gradual shift in physicochemical properties allowing their use as tracers of sources and processes. Their balance on global oceanic scale is still uncertain, with remaining uncertainties on their inputs, and outputs [*Arsouze et al.*, 2009; *Siddall et al.*, 2008; *K. Tachikawa et al.*, 2003]. Such issues can be assessed by interfaces studies [*Johannesson and Burdige*, 2007; *E Sholkovitz and Szymczak*, 2000]. The water-sediment interface were early on identified as relevant in REE geochemical cycle due to the high distribution coefficient between sediments and pore waters of 0,23- 0,93 * 10^6 [*Elderfield and Sholkovitz*, 1987] and substantially higher concentration then the water column [*Abbott et al.*, 2015; *Haley et al.*, 2004; *E R Sholkovitz et al.*, 1989; *Soyol-Erdene and Huh*, 2013]. An almost ubiquitous feature in REE pore waters profiles is the presence of zones of higher REE concentrations near the sediment surface evolving toward lower concentration at depth, these being resultant of diagenetic processes of source and uptake. A pore water to seawater flux is thus highly plausible due to the high concentration gradients often observed between these two environments and can be calculated using the relatively simple Flicks first law of diffusion [*Abbott et al.*, 2015; *Soyol-Erdene and Huh*, 2013]. This source term is however neglected in REE modelling or implicitly taken into account by reversible scavenging, remineralisation and boundary exchange terms [*Abbott et al.*, 2015; *Arsouze et al.*, 2009; *Nozaki et al.*, 2001]. While the diagenetic degradation of organic matter, iron oxides reduction and lithogenic sediments dissolution are the main processes often invoked to explain REE release their removal remain poorly understood and coprecipitation with authigenic phosphate, Ba or Fe oxide is generally proposed [*Elderfield and Sholkovitz*, 1987; *Haley et al.*, 2005; *Jones et al.*, 2012; *Pearce et al.*, 2013; *Rasmussen et al.*, 1998; *Reynard et al.*, 1999]. The source-sink balance and speciation is essential to understand modern REE global cycle and identify paleoclimate proxies [*Chen et al.*; *Haley et al.*, 2005; *Kazuyo Tachikawa et al.*, 2014].

Here we present a cross shelf transect of REE in pore waters of the region of Cabo Frio Brazil, a region strongly marked by a local western boundary upwelling system. Pore waters were sampled in the framework of the multidisciplinary Ressurgencia project

2. Study Area and methods

The western boundary upwelling system of Cabo Frio is located on the southeastern Brazilian margin, it contributes to alternating pumping events of cold and nutrient rich south Atlantic central waters (SACW) occurring mostly during boreal winter and yields in high primary productivity rates between 0.3 and 1.3 g C m^{-2} d^{-1} [*Marone et al.*, 2010]. On the shelf, a 600 km2 muddy bank constituted principally of silt and clays and a high percentage of TOC and fresh organic matter bank is deposited. It has accumulation rates of 0,26 mm.$year^{-1}$ to 0,66 mm.$year^{-1}$ [*Mahiques et al.*, 2005] and is thus of great potential for high resolution paleo-environmental studies [*Cordeiro et al.*, 2014].

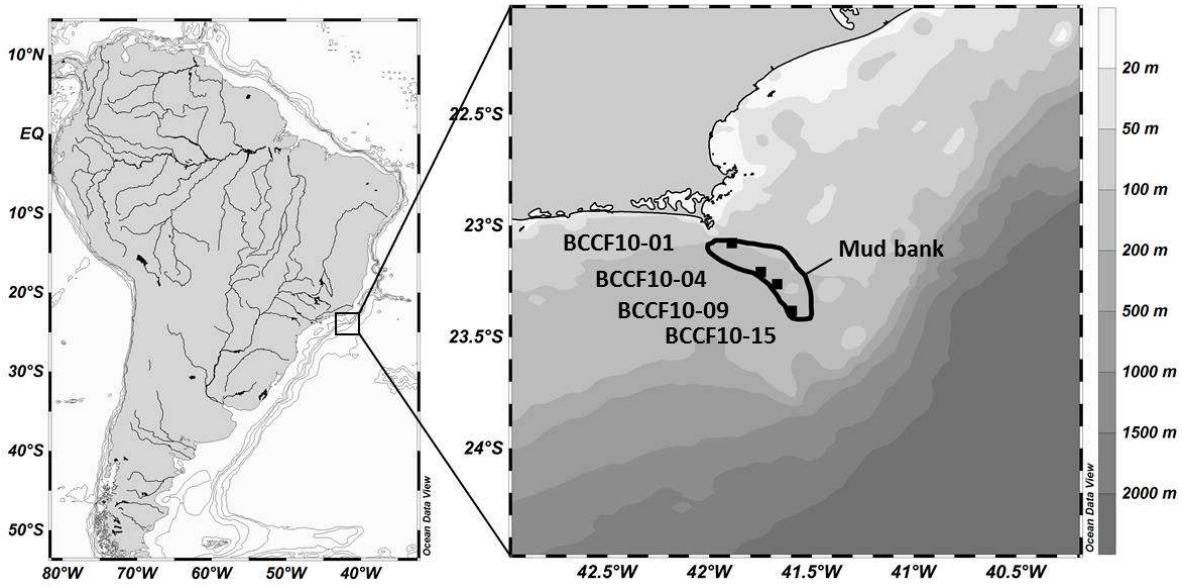


Figure 1: Stations localization

Four 30 cm^3 box-core were deployed along a cross shelf transect over the mud bank in February 2010 (Figure 1) and subsampled using PVC tubes (Ø = 10 cm). Pore water was extracted and filtered using the Rhyzon® under N_2 atmosphere [*Dickens et al.*, 2007; *Seeberg-Elverfeldt et al.*, 2005]. Samples were acidified to pH 2 using double distilled HNO3. Matrix separation was performed using a Chelex 100 resin [*Pai et al.*, 1988; *Pasinli et al.*, 2005]. Analysis were determined on a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, XSeries 2) with rhodium internal standard to correct for matrix effect and instrumental sensibility drift. Oxides interferences were corrected following [*Aries et al.*, 2000]. Based on replicate measurement of CASS-4 (Near Shore Seawater, Canadian Research Council), the accuracy and the recoveries were between 75% and 98%. Precision obtained by relative standard deviation of measured concentrations 8% to 15% (n=6).

3. Results and discussion

Rare earth elements concentrations showed similar trends at the four sites with a maximum at the top of the sediment evolving to a minimum with depth as illustrated for La, Ce, Pr, Nd, Yb and Lu in Figure 2. The ratios between the minimum and maximum concentrations ranged from 1.25 for Yb in hole 15 to 52 for Lu in hole 1. The higher concentrations reflect a production zone, such production zones were observed earlier in Buzzard bay reducing sediments [*Elderfield and Sholkovitz*, 1987; *E R Sholkovitz et al.*, 1989], on Peru and Californian margins [*Haley et al.*, 2004], on the Bering sea slope [*Soyol-Erdene and Huh*, 2013], and Oregon Margin [*Abbott et al.*, 2015]. However the maximum concentrations are found for the present study in the first 1 or 2 centimeters, with Nd values comprised 780 and 1200 pmol.kg. If we consider that seawater Nd concentrations of Brazilian shelf bottom waters comprised between 24 and 50 pmol.Kg^{-1} [*Rousseau T.C.C. et al.*, 2015] this indicates either 1) the sharpest gradient ever observed between seawater and pore water and consequently not clearly

observable for the Rhyzon sampling resolution or 2) a recent event of superficial sediment suspension. The first alternative is favored by the sedimentation rates calculated for each cores with ^{210}Pb activity ([*Sanders et al.*, 2014]). Using the Fick´s First Law of diffusion adapted for Rare earth elements in our study site [*Soyol-Erdene and Huh*, 2013] and considering a flux sustained by the 2 first cm of sediments with estimate that 340 +/- 90 nmol. Y^{-1} m^{-2} of Nd is released in the Cabo frio´s mudbank. This flux is in the same order of magnitude of recent estimates by [*Abbott et al.*, 2015] in the slope of Oregon´s margin. Rare earth elements being highly reactive a significant part of this flux may react again with sinking particles, it is relevant to unravel the contribution of each processes supporting this flux (ie: POC remineralisation, lithogenic sediments dissolution) to refine global the global REE fluxes estimates.

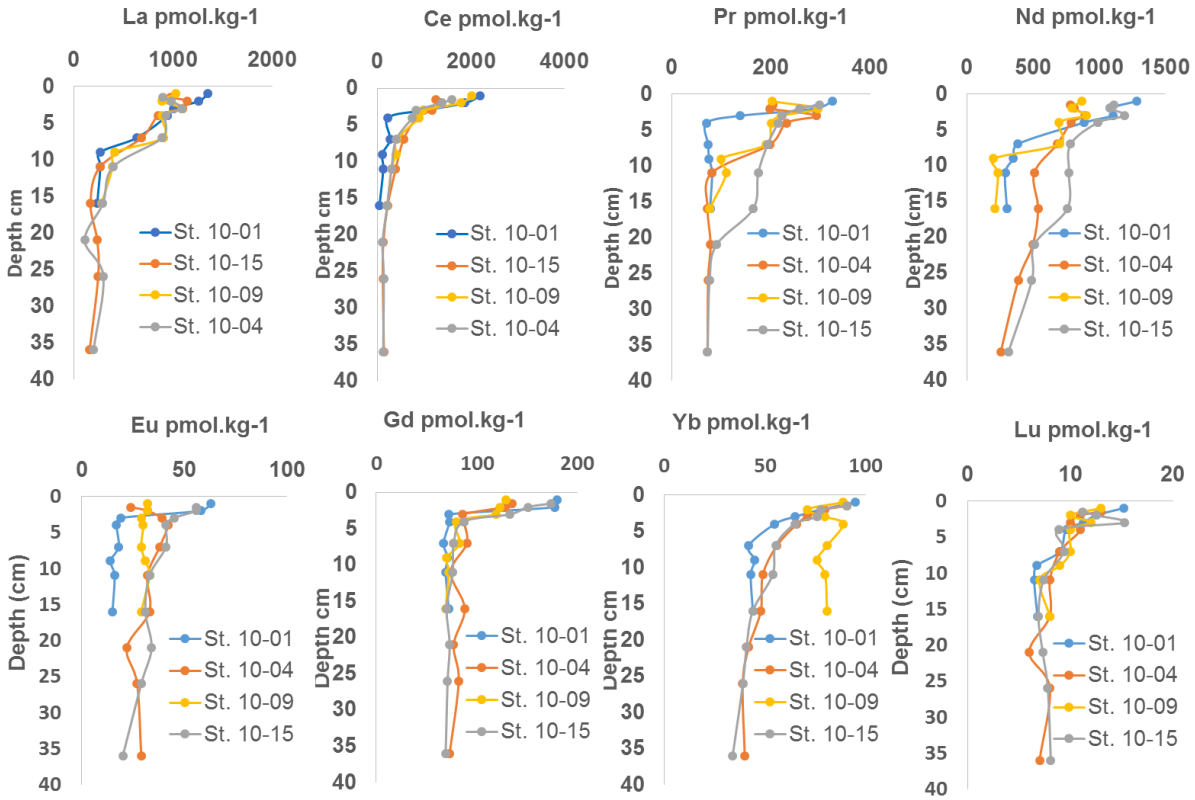


Figure 2: Rare earth elements concentrations pore waters profiles of stations 10-01, 10-04, 10-09 and 10-15 on the continental shelf of Cabo Frio.

The first centimeters of each cores displays rather flat patterns with HREE/LREE ratios comprised between 1.1 and 1.6, they evolve gradually to HREE enriched patterns with depth until 2.9, 3.8, 4.7 and 2.8 for st 10-01, st 10-04, St 10-09 and ST 10-15 respectively. A sharp gradient in negative Ce anomaly is also observed in the first 7 cm of each site each site with Ce/Ce* values reaching 0,3. Such patterns evolution of HREE/LREE ratios were previously observed in Sholkovitz pioneer work (1989), and reveals that the REE source in the upper part of the sediments flattens the REE pattern and that the sink has higher affinity for LREE. The growing negative Ce Anomaly (ie diminution of Ce/Ce*) towards the sink zone could be related to redox variations or to uptake by Fe Mn Oxides of mirroring REE patterns.

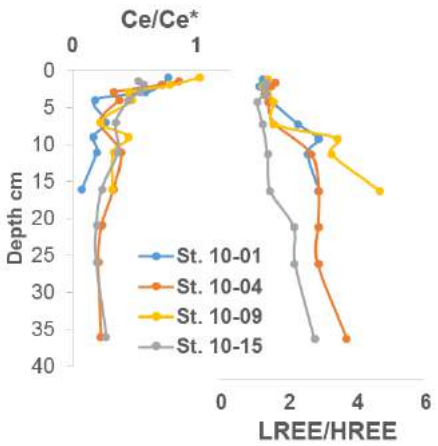


Figure 3: PAAS normalized LREE/HREE and Ce anomaly in pore waters profiles of stations 10-01, 10-04, 10-09 and 10-

4. References

Abbott, A. N., B. A. Haley, J. McManus, and C. E. Reimers (2015), The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *154*(0), 186-200.

Aries, S., M. Valladon, M. Polvé, and B. Dupré (2000), A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples, *Geostandards Newsletter*, *24*(1), 19-31.

Arsouze, T., J. C. Dutay, F. Lacan, and C. Jeandel (2009), Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical - biogeochemical model, *Biogeosciences*, *6*(12), 2829-2846.

Chen, J., T. J. Algeo, L. Zhao, Z.-Q. Chen, L. Cao, L. Zhang, and Y. Li Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China, *Earth-Science Reviews*(0).

Cordeiro, L., A. Belem, I. Bouloubassi, B. Rangel, A. Sifeddine, R. Capilla, and A. Albuquerque (2014), Reconstruction of southwestern Atlantic sea surface temperatures during the last Century: Cabo Frio continental shelf (Brazil), *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *415*, 225-232.

Dickens, G. R., M. Koelling, D. C. Smith, and L. Schnieders (2007), Rhizon sampling of pore waters on scientific drilling expeditions: an example from the IODP Expedition 302, Arctic Coring Expedition (ACEX), *Sci. Drill*, *4*, 22-25.

Elderfield, H., and E. R. Sholkovitz (1987), Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, *82*(3-4), 280-288.

Haley, B. A., G. P. Klinkhammer, and J. McManus (2004), Rare earth elements in pore waters of marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(6), 1265-1279.

Haley, B. A., G. P. Klinkhammer, and A. C. Mix (2005), Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests, *Earth and Planetary Science Letters*, *239*(1-2), 79-97.

Johannesson, K. H., and D. J. Burdige (2007), Balancing the global oceanic neodymium budget: Evaluating the role of groundwater, *Earth and Planetary Science Letters*, *253*(1-2), 129-142.

Jones, M. T., C. R. Pearce, and E. H. Oelkers (2012), An experimental study of the interaction of basaltic riverine particulate material and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *77*(0), 108-120.

Mahiques, M. M. d., M. C. Bícego, I. C. Silveira, S. H. Sousa, R. A. Lourenço, and M. M. Fukumoto (2005), Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, *77*(3), 535-548.

Marone, E., B. A. Knoppers, W. F. L. Souza, I. C. A. Silveira, and S. S. Godoi (2010), The Brazil Current: physical biogeochemical domains, in *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins: A Global Synthesis*, edited by K.-K. Liu, L. Atkinson, R. Quiñones and L. Talaue-Macmanus, p. 153, Springer, Berlin.

Nozaki, Y., H. S. John, K. T. Karl, and A. T. Steve (2001), Rare Earth Elements and their Isotopes in the Ocean, in *Encyclopedia of Ocean Sciences*, edited, pp. 2354-2366, Academic Press, Oxford.

Pai, S.-C., P.-Y. Whung, and R.-L. Lai (1988), Pre-concentration efficiency of chelex-100 resin for heavy metals in seawater : Part 1. Effects of pH and Salts on the Distribution Ratios of Heavy Metals, *Analytica Chimica Acta*, *211*(0), 257-270.

Pasinli, T., A. E. Eroğlu, and T. Shahwan (2005), Preconcentration and atomic spectrometric determination of rare earth elements (REEs) in natural water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, *547*(1), 42-49.

Pearce, C. R., M. T. Jones, E. H. Oelkers, C. Pradoux, and C. Jeandel (2013), The effect of particulate dissolution on the neodymium (Nd) isotope and Rare Earth Element (REE) composition of seawater, *Earth and Planetary Science Letters*(0).

Rasmussen, B., R. Buick, and W. R. Taylor (1998), Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals, *Earth and Planetary Science Letters*, *164*(1-2), 135-149.

Reynard, B., C. Lécuyer, and P. Grandjean (1999), Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions, *Chemical Geology*, *155*(3–4), 233-241.

Rousseau T.C.C., Sonke J.E., Chmeleff J., van Beek P., Souhaut M., Boaventura G., Seyler P., and Jeandel C. (2015), Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary, *Accepted*.

Sanders, C. J., P. P. Caldeira, J. M. Smoak, M. E. Ketterer, A. Belem, U. M. Mendoza, L. G. Cordeiro, E. V. Silva-Filho, S. R. Patchineelam, and A. L. S. Albuquerque (2014), Recent organic carbon accumulation (~ 100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region, *Continental Shelf Research*, *75*, 68-75.

Seeberg-Elverfeldt, J., M. Kölling, M. Schlüter, and T. Feseker (2005), Rhizon in situ sampler (RISS) for pore water sampling from aquatic sediments.

Sholkovitz, E., and R. Szymczak (2000), The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems, *Earth and Planetary Science Letters*, *179*(2), 299-309.

Sholkovitz, E. R., D. J. Piepgras, and S. B. Jacobsen (1989), The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzards Bay sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*(11), 2847-2856.

Siddall, M., S. Khatiwala, T. van de Flierdt, K. Jones, S. L. Goldstein, S. Hemming, and R. F. Anderson (2008), Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model, *Earth and Planetary Science Letters*, *274*(3-4), 448-461.

Soyol-Erdene, T.-O., and Y. Huh (2013), Rare earth element cycling in the pore waters of the Bering Sea Slope (IODP Exp. 323), *Chemical Geology*, *358*(0), 75-89.

Tachikawa, K., V. Athias, and C. Jeandel (2003), Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, *108*(C8).

Tachikawa, K., A. M. Piotrowski, and G. Bayon (2014), Neodymium associated with foraminiferal carbonate as a recorder of seawater isotopic signatures, *Quaternary Science Reviews*, *88*(0), 1-13.

Tracing of clay provenance offshore of the South American equatorial margin during the last 150ky with Nd and Sr isotopes

T. C. C. ROUSSEAU[1], M. RODDAZ[2], G.CALVES[2], G. BAYON[3], S. TOUCANNE[3]

1 Universidade Federal Fluminense (UFF) Departamento de Geoquimica Outeiro de Sao Joao Batista, s/n. Centro.Niteroi - RJ, Brazil. 24020-141. tristanrousseau@yahoo.fr
2 Géosciences Environnement Toulouse (GET) Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, Université Paul Sabatier [UPS] - Toulouse III Observatoire Midi-Pyrénées 14 Avenue Edouard Belin 31400 Toulouse - France
3 Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER – IFREMER Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER – IFREMER Technopôle Brest Iroise - BP 7029280 Plouzané - France

The South American equatorial margin receives the sediments contribution of the Orinoco and the Amazon, two of the worlds´ largest rivers. Geochemical tracers of provenance are of great potential to understand modern and past sediments dynamics in response to climate and oceanic circulation forcing. In order to constrain present-day river signatures we measured major elements concentrations and Nd-Sr isotopic composition of suspended sediments from the Amazon, the Orinoco and the Maroni rivers sampled in the framework of the Hybam observatory. These three end members which drain different geological provinces, exhibited very distinct geochemical signatures, with respective εNd(0) of -10.7, -14.1 and -23.7. We will discuss the provenance variations of the fine lithogenic fractions from three offshore marine sediment cores: one from the Amazon lobe (Lobestory cruise) one from the Demerara rise (IG-KSF 19) and one from the Ceara Rise (ODP Site 925) from the modern period to approximately 150ky. We performed leachings and centrifugations to avoid signal contamination by autigenic particles.

Brasilia Conference Abstract

Geochemical assessment of atmospheric deposits to the Amazon Rainforest using a Passive Sampling Sigma-2 method

R. Khondoker [a,b], D. Weiss [a], P. Dutra-Maia [b], M. Babinski [c], I. Ruiz [c], A. Torres [d], J. Tóta [e], S. Strekopytov[f], E. Humphreys-Williams[f]

[a*] Dept. of Earth Sciences, Imperial College London, SW7 2AZ , UK

[b]University of Brasilia, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasilia, Brazil

[c]University of Sao Paulo, R. do Lago, 562, Sao Paulo, Brazil

[d]Institute of Science Research and Technology of the State of Amapá, Av. Feliciano Coelho, 1509, Trem, Macapá, Brazil

[e]Institute of Engineering and Geosciences, Portaria 3114, Santarèm, Brazil

[f]Natural History Museum, London, SW7 5BD, UK

The Amazon rainforest is a huge natural ecosystem hosting roughly half of the world's species and plays an important role in global tropospheric chemistry. The intensity and complexity of biosphere-geosphere interactions and the rapid trace element cycling in the soils make the region vulnerable to external disturbances that may result in dramatic changes in global biodiversity and the climate. While it is well established that the supply of trace elements via atmospheric deposition (including micronutrients such as Zn, Fe, and Cu and toxic elements such as Pb, As, Cd) are controlling the continued growth and replenishment of remote and vulnerable ecosystems like the Amazon Rainforest, we know very little about what processes control atmospheric trace element deposition, i.e. what the sources are and how their contributions vary spatially and temporally over the basin. The latter is of particular challenge to survey given the vastness and remoteness of the area. The supply of Saharan dust during the winter as well as the increasing extent of anthropogenic emissions around the major human centres such as Manaus, Belem and Fortaleza have been suggested as major sources, but the lack of long term monitoring data has hampered the advance in our understanding.

The aims of this study were to develop a low cost and low maintenance monitoring system that enables the qualitative study of atmospheric trace element deposition on large spatial and temporal scales. To this end, we decided to combine passive sampler collecting with the analysis of inorganic and isotope geochemistry. We placed passive samplers using the Sigma-2 collector at field stations in Macapá and Santarèm and determined for the first time the isotopic and trace element composition. Aerosols were collected every one to two months at ~15m height between July 2013 to July 2015. We were successful to collect sufficient material although very low (~0.001g per sample) for the analysis of elemental and isotopic (Pb) data within the one and two month samples. The sampler was easy to install at various locations.

This presentation will discuss some of the seasonal patterns and compositions in multi-element data (elemental concentrations and element ratios) and Pb isotopic data of aerosols that arrive at Macapá and Santarèm.

We endeavor that the results from this study can be useful for multi-disciplinary studies in particular those addressing provenance tracing of atmospheric particulates to the Amazon Rainforest, atmospheric modeling, and the effects of aerosols on fauna, flora and human health in the Amazon. An improved qualitative and quantitative understanding of the changes in source contributions to atmospheric particulates reaching in the Amazon Rainforest through a low cost and low maintenance monitoring system combining passive samplers and inorganic geochemistry will provide a valuable basis with a view to set up useful environmental and social policies that would help to mitigate negative changes.

OBSERVATIONS OF HYDRODYNAMICS AND WATER CHEMISTRY ABOUT THE CONFLUENCE OF RIO NEGRO AND RIO SOLIMÕES

M.TREVETHAN[1], R.V.SANTOS[2], M.IANNIRUBERTO[3], F.POITRASSON[4], C.GUALTIERI[1]

[1]University of Napoli *Federico II*, Napoli, ITALY. mark.trevethan@gmail.com, carlo.gualtieri@unina.it

[2] Geological Survey of Brazil (CPRM), Brasilia, BRAZIL robertoventurasantos@gmail.com

[3] University of Brasilia, Brasilia, BRAZIL ianniruberto@unb.br.

[4] GET-CNRS, Toulouse, FRANCE Franck.Poitrasson@get.obs-mip.fr

Keywords: Amazon River confluences; water chemistry; hydrodynamics; mixing processes.

1. Introduction

In the last decades a wide body of theoretical, experimental, and field research have emerged on the fluvial dynamics of river confluences. To date most experimental studies have focused either on laboratory confluences or on small natural confluences, whereas an extremely limited number of investigations have been conducted on large river confluences. Presently little is understood about how differences in tributary water physico-chemistry (e.g. temperature, pH, conductivity) and geo-chemistry (e.g. oxygen isotopes) are related to local hydrodynamic and mixing processes about confluences, especially in large confluences (e.g. Aucour et al., 2003; Laraque et al., 2009). Presented here are the key findings of the hydrodynamic and water chemistry (e.g. temperature, conductivity, oxygen isotopes) data collected during a field study conducted about one of the largest confluences on Earth.

The confluence of the Negro and Solimões Rivers located near Manaus in Brazil is famous for the meeting of their black and white waters respectively, which may be visually observed not mixing for about 50 to 110 km downstream (e.g. Mulholland et al., 2015). These distinct waters (i.e. in terms of both physico- and geo-chemistry) of these two rivers are related to the locations of the two catchments within the Amazon Basin, with the Negro catchment (area = 687,000 km^2) located in the North draining the Western slopes of the Guyana Shield, while the Solimões catchment (area = 2,150,000 km^2) is located in the West of the basin with it's sediment rich waters originating in the Andes (e.g. Santos et al., 2015).

In October 2014, a field study (CNS1) was conducted about the confluence of the Negro and Solimões Rivers during "low flow conditions" (e.g. Trevethan et al., 2015). As part of the Field Study CNS1 a detailed series of a detailed series of ADCP (acoustic Doppler current profiler) and water chemistry measurements were collected about the confluence hydrodynamic zone (e.g. Figure 1). The ADCP was used to measure three-dimensional water velocities over the water depth along the transect, as well as water temperature near the surface and backscatter intensity which is related to suspended sediment concentration

(e.g. Trevethan et al., 2015). Here the water samples were used to understand the water characteristics of the two tributary rivers (e.g. temperature, pH, conductivity) as well as measure local suspended sediment concentration (SSC) and oxygen isotope values at depths near the surface, 10 and 20 metres at key locations about and downstream of the confluence. Herein the primary focus will be on the flow velocity and water chemistry data collected about and downstream of the Negro/Solimões confluence at Sites C2, A0, A4 and A6 on 30/10/2014 as well as samples collected about Sites N0 and S0 just upstream of the confluence on the Negro and Solimões Rivers respectively.

2. Key Observations

Table 1 presents the measured median flow properties and water characteristics of the Negro and Solimões Rivers at the ADCP transects just upstream of the confluence (e.g. Sites N0 and S0) during the Field Study CNS1. In Table 1, differences in water characteristics between to two flows can be observed for the measured values of temperature (T), conductivity (Cond.), pH, turbidity (Turb.) and oxygen isotopes ($\delta^{18}O$), creating different water densities (ρ) for the two waters.

Table 1. Median flow properties and water characteristics of Negro and Solimões Rivers.

	Q (m^3/s)	U (m/s)	FD (°)	$\delta^{18}O$ (%)	ρ (kg/m^3)	T (C)	pH	Cond. (mS/cm)	Turb. (NTU)
SOLIMÕES	63,380	1.34	350	-4.96	995.59	30.1	7.2	81	106
NEGRO	24,030	0.4	60	-3.52	995.29	30.6	5.4	7	0

Legend: Q = discharge; U = cross-sectional velocity magnitude; FD = flow direction from North

Trevethan et al. (2015) presented an initial analysis of the hydrodynamic, sediment transport and mixing processes about the confluence of the Negro and Solimões Rivers during the Field Study CNS1. Figure 1 shows the depth-averaged velocity data at each location about the Negro/Solimões confluence discussed herein. In Figure 1, it can be seen that the flows of the two Rivers are converging and aligning about Transects C2 and A0 respectively, with the velocities being between 1.7 and 0.6 m/s greater on the Solimões side of the confluence at Sites C2 and A6 respectively. Trevethan et al. (2015) found that this velocity difference created shear between the two waters which was the primary mechanism driving the mixing downstream of the confluence.

Figure 2 shows the measured water temperature approximately 0.5 m below surface for the ADCP transects collected at Sites C2, A0, A4 and A6 with the position of the mixing interface indicated. In Figure 2, it can be seen that the temperature difference between the two waters decreases with distance downstream, from approximately 0.5 C at Site C2 to 0.0 C by Site A4. It is worth noting that the rapid change in temperature observed at the mixing interface at Site C2 indicated some lateral stratification in this region (Trevethan et al., 2015).

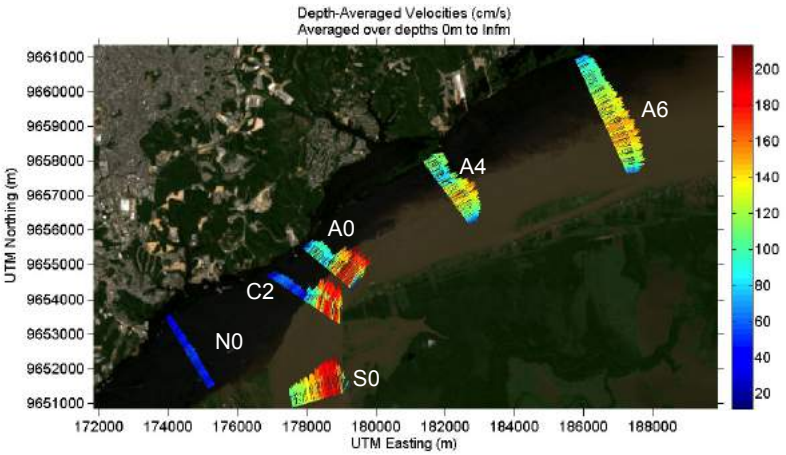


Figure 1. Depth-averaged velocities collected of ADCP transects collected about confluence of Negro and Solimões Rivers during Field Study CNS1.

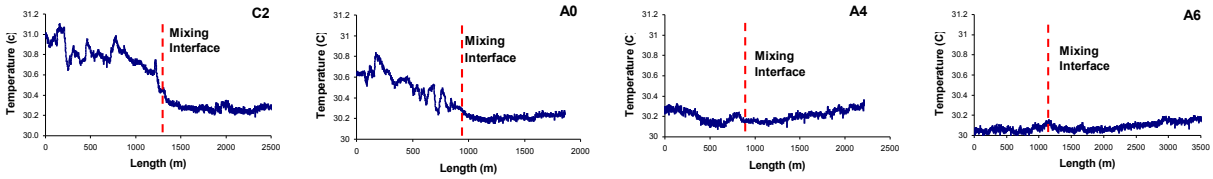


Figure 2. Variation in surface temperature of transects (looking downstream) on 30/10/14.

Figure 3 and 4 present the values of conductivity and oxygen isotopes collected near surface, 10 and 20 m at Sites C2, A0, A4 and A6 on contour plots of ADCP backscatter intensity. For these figures the red indicates the sediment rich waters of the Solimões River and blue indicates pure Negro waters. In Figure 3, significant changes in conductivity (indicating mixing) were only observed at Sites A4 and A6, that is after the temperature difference between the two waters had dissipated. While in Figure 4, some initial mixing of the oxygen isotopes can only be observed at Site A6, well after the water physico-chemical properties began mixing. This would seem to indicate that mixing of water geochemistry such as oxygen isotopes is inhibited by lateral stratification about the mixing interface and only occurs after water physicochemical properties have begun mixing.

3. Conclusions

The initial results presented herein seem to indicate that as the distinct waters of the Negro and Solimões Rivers converge a lateral stratification forms about the mixing interface due to differences in water density. This stratification is slowly dissipated by velocity shear created by the different volumetric flows of the two tributaries, allowing the mixing of the water physico-chemistry, followed further downstream by the mixing of the water geochemistry. Therefore these initial findings seem to indicate some link between confluence hydrodynamics and geochemical mixing through the physical mixing of the water physico-chemistry, which requires more detailed investigation.

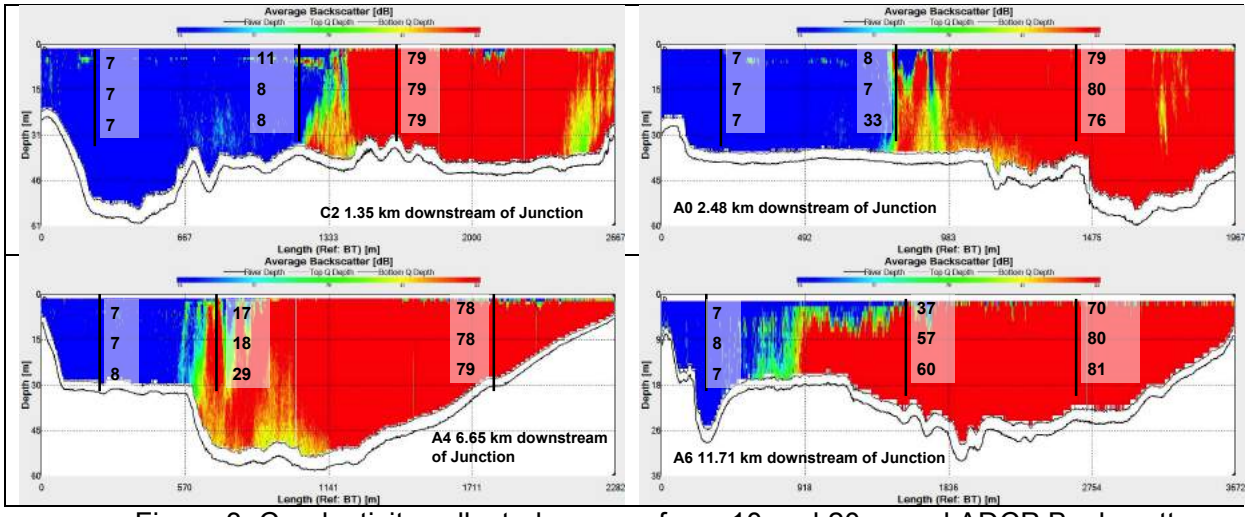


Figure 3. Conductivity collected near surface, 10 and 20 m and ADCP Backscatter.

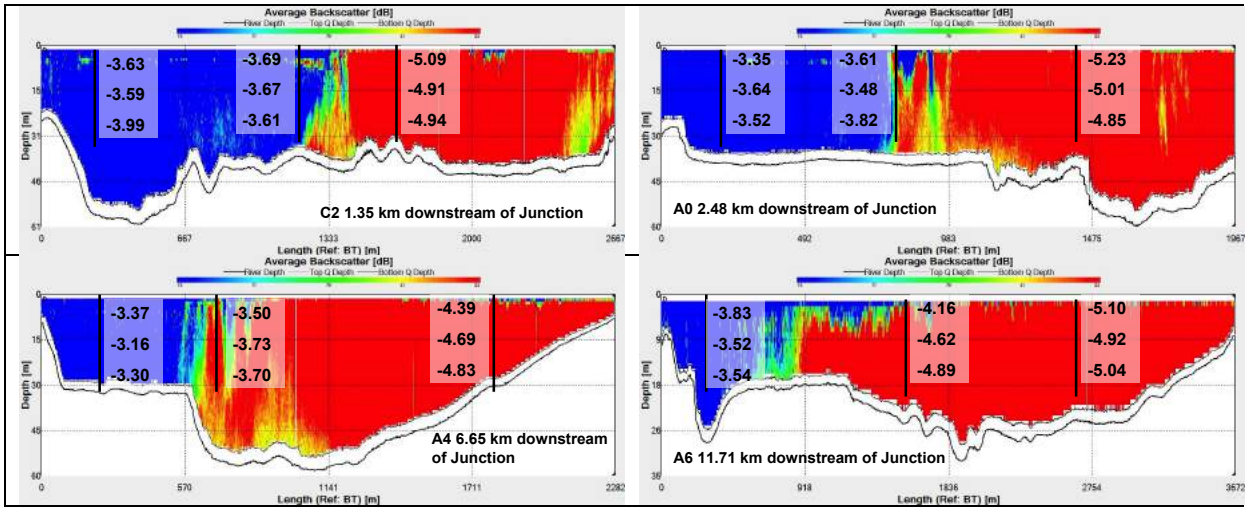


Figure 4. Oxygen Isotopes collected near surface, 10 and 20 m and ADCP backscatter.

Acknowledgements

The authors acknowledge this research was carried out within the CLIM-AMAZON European Laboratory in Brazil funded by grant agreement FP7 INCO-LAB n° 295091 from European Commission; the CPRM (Geological Survey of Brazil) for supplying research vessel, instrumentation and technical assistance as well as ADCP transects collected between 2008-2014.

References

Aucour, A., Tao, F., Moreira-Turq, P. Seyler, P. Sheppard, S. and Bendetti, M. (2003). The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimoes confluence. *Chemical Geology*, 197, pp. 271-285

Laraque, A., Guyot, J., and Filizola, N. (2009). Mixing processes in the Amazon River at the confluences of the Negro and Solimões Rivers, Encontro das Aguas, Brazil. *Hydrological Processes*, 23, pp. 3131-3140

Mulholland, D.S., Poitrasson, F., Boaventura, G.R., Allard, T., Vieira, L.C., Santos, R.V., Mancini, L., Seyler, P., 2015. Insights into iron sources and pathways in the Amazon River provided by isotopic and spectroscopic studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 150, pp. 142-159

Santos, R., Sondag, F., Cochonneu, G., Lagane, C., Brunnet, P., Hattingh, K. and Chaves, J. (2015). Source area and seasonal $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations in the rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 29, pp 187-197

Trevethan, M., Martinelli, A., Oliveria, M. Ianniruberto, M. and Gualtieri, C. (2015). Fluid dynamics, sediment transport and mixing about the confluence of Negro and Solimões rivers, Manaus, Brazil. In *36th IAHR World Congress*, *June 28-July 3, 2015, The Hague, the Netherlands*, 12 pages

The Amazon dissolved silica budget: a homogeneous response of a heterogeneous geomorphological setting

Moquet J-S[1], J. Viers[2], A. Crave[3], J.Gaillardet[4], N. Filizola[5], P.Seyler[6], F.Sondag[7], J.-L. Guyot[8]

[1]Universidade de Brasilia – Brasilia - Brazil / IRD-GET-Université de Toulouse III-OMP – Toulouse - France – jean-sebastien.moquet@ird.fr
[2]GET – OMP- University of Toulouse III – Toulouse - France
[3]Geosciences Rennes- CNRS/Université Rennes 1 – Rennes - France
[4]IPGP, Université Paris VII – Paris - France
[5]Lab. De Géografia, UFAM – Manaus - Brazil
[6]IRD Guyane – GET – OMP – Cayenne - France
[7]IRD Brazil – GET – OMP – Brasilia - Brazil
[8]IRD Peru – GET – OMP – Lima - Peru

ABSTRACT

Silicate weathering budgets of continental basins and identification of the main factors that control them are major issues in geochemistry. In particular, the influence of geomorphological setting on the global weathering budget remains unclear. Dissolved silica (Si) concentration in a river can be used as an index of silicate weathering regime. Given its highly variable environments, the Amazon River is well-adapted for identifying the role that geomorphological pattern plays in silicate weathering budgets in a tropical context. We explore the variation in more than 3000 monthly Si concentration and discharge from 34 hydrological stations in the Amazon basin acquired over 1-8 years. Si concentrations vary according to geographical context but remain relatively constant throughout the year. This nearly "chemostatic behavior" of silica in the river system suggests the existence of hydrological buffering mechanisms and/or rapid thermo-dynamical equilibrium between water and minerals in soils and/or in the river. Nevertheless, the low knowledge of the Amazon environment doesn't allow identifying the main process which explains this pattern. Amazon Si flux is mainly controlled by spatial and seasonal rainfall variability. Following this pattern, sedimentary areas (Andean foreland and floodplain) and shields, are actually active zones of silicate weathering. Further climate changes could have significant consequences in dissolved Si exportation to the oceans nevertheless.

Geoquímica Ambiental

(Atmosfera, Solo e Biogeoquímica)

Avaliação da mobilidade e disponibilidade de alumínio no sedimento superficial da Represa de Juturnaíba, RJ.

Aline Mansur ALMEIDA [1], Daniel Vidal PEREZ [2], Renato Gomes BARCELLOS [3] , Julio Cesar WASSERMAN [1]

1.Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.(aline.geoq@gmail.com. julio.wasserman@gamil.com)

2 EMPRAPA Solos, Rio de Janeiro – RJ (daniel.perez@gmail.com)

3 IFFluminense, Quissamã – RJ (rgsbarcellos@gmail.com)

Resumo

Durante cerca de 50 anos resíduos gerados por duas Estações de Tratamento de Água (ETA) foram sistematicamente descartados nas margens da Represa de Juturnaíba. Esses resíduos, ricos em compostos de alumínio, em contato direto com água podem ter sido espalhados ao longo do manancial. O objetivo geral desse estudo foi delimitar as áreas de influência atingidas pelo passivo ambiental, através do estudo da mobilidade e disponibilidade de alumínio no sedimento. Sedimentos superficiais foram coletados em 25 diferentes pontos do reservatório. A extração pseudo-total de metais foi realizada segundo método EPA 3051 a. Também foi realizada extração sequencial de metais, segundo o método BCR e o controle de qualidade da extração foi acompanhado utilizando material certificado (BCR 701). Os teores de metais foram determinados por ICP-OES. Os resultados obtidos mostraram que apenas os sedimentos localizados próximo as áreas de descarte do resíduo apresentaram elevadas concentrações de Al (67,3 gKg^{-1} e 70,3 gKg^{-1}). Da mesma forma, os maiores valores de Al na fração móvel foram observados nas regiões próximas ao resíduo. Os resultados indicam que as pilhas de rejeito de ETA localizadas nas margens da represa podem contribuir com a dispersão do Al presente na fração móvel para manancial. Observa-se contudo que as elevadas concentrações de Al nas frações móveis não avançam para o interior da represa, indicando portanto que o rejeito não causou uma contaminação generalizada no sistema.

Palavras-chave: extração sequencial, BCR, sedimentos, lodo de ETA

1. INTRODUÇÃO

Durante mais de 50 anos, a água da represa de Juturnaíba vem sendo captada e tratada convencionalmente para o abastecimento dos municípios da Região dos Lagos. As duas Estações de Tratamento de Água estão atualmente sob concessão das empresas Águas de Juturnaíba e PROLAGOS. Durante as etapas de tratamento da água, o floculante predominantemente utilizado por ambas concessionárias foi o sulfato de alumínio. Portanto, os resíduos gerados pelas Estações de Tratamento de Água (ETA), também conhecidos como lodo de ETA, são ricos em compostos de alumínio. De 1960 até 2009, todo o lodo de ETA gerado por ambas Estações foram sistematicamente descartados nas margens da Represa de Juturnaíba, em contato direto com a água e com o sedimento.

A ABNT NBR 10.004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. De acordo com essa norma, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água são classificados como resíduos sólidos. Quanto às características químicas, muitos trabalhos têm mostrado que as concentrações dos metais, presentes nestes resíduos, extrapolam os padrões estabelecidos nas legislações (BARROSO & CORDEIRO, 2002). Portanto, para lançar esses resíduos, nos corpos d´água, faz-se necessário realizar o tratamento prévio de forma a adequar as características desses efluentes (ACHON et al, 2013).

O objetivo geral desse estudo foi avaliar se ocorreu dispersão dos resíduos de ETA nos sedimentos da Represa de Juturnaíba, através do estudo da mobilidade e disponibilidade de alumínio no sedimento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As coletas de sedimento superficial foram realizadas em outubro de 2013 e janeiro de 2014, com auxílio de amostrador pontual de superfície tipo “vanveen”. Uma malha amostral de sedimento foi obtida através de transectos, para cada Estação de Tratamento de Água, iniciando em pontos no próprio resíduo e finalizando em pontos mais afastados.

Logo após a coleta, os sedimentos foram acondicionados em frascos de plástico previamente descontaminados, etiquetados e mantidos sob refrigeração. Em cada estação de amostragem foram medidos os valores de pH e condutividade da água e do sedimento utilizando uma sonda multi-parâmetros da marca YSI (Figura 3) e um potenciômetro/pHmetro portátil da marca HANNA.

Para determinação das concentrações pseudo-totais de metais em sedimentos foi realizado extração ácida, utilizando o método EPA 3051a com auxílio de forno micro-ondas. O fracionamento geoquímico adotado foi extração sequencial em três etapas (BCR), como preconizado pelo “Standard, MeasurementandTestingProgram” (SM&T). Para avaliação da exatidão e a precisão dos método de extração descritos acima, foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados: SRM 2709a (San Joaquin Soil) e Lake Sediment BCR – 701 (Geel, Bélgica). A determinação de metais (Al, Fe, Mn, Ni, Cr, Cu Zn.) foi realizada por um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

3. RESULTADOS

Os parâmetros estatísticos das concentrações pseudo-totais de metais nos sedimentos são mostrados na Tabela 1.

Tabela1: Parâmetros estatísticos das concentrações de metais pseu-dototais nas amostras de sedimento superficiais da Represa de Juturnaíba (n=3)

Elemento	Unidade	Valor Médio	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV %
Cu	$mgKg^{-1}$	10,09	7,47	20,50	22,93
Fe	gKg^{-1}	24,46	12,15	30,66	14,22
Mn	$mgKg^{-1}$	447,18	99,00	861,0	50,97
Zn	$mgKg^{-1}$	41,86	23,13	54,10	14,26
Cr	$mgKg^{-1}$	16,29	12,90	28,98	28,92
Ni	$mgKg^{-1}$	8,03	6,36	11,58	13,06
Al	gKg^{-1}	34,85	18,99	75,78	35,91

Considerando a amplitude entre os valores mínimo e máximo dos metais, bem como os valores de desvio padrão observa-se que o Al e o Mn foram os metais que apresentaram uma maior variabilidade de suas concentrações. Para uma melhor interpretação da dispersão do Al no sedimento da represa, os resultados serão mostrados por ETA, utilizando mapas de distribuição das concentrações. As Figuras 1 e 2 mostram a distribuição geoquímica do Al, bem como o mapa de distribuição das concentrações pseudototais desse metal.

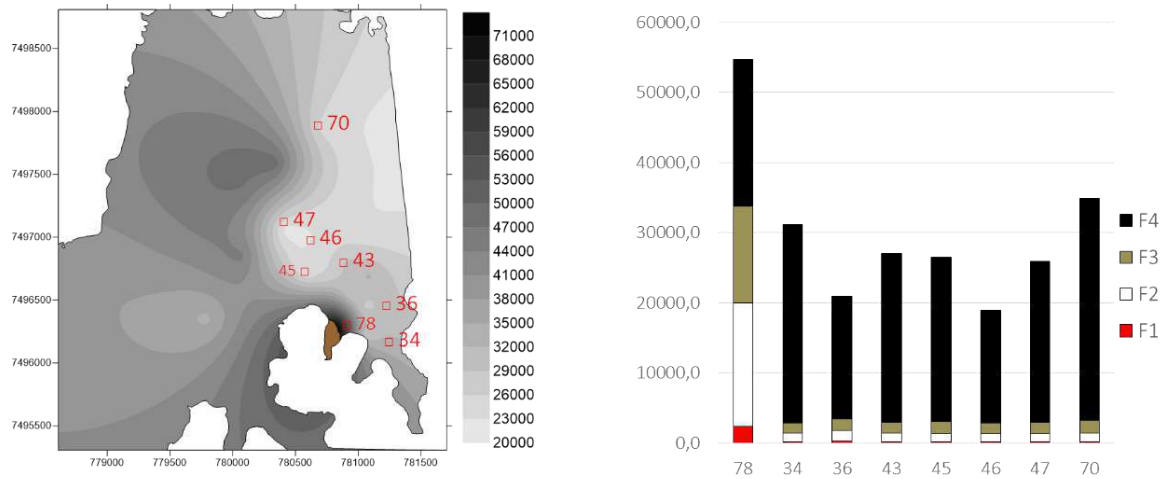


Figura 1: (1.a.) Mapa de dispersão das concentrações pseudo-totais de Al (mg Kg^{-1}) nas amostras superficiais de sedimento localizadas próximo a resíduo da ETA Águas de Juturnaíba. (**1.b.)** Distribuição de Al (mg Kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas das amostras de sedimento superficial.

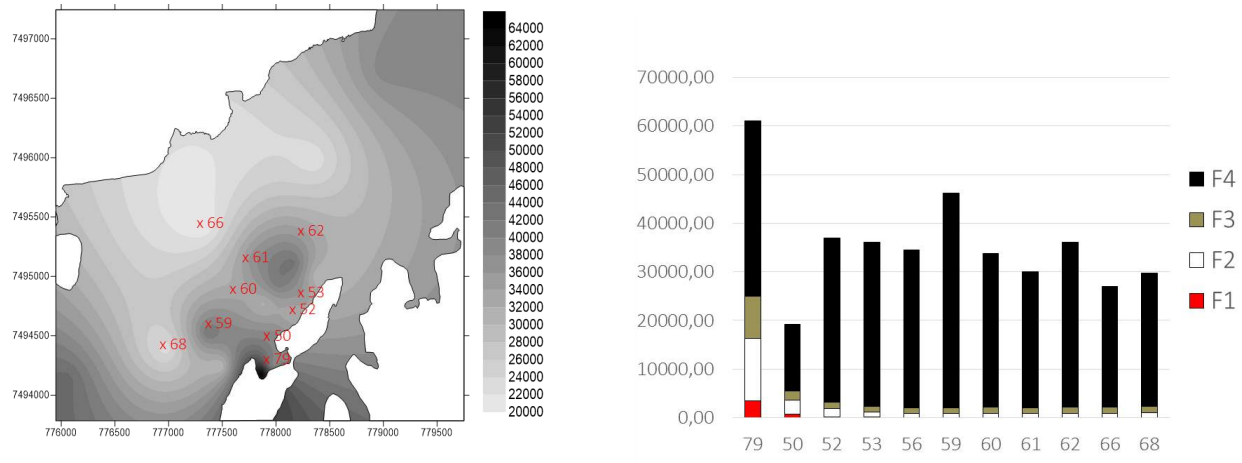


Figura 2: (2.a.) Mapa de dispersão das concentrações pseudo-totais de Al (mg Kg^{-1}) nas amostras superficiais de sedimento localizadas próximo a resíduo da ETA PRÓLAGOS. (**2.b.)** Distribuição de Al (mg Kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas das amostras de sedimento superficial localizadas próximo a resíduo da ETA PRÓLAGOS.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostram que a fase 1 (BCR), fração móvel, apresenta elevadas concentrações de alumínio nas proximidades da pilha de rejeito para ambas as Estações de Tratamento de Água. Observa-se contudo que as concentrações de Al móvel (Fase 1 – BCR) não avançam muito para dentro da represa. Portanto os sedimentos localizados próximo aos resíduos de ETA apresentaram elevados teores de Al pseudototal e Al móvel. Dessa forma, as pilhas de rejeitos possivelmente não causaram uma contaminação generalizada do sistema. Torna-se necessário, portanto, uma avaliação dos processos físico-químicos que controlam a química do Al desses sedimentos próximos ao local de descarte de rejeito.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10004. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos – Classificação. 2ª Ed. 2004.

ISHIKAWA D. N., NOALE R. Z., OHE T. H. K.ESCARMÍNIO, I. S. Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do Riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. Química. Nova. vol.32. no.7. São Paulo. 2009

ACHON, C.L., BARROSO M. M. , BORDEIRO. J.S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISSO 24512: desafio do saneamento brasileiro. Eng. Sanitária e Ambiental. Vol. 18. N. 2. 2013

RIBEIRO, A. P. et al. Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). Marine Pollution Bulletin, v. 68, n. 1-2, p. 55-63, Mar 2013

DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS COM HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POR ICP-MS

Ana M. C. M. ROLISOLA[1,2], Amauri A. MENEGÁRIO[1,2], Lucia M. S. OLIVEIRA[1], Everton T. SULATO[1], Elias H. TERAMOTO[3], Luciana POLESE[1], Lauren N. M. YABUKI[1,2], Chang H. KIANG[1,2,3]

1 – Centro de Estudos Ambientais, UNESP, Univ Estadual Paulista, Rio Claro, SP, Brasil.

2 – Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, UNESP – Univ Estadual Paulista, Rio Claro, SP, Brasil.

3 – Lebac, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP – Univ Estadual Paulista, Rio Claro, SP, Brasil.

RESUMO

Em determinações de arsênio em análise de águas naturais por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) podem ocorrer interferências de matriz super ou subestimando a concentração do elemento. Visando avaliar estes efeitos interferentes, no presente trabalho, foi realizada a determinação de arsênio em amostras de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos por ICP-MS (amostras diluídas e não diluídas) e espectrometria de fluorescência atômica acoplada a geração de hidretos voláteis. A presença de hidrocarbonetos aromáticos em amostras de águas subterrâneas decorrente de contaminação (entre 345 a 3550 µg L^{-1}) interfere significativamente (cerca de 20%) em análises usando ICP-MS, mesmo em condições de operação robusta. Por outro lado, a análise de amostras contendo baixas concentrações de BTEX (< 148 µg L^{-1}) não é afetada. Além disso, análises mais acuradas destas amostras podem ser obtidas com uma diluição de (1:7) em virtude da minimização do teor de sólidos dissolvidos nas amostras.

PALAVRA CHAVE: Arsênio**,** Interferências, ICP-MS, AFS, Água Subterrânea.

1. INTRODUÇÃO

A avaliação de concentração de arsênio em água subterrânea é de grande interesse e importância, principalmente, em áreas contaminadas por hidrocarbonetos aromáticos, para avaliação de risco ambiental. No entanto, a determinação de arsênio, mesmo por uma técnica sensível como a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), pode ser uma tarefa difícil, em virtude de possíveis interferências de matriz, devido à presença de hidrocarbonetos, que alteram o equilíbrio térmico do ICP ou o

processo de nebulização. Esse efeito resulta em concentrações de arsênio superestimadas. Por outro lado, outras interferências, como aquelas ocasionadas pelo alto teor de sólidos totais dissolvidos na amostra (efeito carga-espaço) podem resultar em concentrações de arsênio significativamente subestimadas (AGATEMOR e BEAUCHEMIN, 2011). Apesar de haver muitos estudos relacionados ao efeito carga-espaço no ICP-MS, pouco, se sabe sobre interferências causadas pela presença de material combustível no ICP, sobretudo, por águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos. Este efeito matriz é eliminado com o uso da técnica espectrometria de fluorescência atômica acoplada a geração de hidretos voláteis (HG-AFS), pois nesta abordagem o arsênio é separado da matriz através da formação de um hidreto volátil (SÁNCHEZ-RODAS, D. et al, 2010).

Este trabalho teve como principal objetivo estabelecer o grau das interferências na determinação de arsênio por ICP-MS em águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos. Para isso, amostras de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos (diluídas e não diluídas) foram analisadas usando ICP-MS e HG-AFS.

3. EXPERIMENTAL

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se reagentes de grau analítico e água ultrapura (18 MΩ cm). As determinações foram realizadas utilizando um espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente X Series II (Thermo Fisher Scientific Inc.) e um espectrômetro de fluorescência atômica (PS Analytical modelo 10.055 Millennium Excalibur). As soluções-padrão de arsênio foram preparadas a partir de um padrão certificado monoelementar (SpecSol®, Brasil), concentração 1000 µg L^{-1}, e acidificada em 2 % (v v^{-1}) de HNO_3. As determinações por ICP-MS foram conduzidas em meio HNO_3 2 % (v v^{-1}) e usando um nebulizador pneumático (*Peek* Mira Mist®, Burgener Research Inc). O equipamento foi otimizado utilizando condições de operação robusta: as vazões do gás plasma, auxiliar e de nebulização foram 13, 0,7 e 0,79 L min^{-1}, respectivamente; a potência incidente foi 1480 W e a profundidade de amostragem 150 mm. As leituras foram conduzidas no modo *peak jumping*, durante 10 ms por canal e 100 *sweeps*. Como padrão interno, foram utilizados ^{45}Sc e ^{89}Y. As amostras foram analisadas diretamente e após diluição on-line (1:7). Para as determinações por HG-AFS, as amostras e soluções-padrão foram acidificadas em 3,5 mol L^{-1} e pré-reduzidos com tioureia 0,02 mol L^{-1}. A concentração de borohidreto de sódio foi de 1 % (m v^{-1}) em 0,1 mol L^{-1} NaOH e a de ácido clorídrico foi 3,5 mol L^{-1}. As vazões de argônio, $NaBH_4$ e de HCl foram 250 mL min^{-1}, 4,5 mL min^{-1} e 9,0 mL min^{-1}, respectivamente. O tempo de leitura foi de 20 s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os limites de detecção (LD, 3σ) e quantificação (LQ, 10σ) para a determinação de As por ICP-MS foram, respectivamente, de 0,045 e 0,15 μg L^{-1}. Na determinação de As por HG-AFS o LD foi de 0,020 μg L^{-1} e o LQ de 0,050 μg L^{-1}. A Tabela 1 apresenta os resultados das análises das amostras.

Tabela 01. Concentração de arsênio e BTEX em amostras de águas subterrâneas contaminadas

Amostras	As (μg L^{-1}) ICP-MS (Amostra diluída 1:7)	As (μg L^{-1}) ICP-MS (Amostra não diluída)	As (μg L^{-1}) HG-AFS	BTEX (μg L^{-1})
205	0,69	0,66	0,92	< [a]LD
206	2,28	2,34	3,06	< [a]LD
207	2,22	2,12	2,09	2,9
208	1,06	1,04	1,23	< [a]LD
209	0,66	0,63	0,30	490
211	1,82	1,71	1,49	3550
214	10,9	10,9	15,1	11
215	3,02	2,76	1,02	86
217	2,52	1,95	2,14	371
219	2,26	1,99	1,52	148
220	1,71	1,62	1,38	345
221	0,57	0,44	0,59	10
[a]LD: limite de detecção				

Inicialmente, visando avaliar o efeito interferente devido à presença de sólidos dissolvidos nas amostras, foram comparados os resultados para amostras diluídas e não diluídas, usando um teste t pareado. Houve uma diferença significativa entre os dois conjuntos de dados (n=12, nível de confiança 95 %). Esta diferença, apesar de pequena (< 5 %), sugeriu a ocorrência mais acentuada do efeito carga-espaço (não corrigida pelos padrões internos e pelas condições de operação utilizadas) nas amostras não diluídas. Por outro lado, não se observou diferenças significativas (n=12, nível de confiança 95 %) comparando todos os resultados obtidos por ICP-MS e o HG-AFS (n=12, nível de confiança 95 %), evidenciando que as determinações de arsênio por ICP-MS não foram superestimadas pela presença de hidrocarbonetos aromáticos nas amostras. Contudo, quando as amostras foram divididas em três grupos (contendo concentração de BTEX entre 345-3550 μg L^{-1}, entre 10-148 μg L^{-1} e < 2,9 μg L^{-1}) para as amostras com concentração mais alta de BTEX (entre 346 a 3550 μg L^{-1}) foi observada diferença significativa (n=4, nível de confiança 95 %). Uma análise de correlação para este conjunto de dados mostrou que a concentração de arsênio determinada por ICP-MS é superestimada em 21 % (R^2 = 0,94).

Concluí-se que a presença de hidrocarbonetos aromáticos em amostras de águas subterrâneas (decorrente de contaminação - entre 345 a 3550 µg L^{-1}) interfere significativamente (cerca de 20%) em análises usando ICP-MS, mesmo em condições de operação robusta. Por outro lado, a análise de amostras contendo baixas concentrações de BTEX (< 148 µg L^{-1}) não é afetada. Além disso, análises mais acuradas destas amostras podem ser obtidas com uma diluição de (1:7) em virtude da minimização do teor de sólidos dissolvidos nas amostras.

4. AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES e FAPESP.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGATEMOR, C., BEAUCHEMIN, D. **Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. Analytica Chimica Acta, v. 706, p. 66-83, Nov. 2011.

SÁNCHEZ-RODAS, D. et al**. Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 25, p. 933-946, Apr. 2010.

Distribuição espaço-temporal do fósforo em sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, RJ-Brasil

Priscilla Silva de JESUS[1], Christiane Monte[1]; Iure Velhinho[1]; Alexandre Rafael Freitas[1]; Ana Paula de Castro Rodrigues[1]; Edison Dausaker Bidone[1]; Wilson Machado[1]

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. priscillasilva@id.uff.br, christiane.monte@yahoo.com.br, iure.velhinho@gmail.com, freitas.ar23@gmail.com, tantufaz17@gmail.com, ebidone@yahoo.com.br, wmachado@geoq.uff.br

Resumo: O uso adequado dos recursos hídricos costeiros requer o desenvolvimento de políticas de monitoramento da qualidade ambiental consistentes com os processos físicos e biogeoquímicos que determinam a disponibilidade de contaminantes para transporte e incorporação biológica. Neste sentido, possíveis relações com as condições físico-químicas com a composição sedimentar, como fósforo total e fósforo inorgânico foram avaliadas. Sedimentos na região do Saco do Engenho e da foz do Canal do rio São Francisco foram usados para tais análises. Os resultados de fósforo total, fósforo inorgânico e orgânico obtidos para os dois pontos foram comparados.

Abstract: Proper use of coastal water resources requires the development of environmental quality monitoring policies consistent with the physical and biogeochemical processes that determine the availability of contaminants and biological embedding. In this sense, possible relationship with physicochemical conditions with sedimentary composition, as total phosphorus and inorganic phosphorus were evaluated. Sediments in the region Saco do Engenho and the mouth of the channel of the river São Francisco were used for such analyses. The results of total phosphorus, inorganic phosphorus and organic obtained for the two points were compared.

Palavras-chave: contaminação, nutrientes, fósforo total, fósforo inorgânico, fósforo orgânico.

1.Introdução

A baía de Sepetiba está situada entre os pólos industriais do Rio de Janeiro e São Paulo. O local é de extrema importância para o desenvolvimento do Brasil e hoje é considerado um dos maiores canteiros de obras do país e a tendência é o aumento da exploração portuária (GONÇALVES, 2010), o que gera impactos ao meio ambiente. Um dos meios de obtenção do diagnóstico ambiental é o monitoramento constante de nutrientes ou bioestimulantes, como fósforo, que é dos componentes fundamentais para as algas. As principais fontes poluidoras que introduzem fósforo nos sistemas hídricos são constituídas por esgotos domésticos que possuem detergentes e dejetos humanos.

Os sedimentos possuem uma participação ativa nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes atuando na remobilização, retenção e na biodisponibilidade dos mesmos, nos processos de oxidação da matéria orgânica e nos processos de adsorção. Portanto são usados na avaliação dos ecossistemas aquáticos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a

dinâmica do fósforo sedimentar nas estações seca e chuvosa em duas áreas da Baía de Sepetiba, RJ.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostragem

As quatro campanhas de coleta de sedimentos superficiais foram realizadas entre 2011 e 2012, nas estações seca e chuvosa, na região do Saco do Engenho e da foz do Canal do rio São Francisco, ambos na Baía de Sepetiba-RJ (Figura 1). As amostras de sedimento superficial foram obtidas com auxílio de amostrador do tipo van Veen, sendo armazenadas em sacos plásticos e em potes de vidro, foram congeladas até a análise.

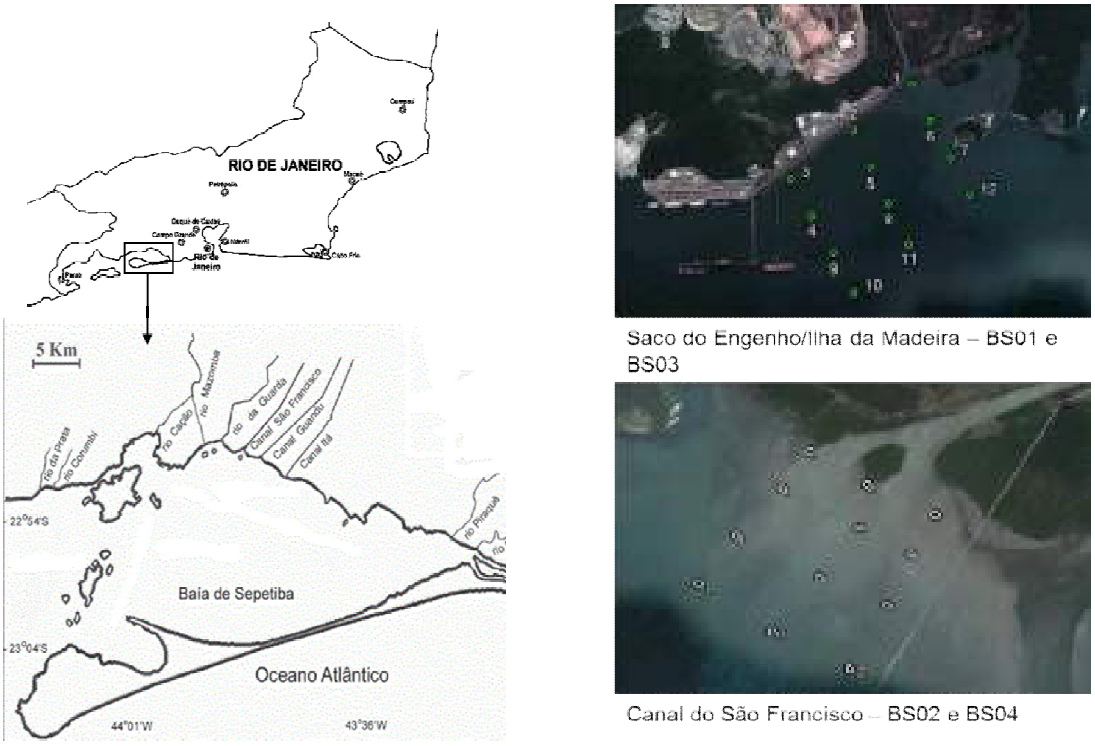


Figura 1. Localização dos pontos de coleta dos sedimentos superficiais.

2.2. Determinação de Fósforo

Foram determinadas as concentrações de fósforo total e inorgânico, utilizando o método de ataque ácido por HCl1M, com posterior leitura dos extratos em espectrofotômetro UV-1601, SHIMADZU, baseado nas recomendações de Aspila *et al*. (1976). O fósforo orgânico foi obtido pela diferença entre os valores obtidos para fósforo total e inorgânico.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos são de duas regiões distintas, nas estações seca e chuvosa. Uma corresponde a região do Saco do Engenho (Figura 2) e a outra corresponde a região da foz do Canal do rio São Francisco (Figura 3), sendo que em cada região foram coletadas 12 amostras de pontos diferentes.

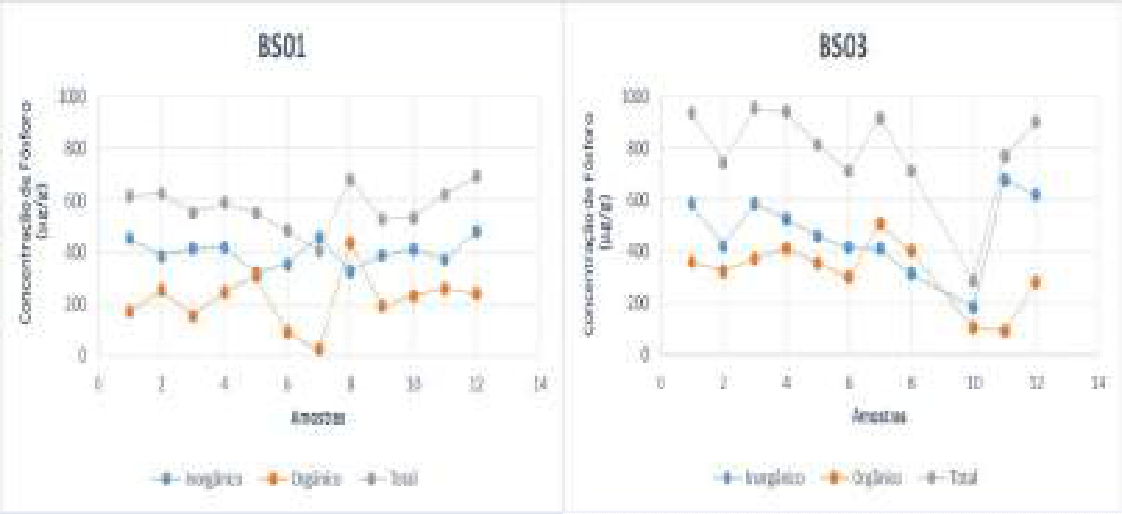


Figura 2. Concentrações de fósforo total, inorgânico e orgânico sedimentar em sedimentos superficiais na região do Saco do Engenho no verão (BS01) e no inverno (BS03).

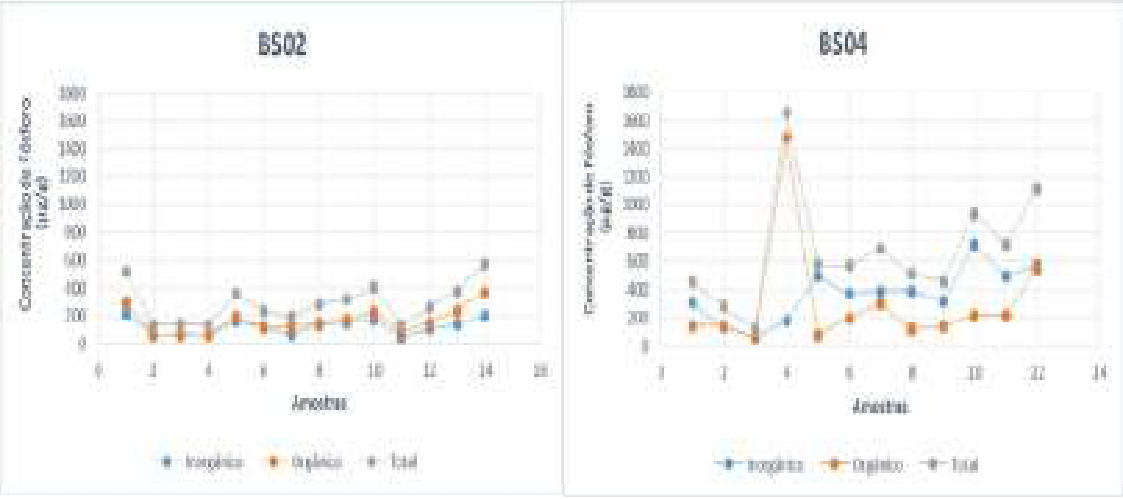


Figura 3. Concentrações de fósforo total, inorgânico e orgânico sedimentar em sedimentos superficiais na região do Canal do rio São Francisco no verão (BS02) e no inverno (BS04).

A partir da figura 2, observa-se que concentrações maiores de fósforo são encontradas no período de inverno e que as concentrações de fósforo inorgânico são

maiores que as concentrações de fósforo orgânico em ambos os períodos na maioria dos pontos. Os pontos 7, 10 e 11 são os que apresentam maior mudança de concentração de um período para o outro.

A partir da figura 3, observa-se que concentrações maiores de fósforo são encontradas no período de inverno e que as concentrações de fósforo inorgânico são maiores que as concentrações de fósforo orgânico no período de inverno e no período de verão as concentrações de fósforo inorgânico e orgânico são próximas. O ponto 4 é o que apresenta maior mudança de concentração de um período para o outro.

Dezembro e janeiro são os meses mais chuvosos, com 27 a 34% da pluviosidade anual, e em geral, julho é o mês mais seco, quando as chuvas não ultrapassam 4% do total anual (LACERDA et al., 2007), assim nos períodos chuvosos as concentrações de fósforo total foram menores devido ao aumento da coluna d'água, ou seja, processos de diluição. Já na estação de seca as concentrações foram maiores em função das baixas profundidades.

4. Conclusões

As concentrações de fósforo em sedimentos superficiais modificam de acordo com o período chuvoso ou seco e os resultados sugerem que as menores concentrações encontradas durante o verão sugerem um processo de diluição. A maioria dos pontos de coleta apresentou aumento do fósforo orgânico durante o inverno, bem como o aumento do fósforo total. Estudos posteriores incluindo a avaliação da dinâmica do fósforo em águas seriam importantes para a compreensão dos processos de produção e decomposição da matéria orgânica nestes ambientes.

5. Referências

ASPILA, K.I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A.S.Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. Analyst, v. 101, p. 187-197, 1976.

GONÇALVES, G. Baía de Sepetiba atrai R$38 bilhões em investimentos. O Estado de São Paulo. 11 jul. 2010.

LACERDA, L. D.; PARAQUETTI, H. H. M.; MOLISANI, M. M.; BERNARDES, M. S. Transporte de materiais na interface continente-mar na Baía de Sepetiba, Rio de 114 Janeiro. In: Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar, 12, 2007. Florianópolis. Anais... Florianópolis. 2007.

Geoquímica Multiuso no Estado de Roraima

Aurélio F. de FREITAS[1], José L. MARMOS[2]

1CPRM – Serviço Geológico do Brasil. aurelio.figueiredo@cprm.gov.br

2CPRM – Serviço Geológico do Brasil. jose.marmos@cprm.gov.br

Resumo – Esse levantamento geoquímico constou de amostragem de solos, águas superficiais e sedimentos de corrente em todo Estado de Roraima, à exceção das terras indígenas de acesso restrito. Amostras de solos e sedimentos de corrente foram analisadas para 52 elementos e as de água para 27 cátions e 7 ânions. Os resultados analíticos foram tratados estatisticamente afim de gerar, posteriormente, os mapas com curvas de tendência de cada elemento analisado. Como produto final do trabalho, foi gerado um atlas com os mapas da distribuição dos elementos analisados, separados por material amostrado, com texto explicativo e conclusões (no prelo).

PALAVRAS CHAVE: LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO, RORAIMA, GEOQUÍMICA AMBIENTAL

No levantamento geoquímico regional ora apresentado, as amostras de águas superficiais e de sedimentos são coletadas, no mesmo ponto, em bacias de drenagem com área de captação entre 100 e 300 km^2 e as de solos são coletadas no centro de cada folha 1:50.000. Tanto sedimentos como solos são analisados por ICP-MS para 52 elementos após digestão por água-régia, sendo a fração analisada aquela menor que 80 mesh; já nas águas são determinadas as concentrações de 27 cátions, por ICP-AES, e de 7 ânions, por cromatografia. Os trabalhos de campo no Estado de Roraima **(Figura 01**) se iniciaram em meados de 2009 e foram concluídos no final do ano de 2012, tendo sido coletadas 429 amostras de sedimento de corrente, 427 de água superficial e 160 de solos **(Figuras 02 e 03**). Teve-se sempre o cuidado de coletar todas as amostras de uma mesma bacia num único período hidrológico evitando-se, assim, a introdução do fator sazonalidade quando da elaboração dos mapas geoquímicos de cada meio amostral.



Figura 01 – Localização do Estado de Roraima no território brasileiro

Esse trabalho tem grande importância no momento, por ser pioneiro. As restrições impostas pela falta de acesso a muitos locais, baixo conhecimento geológico local e baixa densidade de amostragem geoquímica não impedem que os resultados obtidos sirvam como parâmetros para futuras avaliações semelhantes. A crescente ocupação humana no Estado, embora lenta, deve produzir nos próximos anos algumas modificações no ambiente geoquímico natural e isso será melhor percebido e avaliado a partir dos resultados ora apresentados.

Como destaque nesse trabalho surge a região centro sul do Estado, proximidades da cidade de Rorainópolis, onde são definidos corpos de rochas granitoides da Suíte Igarapé Azul, Suíte Intrusiva Mapuera, da Suíte Intrusiva Água Branca e também gnaisses, migmatitos e meta-granitoides da Suíte Martins Pereira, todos de idades mesoproterozoica. Os elementos Ce, Fe, Th, Sr e Sn apresentam teores anômalos, diante do universo amostral, tanto em solos como em sedimentos de corrente, nas unidades Suítes Martins Pereira e Água Branca. À exceção do Sr, os demais elementos citados mostram valores superiores à média crustal (*clarke*). Também são importantes nestas duas unidades o Ga, Hf e Zr. Alguns corpos da Suíte Intrusiva Água Branca mostram teores elevados de Nb e Se em solos e sedimentos, tendo o Nb alguns valores anômalos e o Se sempre valores acima da média crustal. Menos importante nesta Suíte tem-se o Te, que apresenta valores sempre acima da média crustal em sedimentos e solos; e Cr, La, Pd, Mo, Mn e Ti só em sedimentos, estando o Pd sempre acima da média crustal. Já na Suíte Martins Pereira foram verificados teores anômalos de U, Cr, Cs, Cu, Ni, Mo, Mn, La, Rb e Sc em solos e sedimentos. Menos significativos nesta unidade tem-se V, Zn, In e Te em solos e Y, Ge, Se e Pd em sedimentos, com apenas o Y apresentando teores anômalos. Os elementos U, Cr, Cs, Mo, La e Pd apresentam alguns valores maiores que a média crustal em solos e sedimento e Cu e Sc só em solos. Portanto, a região de Rorainópolis, como uma das poucas áreas livres para pesquisa mineral e com ambiente geológico favorável a concentrações de interesse econômico, merece uma prospecção geoquímica mais acurada. Neste trabalho, não obstante a baixa densidade amostral, chamaram atenção os teores altos de Ce, Ga, U e Th sobre corpos granitoides e de Ni e Cr sobre corpos básicos ou frações básicas dos migmatitos da Suíte Martins Pereira, o que os habilita como alvos promissores.

Valores de alguns elementos que ficaram acima do VR (Valor de Referência - CONAMA 454/2012) em sedimentos, do VP e VI (Valor de Prevenção e Valor de Intervenção - CONAMA 420/2009) em solos e do VMP (Valor Máximo Permitido - CONAMA 357/2005) em águas, não representam ação antrópica, até pela baixa densidade demográfica do Estado, mas tão somente uma resposta geogênica.

No aspecto sanitário o fato mais marcante diz respeito a um igarapé na periferia da capital, cujas águas revelaram as mais altas concentrações de cloreto, sulfato, sódio e condutividade elétrica de todo o universo amostral. Este igarapé drena a estação de tratamento de esgotos de Boa Vista, o que indica que o tratamento dos resíduos orgânicos ali realizados não tem sido eficiente.

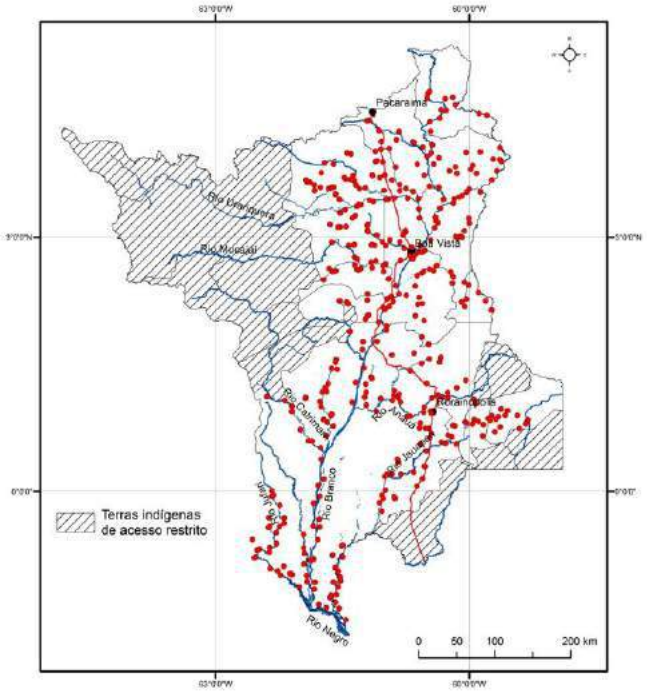


Figura 02 – Localização das amostras de água superficial e sedimento de corrente

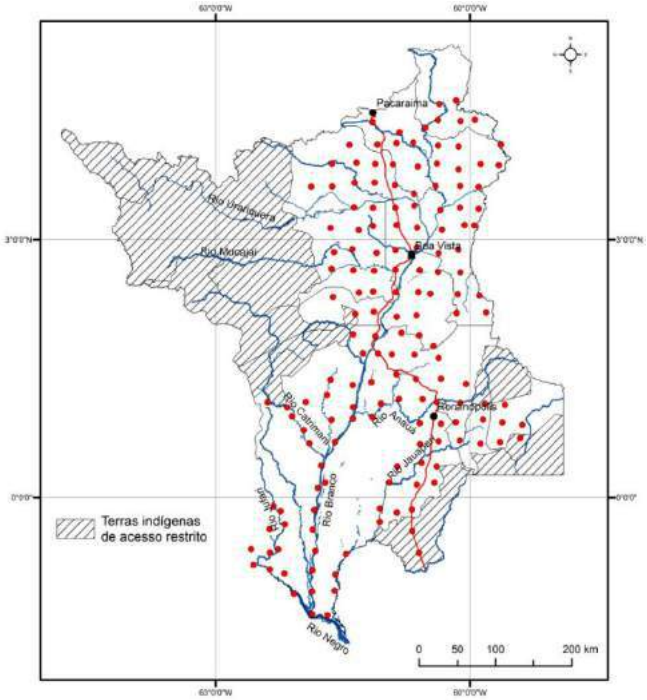


Figura 03 – Localização das amostras de solo

Referências Bibliográficas

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília: MMA, 2005. 23p.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Brasília: MMA, 2009. 16p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria MS 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2011.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Brasília: MMA, 2012. 17p.

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Projeto Rochas Ornamentais de Roraima:** Informe de Recursos Minerais. Manaus: CPRM, 2009. 87 p. (Série Rochas e Minerais Industriais, 04). Contém 1 Mapa Geológico do Estado de Roraima com distribuição das rochas ornamentais.

Investigação de coloides fluviais por microscopia de força atômica

Bruno C. MORTATTI[1], Jacinta ENZWEILER[1*]

[1]Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Rua João Pandiá Calógeras, número 51, CEP 13083-870. Campinas, São Paulo, Brasil. [1]brunomortatti@ige.unicamp.br [1*]jacinta@ige.unicamp.br

Resumo

A microscopia de força atômica (AFM) foi empregada para investigar o material coloidal em amostras de água filtrada (<0,22 µm) dos rios Atibaia e Jaguari (SP). Os três pontos estudados apresentaram partículas com tamanhos de até algumas dezenas de nanômetros e agregados, especialmente na amostra coletada no ponto mais antropizado, no rio Atibaia. Esta amostra também apresentou material coloidal morfologicamente distinto em relação às demais amostras. Em todas as amostras, havia também um filme de espessura subnanométrica depositado na superfície do substrato. Os resultados de AFM são suportados pelos valores de condutividade elétrica e turbidez mensurados na água. Os dados obtidos sugerem a presença de coloides de natureza diversificada nas águas fluviais estudadas, possivelmente correlacionáveis com aportes antrópicos.

Palavras-chave: Água fluvial, Coloides, AFM, rio Atibaia, rio Jaguari.

Abstract

Atomic force microscopy (AFM) was used to investigate the colloidal material in filtered (<0.22 µm) water samples of rivers Atibaia and Jaguari (SP). The three studied locations presented particles with sizes of up to a few tens of nanometers and aggregates. These were observed in the more anthropogenically impacted sample of river Atibaia. The morphology of the particles of this sample also differed from that of the other samples. Underneath the particles was a film with subnanometric thickness. The AFM results are supported by the electrical conductivity and turbidity values of the water. The data suggest the presence of colloids of distinct nature in the studied river waters, possibly correlated with anthropogenic inputs.

Keywords: River water, Colloids, AFM, Atibaia river, Jaguari river.

1. Introdução

As águas naturais contêm íons dissolvidos e constituintes suspensos. Estes incluem os coloides que apresentam pelo menos uma de suas dimensões no intervalo entre 1 nm e 1 µm (Lead; Wilkinson, 2006). Exemplos de coloides são materiais de origem orgânica e/ou mineral como macromoléculas de ácidos húmicos e fúlvicos, oxihidróxidos de Fe, Al e Mn e fases silicatadas, como os argilominerais (Gaillardet et al., 2014) e suas associações.

Os coloides apresentam grupos funcionais superficiais reativos que podem adsorver elementos-traço dissolvidos e produzir um fracionamento destes entre as fases dispersa e dissolvida. Por exemplo, Campos (2014) obteve padrões normalizados de elementos terras raras (ETR) em águas fluviais enriquecidos em ETR leves em relação aos ETR pesados. Este resultado, oposto ao reportado para grandes rios mundiais (Goldstein; Jacobsen, 1988, Gaillardet et al., 2014), foi atribuído por Campos (2014) à presença de coloides terrígenos nas amostras de água filtradas (<0,22 µm) do rio Atibaia (SP). Este tipo de associação já foi

confirmada indiretamente em estudos que empregaram a ultrafiltração das amostras e analisaram a proporção de terras raras entre os diversos filtrados (Deberdt et al., 2002).

A caracterização dos constituintes coloidais propriamente ditos requer técnicas de alta resolução espacial (~ 1 nm). Dentre elas encontra-se a microscopia de força atômica (AFM), que permite obter imagens de partículas suportadas num substrato de mica recém clivada. Plaschke et al. (2002) utilizaram a AFM para investigar a estrutura de coloides em águas subterrâneas. Lead et al. (2005), Lapworth et al. (2013), Baalousha e Lead (2013), propuseram o uso da AFM para caracterizar o tamanho e a morfologia de coloides aquáticos.

Neste trabalho empregamos a AFM com o objetivo de investigar a presença de coloides em águas de rio representativas do estudo de Campos (2014) e que apresentam diferentes níveis de antropização.

2. Materiais e Métodos

2.1 Amostragem

Duas amostras do rio Atibaia e uma do rio Jaguari (SP) foram coletadas de acordo com as recomendações do manual de campo do Serviço Geológico dos Estados Unidos (*USGS*, 2006). Os parâmetros físico-químicos associados à qualidade de águas (temperatura, pH, condutividade elétrica e turbidez) foram medidos *in loco* com um analisador multiparâmetros portátil (*U-50,* Horiba). Destes, os dados mais relevantes para o presente trabalho se encontram na Tabela 1. As amostras de água foram acondicionadas conforme Campos (2014).

Tabela 1. Localização dos pontos de coleta de águas fluviais e dados de condutividade elétrica (CE) e turbidez.

Rio	Ponto	Data	Latitude	Longitude	CE ($mS \cdot cm^{-1}$)	Turbidez (NTU)
Atibaia	At2	02/06/15	22°55’41,8’’ S	46°54’16,6’’ O	0,103	25,2
Atibaia	At19	02/06/15	22°44’44,5’’ S	47°09’34,3’’ O	0,268	48,6
Jaguari	Jg11	02/06/15	22°46’33,2’’ S	46°54’01,7’’ O	0,113	18,8

2.2 Preparação das amostras

Em laboratório, as amostras foram filtradas em sistema de filtração *Sterifil*® com membrana (0,22 µm) de ésteres de celulose mistos (*Millipore*®) com auxílio de uma bomba de vácuo. As alíquotas filtradas foram armazenadas em tubos de centrífuga (polipropileno) esterilizados de 15 mL. Para as análises por AFM, uma gota (~ 10 µL) de cada amostra foi depositada num substrato de mica (*Pelco*®) recém clivada, fixada ao porta-amostra com cola

adesiva, acondicionadas em placas de Petri com tampa. A preparação das amostras para AFM foi realizada em câmara de fluxo laminar vertical (*AirClean® AC600*).

2.3 Análises via AFM e tratamento dos dados

As análises de AFM foram realizadas no modo contato intermitente (*Tapping Mode™*), com ponteira de silício do tipo *Non-Contact High Resonance* (*NanoWorld®*) em equipamento *NanoScope® IIIa* (*Veeco Instruments*) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano, CNPEM, Campinas, SP). As condições experimentais incluíram frequência de ressonância e constante de força fixas em 320 kHz e 42 $N \cdot m^{-1}$, respectivamente, e controle de temperatura (~ 20 °C) e umidade relativa (≤10%). As imagens adquiridas foram processadas com o software *Gwyddion* (versão 2.41).

3. Resultados e Discussão

Os dados de condutividade elétrica e de turbidez das águas fluviais coletadas no rio Atibaia (Tabela 1) no ponto At19 (proximidades do município de Paulínia-SP) são aproximadamente duas vezes os registrados no ponto At2, situado a montante, no município de Valinhos (SP). Isto confirma a maior antropização do rio na área de Paulínia. A amostra coletada no rio Jaguari apresentou características semelhantes às do At2 do rio Atibaia. Os valores de pH nos três pontos foram próximos entre si (7,3±0,1).

A Figura 1 apresenta as principais imagens obtidas com o uso da AFM, na seguinte ordem: A - substrato de mica sem depósito de amostra, B - mica com água ultrapura, C - amostra Jg11, D - amostra At2 e E - amostra At19. A escala interna serve de referência para inferir o diâmetro das partículas nas imagens, enquanto a barra lateral de cores (à direita) indica a topografia do material depositado. As imagens das três amostras indicam a presença de partículas de diferentes tamanhos sobrepostas a um filme de espessura nanométrica, mais evidente nas amostras Jg11 e At2 (C e D). A amostra At19 (E) apresentou filme menos espesso, mas em contrapartida maior quantidade de agregados. O tamanho médio dos coloides (~ 20 nm) nas áreas observadas foi semelhante nas três amostras. Os resultados da AFM indicam que o material coloidal das três amostras apresenta diferenças morfológicas possivelmente correlacionáveis com aportes antrópicos. A confirmação desta hipótese requer o estudo da composição do material coloidal.

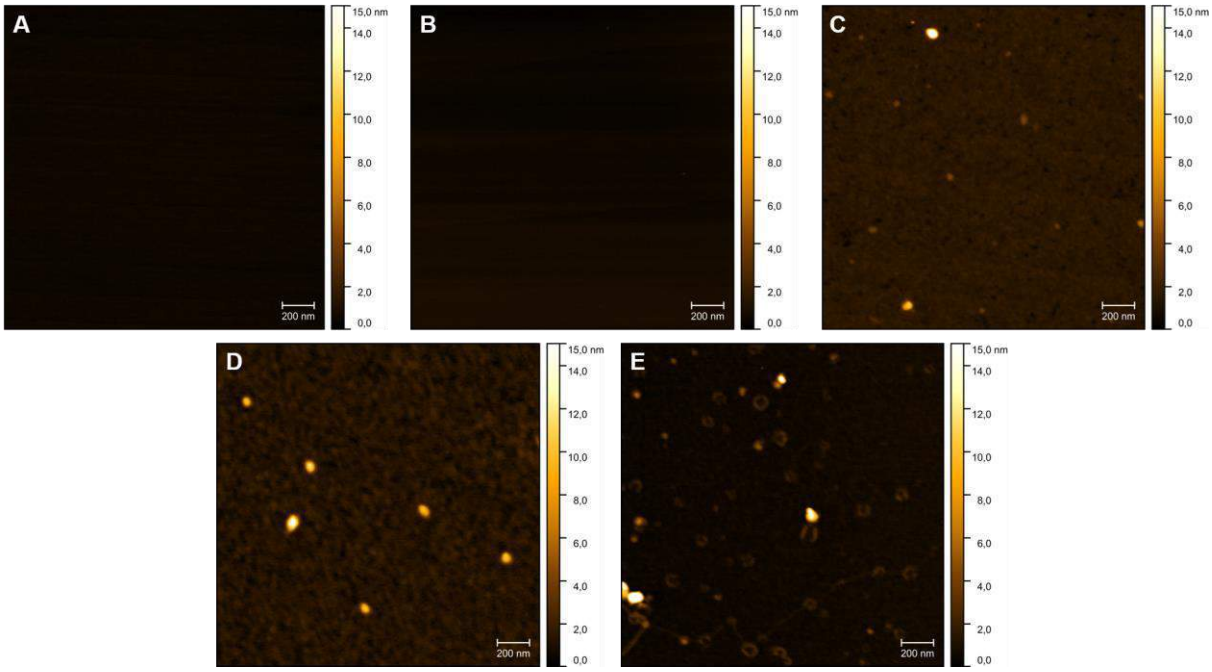


Figura 1 - Mosaico das imagens obtidas pela AFM. A) Mica controle, B) Mica com água ultrapura, C) Ponto Jg11, D) Ponto At2 e E) Ponto At19.

Agradecimentos

Ao Dr. Carlos Alberto Rodrigues Costa do LNNano (CNPEM) pela ajuda na operação do AFM e no tratamento dos dados da Proposta de Pesquisa AFM 19119.

Referências

BAALOUSHA, M.; LEAD, J. R. Characterization of natural and manufactured nanoparticles by atomic force microscopy: Effect of analysis mode, environment and sample preparation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 419, p. 238-247, 2013.

CAMPOS, F. F. de. Anomalias antrópicas de gadolínio e distribuição dos elementos terras raras nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas (SP). 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2014.

DEBERDT, S.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 173(2), p. 147-160, 2002.

GAILLARDET, J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. Trace Elements in River Waters. In: DRIVER, J. I. (Org.). Treatise on Geochemistry: Surface and Groundwater Weathering and Soils. Second Edition. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 2014. p. 195-235.

GOLDSTEIN, S. J.; JACOBSEN, S. B. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 89, p. 35-47, 1988.

LAPWORTH, D. J.; STOLPE, B.; WILLIAMS, P. J.; GOODDY, D. C.; LEAD, J. R. Characterization of Suboxic Groundwater Colloids Using a Multi-method Approach. *Environmental Science & Technology*, v. 47 (6), p. 2554-2561, 2013.

LEAD, J. R.; MUIRHEAD, D.; GIBSON, C. T. Characterization of Freshwater Natural Aquatic Colloids by Atomic Force Microscopy (AFM). *Environmental Science & Technology*, v. 39(18), p. 6930-6936, 2005.

LEAD, J. R.; WILKINSON, K. J. Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends. *Environmental Chemistry*, v. 3, p. 159-171.

PLASCHKE, M.; ROMER, J.; KIM, J. I. Characterization of Gorleben Groundwater Colloids by Atomic Force Microscopy. *Environmental Science & Technology*, v. 36(21), p. 4483-4488, 2002.

U.S. Geological Survey. National field manual for the collection of water-quality data: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, 2006. Disponível em: <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A>. Acesso em: 11 de jun. 2014.

Remediação de drenagem ácida de mina com barreira reativa permeável contendo ferro metálico em escala de laboratório

Camila Sayuri Vasconcelos SHIBATA[1], Aline Renee COSCIONE[2], Ricardo Perobelli BORBA[3]
[1]: Graduanda em geologia, UNICAMP, camilasvs@gmail.com
[2]: Pesquisadora, Dra. Instituto Agronômico de Campinas, aline@iac.sp.gov.br
[3]: Professor Dr UNICAMP/DGRN, borba@ige.unicamp.br

Resumo: Visando a remediação de drenagens ácidas de mina, a barreira reativa permeável é uma tecnologia desenvolvida recentemente, sendo empregada com sucesso na remoção de contaminantes presentes em águas. Para a implantação deste tipo de remediação, o ferro metálico tem se mostrado eficiente na remoção de uma grande variedade de contaminantes tais como os metais pesados. Neste trabalho, foi feita uma simulação da barreira reativa permeável por meio de experimentos de percolação de drenagem ácida de mina de carvão do estado do Paraná (DAM) em uma coluna preenchida de ferro valência zero. Na DAM foram adicionados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A sequência de sorção encontrada para os metais pesados na solução foi Cr ≈ Cu ≈ Pb > Zn > Ni > Cd e o pH da mesma aumentou expressivamente devido à oxidação do ferro metálico.

Palavras chave: drenagem ácida de mina, barreira reativa permeável, ferro valência zero, adsorção.

Abstract: For remediation of acid mine drainage, the permeable reactive barrier is a newly developed technology, being successfully employed in the removal of contaminants in water. To implement this kind of remediation, the metallic iron has been shown effective in removing a variety of contaminants such as heavy metals. In this work, a simulation of the permeable reactive barrier was made by percolation experiments. An acrylic column filled with zero-valent iron, it was percolated one solution made from a mixture of heavy metals and acid drainage from coal mine in the state of Paraná. The sequence found for sorption of heavy metals in the solution was Cr ≈ Cu ≈ Pb > Zn> Ni > Cd and the pH of the solution increased significantly due to oxidation of metallic iron.

Key words: acid mine drainage, permeable reactive barrier, zero valent iron, adsorption.

1.Introdução: A drenagem ácida de mina (DAM) é um grave problema oriundo das atividades de mineração, tanto de metais quanto de carvão, por causar a degradação da qualidade de águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos. A DAM é gerada especialmente pela oxidação de sulfetos e tem alta capacidade de lixiviação de elementos presentes no minério e nas rochas circundantes à área minerada (CAMPANER, 2009). Estas drenagens são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de metaloides. A fim de combater os efeitos deste passivo ambiental, os testes de confecção para uma barreira reativa utilizando ferro metálico são de grande interesse para a indústria, pois tal adsorvente é obtido a partir de rejeitos da indústria metalúrgica que não seriam reutilizados. Este trabalho teve por objetivo simular em escala de laboratório a remediação

de uma DAM, acrescida de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, por meio de barreira reativa permeável contendo ferro metálico.

2.Materiais e Métodos: Foi montada uma coluna de acrílico de 28 cm de comprimento por 4 cm de diâmetro (demais características na Tabela 1), possuindo um ponto de amostragem lateral (porta B) e outro inferior (Porta D). O fluxo da solução foi descendente com velocidade de 1 mL/min. As bordas da coluna foram revestidas com areia e biotextil e o interior da mesma foi preenchido pela mistura de areia e ferro metálico. A areia foi colocada a fim de aumentar a permeabilidade do meio e para que o fluxo fosse uniforme por toda a seção colunar. A proporção de Fe^0 e areia foi de 1:3 sendo percolados 20 litros de solução de drenagem ácida de mina acrescida de metais.

Tabela 1 - Características da coluna.

Coluna	Peso vazia (g)	Peso cheia (g)	Areia das bordas (g)	Areia + Fe^0 (g)	Peso Col + água (g)	Volume de poros (ml)
1	670	1200	60	470	1390	190

A DAM utilizada neste experimento foi coletada na mina de carvão na cidade de Figueira, no estado do Paraná. A cada 10 litros de DAM, adicionou-se 250 ml de solução polimetálica confeccionada em laboratório na concentração de 10 mmol. A solução foi feita a partir de 1 litro de água deionizada e sais hidratados com metais pesados ($Cd(NO_3).2H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$). Por fim, foi obtida a mistura de DAM + metais (parâmetros na Tabela 2) com concentração de 0,25 mmol, solução esta que foi percolada pela Coluna 1.

Tabela 2: parâmetros físico-químicos da solução DAM + Metais.

Parâmetros FQ	pH	Eh (Mv)	Condutividade (µS)	OD (mg/l)
DAM + Metais	2,8	528	2797	3,7

Foi realizado o experimento de percolação, sendo as amostras coletadas três vezes por semana em um período total de 6 semanas. A coluna foi constituída de dois pontos de coleta de amostras: solução do interior (Porta B) e da saída da coluna (Porta D), totalizando cerca de 30 amostras. Os parâmetros físico-químicos e suas composições químicas foram determinados segundo os procedimentos descritos em Borba et al. (2003). Os elementos maiores (Ca, Mg, Fe, Mn, Al) e os elementos traço (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) foram analisados por ICP-OES nos laboratórios do IAC – SP.

3.Resultados e Discussões: Com os resultados das análises ICP-OES, foi possível a construção dos gráficos de C/C_0 x Volume de poros das amostras coletadas pela respectiva porta de saída. Para obtenção de tais gráficos, C é a concentração do metal (mg/l) encontrada na solução analisada e C_0 é a

concentração do metal (mg/l) inicialmente encontrada na solução a ser lixiviada. A partir das curvas, foi possível observar o comportamento da sorção dos metais (Figura 1) e do pH (Figura 2) ao longo do tempo.

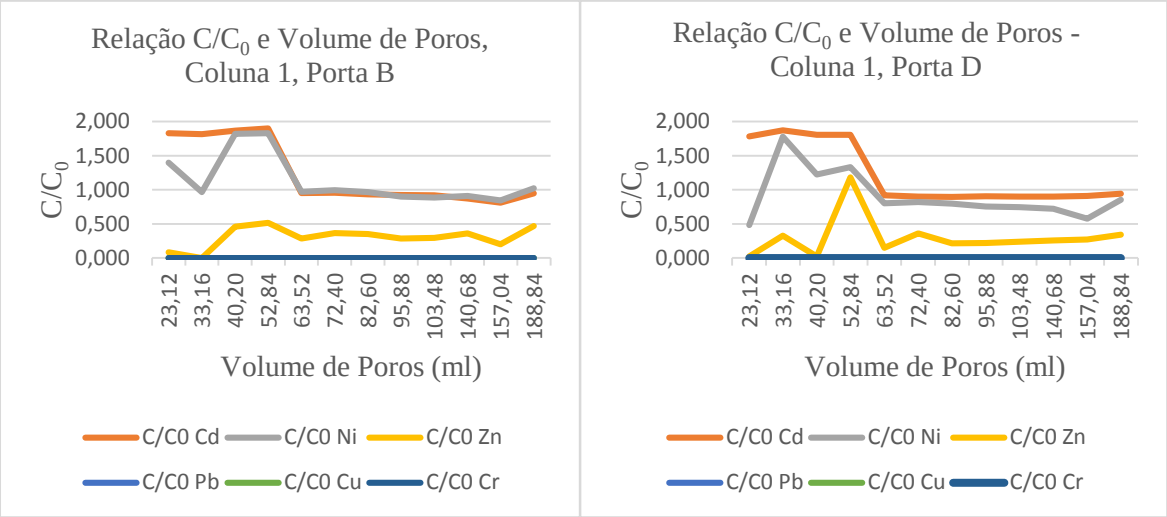


Figura 1: Gráficos C/C_0 x Volume de Poros

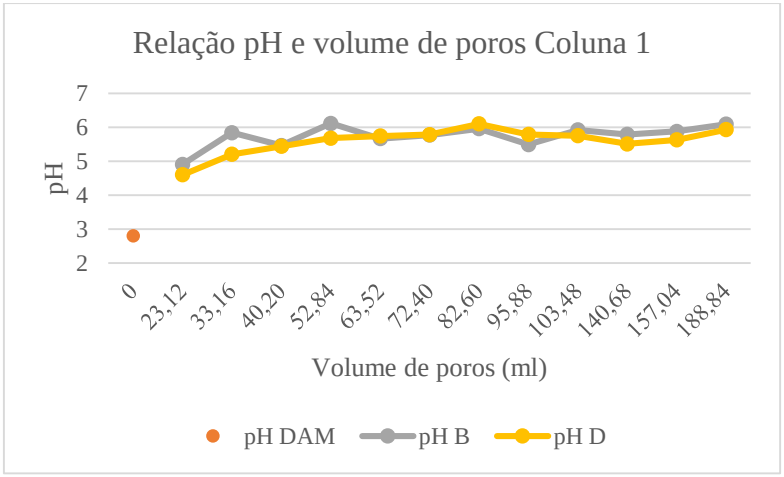


Figura 2 - Aumento do pH ao longo do tempo.

Na Figura 2 observa-se o comportamento do pH da solução, que apresentou um aumento expressivo já na primeira coleta da porta B. O pH da solução DAM + metais era inicialmente 2,8 e passou a atingir valores superiores a 4,5 no início do experimento. Esta elevação do pH está provavelmente associada à oxidação do ferro metálico, pois este encontra-se em um sistema aquoso, liberando íons OH^- e, consequentemente, imobilizando metais por precipitação como hidróxidos segundo a reação:

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + \uparrow H_2 + 2OH^-$$

A partir de fontes da literatura (e.q. CARROLL et al., 2013), sabe-se que o Fe^0 pode interagir de diversas formas com metais, incluindo principalmente os mecanismos de redução, adsorção,

precipitação e coprecipitação. A transformação, solubilidade, mobilidade e consequente toxicidade de metais pesados no meio ambiente são governadas por reações redox, reações de precipitação/dissolução e fenômenos de adsorção.

Os mecanismos de remoção envolvidos no tratamento de contaminação por metais pesados utilizando ferro valência zero dependem do potencial redox do metal contaminante. Segundo CARROL et al., 2013, metais que possuem potencial redox mais negativos ou similares ao do Fe^0 (como Cd e Zn) são removidos pela adsorção do "escudo" de hidróxido de ferro, já os metais com potencial redox muito mais elevados que o do Fe^0 (Cr e Cu) são preferencialmente removidos por redução e precipitação. Os metais com potencial redox levemente mais positivos que o do Fe^0 (Pb e Ni) podem ser removidos pelos dois mecanismos (redução e adsorção).

A Figura 1 mostra que Cr, Cu e Pb foram completamente sorvidos antes mesmo da passagem da solução pela porta B. Tais metais foram removidos da solução ácida possivelmente por mecanismos de precipitação, redução ou adsorção. Para os demais metais, registrou-se na porta D ao final do experimento, as concentrações de 77 mg/l para o Zn, 105 mg/l para o Ni e 257 mg/l para o Cd, sendo a efetividade de remoção destes contaminantes inferior se comparada aos metais completamente sorvidos.

4. Conclusão: O ferro valência zero é um material passível de ser utilizado em barreiras reativas, tendo sua eficácia comprovada e sendo obtido a baixos custos. Os metais contaminantes podem ser removidos de soluções ácidas pela sorção na superfície do óxido de Fe, sendo este provavelmente o mecanismo dominante devido à oxidação das partículas de ferro valência zero. O processo de oxidação também é o responsável pelo aumento do pH em soluções ácidas, comprovando a funcionabilidade do ferro metálico no auxílio ao tratamento destes passivos ambientais.

Agradecimentos: os autores agradecem ao Auxílio Pesquisa recebido por RPB da FAPESP (Processo 12/02619-5).

Referências BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. In: Environmental Geology, 44: 39-52, 2003.

CAMPANER, V. P. e LUIZ-SILVA, W. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. Química Nova, Vol 32, número 1, p. 146-152, 2009.

CARROLL, D., SLEEP, B., KROL, M., HARDDILJEET, B., KOCUR, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. Advances in Water Resources 51 (2013) 104–122, 2013.

MONITORAMENTO DE CO_2 NO PRÉ-SAL DA BACIA DE SANTOS

Autores: Carlos S. BANDEIRA DE MELLO, Wilson Mantovani GRAVA

Petrobras, carlosbandeira@petrobras.com.br, Wilson.grava@petrobras.com.br

Abstract

The wellheads of the pre-salt production systems in the Santos Basin, Brazil, are located in water depths of more than two thousand meters. Most of the fields have varying levels of CO_2, some of which with high concentrations. In case of spills at this water depth, CO_2 will leak in liquid form and is therefore more difficult to detect. To solve this problem, research for the best detection methods included the following areas: 1. Geochemistry and tracers; 2. Remote sensing; 3. Electromagnetic methods and 4. Detection through optical fibers and hydro acoustic technology. The investigation was performed jointly with national and international research centers. Tests were conducted in a hyperbaric chamber and CO_2 detection through pH sensor was effective. The detection of tracers through absorbers is being tested showing positive results and will potentially to be a useful tool for the detection of CO_2 at the ocean bottom.

Keyword: geochemistry and tracers, oil wells, Santos Basin, spill of CO_2

1. Introdução

Os poços da camada Pré-sal da Bacia de Santos situam-se numa profundidade de lâmina d'água superior a dois mil metros e apresentam teores variáveis de CO_2, em alguns casos, elevados. Para evitar contaminações ambientais, o gás é separado dos demais e reinjetado em estado supercrítico nos reservatórios para aumento da produtividade, através de poços injetores (Figura 1). Nesta citada profundidade d'água e temperatura de aproximadamente três graus centígrados, em caso de vazamento, o CO_2 estará em estado líquido sendo, portanto, mais difícil de ser diagnosticado. No atual estágio de conhecimentos os métodos de detecção ainda são parciais, exigindo pesquisas no sentido de aperfeiçoamento de sistemáticas que permitam detectar, em tempo hábil, vazamentos de modo a propiciar ações remediáveis cabíveis.

1.1 Uma pesquisa multidisciplinar com apoio de várias instituições

O projeto de monitoramento do CO_2 na Bacia de Santos foi iniciado em meados de 2012 e deve terminar em 2017. Foi sido subdividido em quatro áreas de investigação, a saber: 1. Geoquímica e traçadores; 2. Sensoriamento remoto; 3. Métodos eletromagnéticos e, 4. Detecção através de fibras óticas e técnicas hidro acústicas. As áreas 2 e 3 já encerraram as atividades, enquanto as demais continuam a ser estudadas.

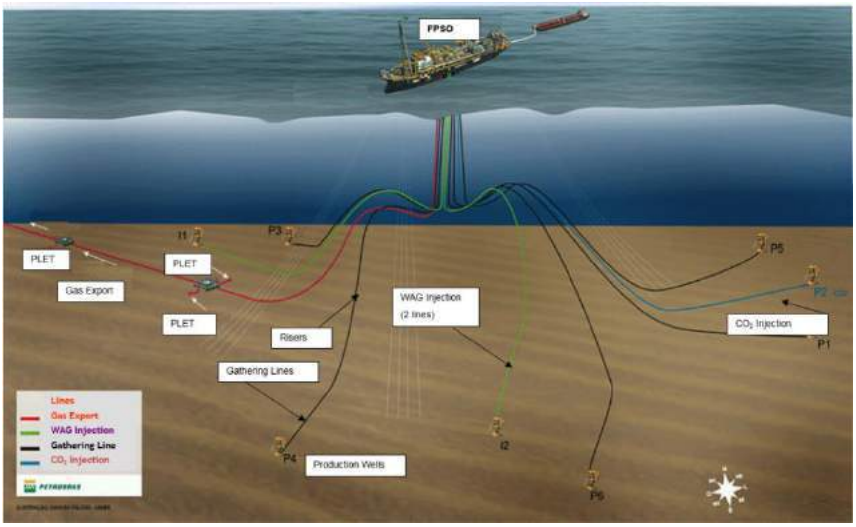


Figura 1 – Tipos de linhas a partir de um FPSO – Navio Plataforma Flutuante de Injeção – *Floating Production Storage and Offloading*. A direita pode-se ver um poço de injeção de CO_2.

Pelo pioneirismo das pesquisas procurou-se o apoio de centros de pesquisas, nacionais e internacionais, nas áreas de monitoramento submarino, técnicas de traçadores, geoquímicas, geofísicas e biológicas, além de engenharia eletrônica. Dentre estes citam-se na Noruega: Institute for Energy Technology – IFE; Norwegian Geotechnical Institute – NGI; Norwegian Institute for Water Research - NIVA; Marine Echosystem Technology – METAS e International Research Institute of Stavanger – IRIS. Nos Estados Unidos: Monterey Bay Aquarium Research Institute – MBARI. No Canadá: Ocean Network Canada da Universidade de Victoria e no Brasil: Observatório Nacional – ON e o Laboratório de Aplicações Tecnológicas da Engenharia Eletrônica e Computação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – LASPI-UFRJ. Além destes centros de pesquisas visitou-se também em Regina, Saskatchewan, Canadá, o Petroleum Technology Research Centre – PTRC, onde são coordenadas as ações do projeto Weyburn-Midale (Verdon, 2012), um dos maiores campos terrestres de injeção de CO_2 do mundo, situado na Bacia de Willinston (Fischer *et al*., 2005). Trata-se de um campo de óleo maduro onde se injeta, diariamente, 8 mil toneladas de gás carbônico oriundo de Dakota do Norte, Estados Unidos, situado a 320 km. O CO_2 é usado para melhoria de produção, ou seja, *Enhanced Oil Recovery* –EOR (Craidy, 2012).

2. Resultados alcançados até o presente ano

2.1 Simulações e testes na câmara hiperbárica do Cenpes

Para avaliar-se o real comportamento do CO_2 nos campos do Pré-sal, testou-se as condições de injeção de CO_2, sob pressão em meio aquoso de 200 psi, correspondente a

2000 metros de profundidade de lâmina d'água, numa câmara hiperbárica do Cenpes. O dióxido de carbono ao ser liberado, apresentou-se em forma de esferas líquidas. A medida que se foi diminuindo a pressão, o estado do CO_2 mudou de líquido para gasoso. Além do teste de pressão, empregou-se também o sensor SBE 18 & 27 da Seabird (SBE, 2015), com o objetivo de detectar diminuição do pH através da formação de ácido carbônico, decorrente da reação do citado gás com a água. O método realmente funcionou tornando possível discriminar entre vazamento de CO_2 (através da acidificação) e outros gases leves de hidrocarbonetos como o metano, que costumam estar presente na mistura.

2.2 Sensoriamento remoto

Os testes realizados com imagens de satélite, empregando modelagem inversa, mostraram que o método é capaz de contribuir para indicar vazamento de CO_2 ao considerar-se os *slicks* de óleo como farejadores do gás carbônico.

2.3 Métodos eletromagnéticos

Por outro lado, os métodos eletromagnéticos foram testados na área do Campo de Miranga, na Bacia do Recôncavo, local selecionado para sequestro de gás carbônico ou CCS (*Carbon Capture and Storage*), no arenito Catu-1. O estudo feito, conjuntamente com a NGI e o Observatório Nacional, indicaram, através de modelagem de injeção, que o método é capaz de monitorar um eventual vazamento de CO_2.

2.4 Traçadores e adsorsores

Em caso de possíveis vazamentos de gás faz-se necessário identificar-se, com clareza, a fonte das vazões para que se mobilizem as ações mitigadoras. Em se tratando de hidrocarbonetos gasosos a origem é determinada através de isótopos naturais de carbono, hidrogênio e, mais raramente, gases nobres. No caso de CO_2 o uso de isótopos de carbono é mais restrito principalmente na área do Pré-sal, devido a maiores incertezas em face as diferenças isotópicas, relativamente pequenas e pouco significativas (Santos Neto, 2004). Assim, optou-se por traçadores gasosos sintéticos que são injetados juntos com o CO_2 (Bandeira de Mello, 2015). A composição destes, por ser antrópica, evita dúvidas quanto a origem. A única ressalva é o fato de, ao serem diluídos em massa gasosa, resultam em baixas concentrações. Para atenuar esta dificuldade decidiu-se por substâncias adsorsoras, sensíveis as moléculas dos traçadores, que serão assentadas em locais específicos do fundo oceano. Já foram identificados três tipos dessas substancias em testes realizados no Institute for Energy Technology – IFE da Noruega, tendo o acompanhamento de profissionais do setor de química do Cenpes.

2.5 Fases em andamento e futuras ações

Tanto o CO_2 como o metano deverão ser testados em profundidade de lâmina d'água de 2660 m, na costa oeste canadense, através da rede de sensores de fibras óticas da OCN. Para isso serão empregados cilindros de metano e gás carbônico, posicionados em gaiolas de contenção (*skids*). As plumas formadas deverão ser monitoradas através de detectores hidro acústicos (Brewer *et al.*, 2005), sensores de pH e biológicos (IRIS, 2015). Uma vez testados e avaliado os resultados, o teste final deverá ser feito na Bacia de Santos.

3. Conclusões e recomendações

O monitoramento pioneiro do CO_2 injetado em profundidades de dois mil metros de lamina d'água é pioneiro no mundo e vem exigindo uma abordagem multidisciplinar do enfoque. O andamento das pesquisas e o sucesso até agora alcançado, nos métodos empregados, indiciam uma boa possibilidade de se chegar a métodos eficientes após os testes submarinos.

4. Agradecimentos

Agradecemos a Petrobras pela permissão de ida ao evento, bem como ao colega que Dennis J. Miller que nos ajudou na revisão do resumo em inglês.

5. Referências bibliográficas

BANDEIRA DE MELLO, 2015. Monitoramento da Injeção do CO_2 no PPSBS. Workshop PRO- CO_2 & PROSAL, Cenpes / Petrobras, 26 a 28 de maio, 2015.

BREWER, P. G. *et al.*, 2005. Deep ocean experiments with fossil fuel carbon dioxide: Creation and sensing of a controlled plume at 4 km depth. Journal of Marine Research, 63, 9-33.

CRAIDY, P. S., 2012. Controle de fraturas dúcteis propagantes em dutos de transporte de CO_2. Dissertação de mestrado, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS. P. 131. https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/70930/000878468.pdf?sequence=1

FISCHER, D, *et al*., Overview of Williston Basin Geology as it relates to CO_2, sequestration. Plains CO_2 Reduction (PCOR) Partnership. Practical, Environmentally Sound CO_2 Sequestration. Energy & Environmental Research Center – EERC, May. Pp. 25. https://www.undeerc.org/PCOR/newsandpubs/pdf/OverviewWillistonBasin.pdf

IRIS, 2015. About IRIS. http://www.iris.no/about-iris/about.

SANTOS NETO, E. V., 2004. Geoquímica de gases: uma nova tecnologia em avaliação de sistemas petrolíferos. Boletim Geociências da Petrobras, v. 12, n.2, p. 357-383.

SBE, 2015. Sea-Bird Electronics - SBE 18 & 27 pH Sensor Calibration. http://www.seabird.com/ph-sensor-calibration

VERDON, J. P, 2012. The Weyburn CO_2 Injection Project. Chapter 2. Micro seismic Monitoring and Geomechanical Modelling of CO_2 Storage in Subsurface Reservoirs. P. 183. http://www.springer.com/978-3-642-25387-4.

FATORES QUE AFETAM A BIODISPONIBILIDADE DE CONTAMINANTES METÁLICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO, BRASIL.

Christiane do Nascimento MONTE[1], Ana Paula de Castro RODRIGUES[1], Renato Campello CORDEIRO [1] ,Ricardo Erthal SANTELLI[2],Wilson MACHADO[1]

[1]*Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150. christiane.monte@yahoo.com.br*

[2]*Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, RJ, 21941-909.*

A ressuspensão de sedimentos por processos naturais ou atividades antrópicas (como as dragagens) pode afetar a biodisponibilidade de metais-traço. Desta forma, o objetivo geral do presente estudo foi avaliar os efeitos da ressuspensão de sedimentos da região afetada pelo Saco do Engenho (Baía de Sepetiba) sobre a biodisponibilidade de metais-traço potencialmente tóxicos (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), por meio de ensaio laboratoriais. Amostras de 12 pontos de amostragem foram coletadas próximas ao Canal do Saco do Engenho a dois intervalos de tempo de ressuspensão (1 hora e 24 horas). Com a exceção do Ni, os metais-traço superaram os valores de background locais. Em particular, concentrações muito elevadas de Cd e Zn foram observadas, acima dos valores de background locais 5-71 vezes e 2-56 vezes, respectivamente, e até 16 e 27 vezes acima dos valores orientadores de qualidade de sedimentos de Nível 1 adotados pela Resolução CONAMA 454/2012, respectivamente. Houve predominância da fração fracamente ligada (extraída em HCl 1 mol/L), exceto para o Ni, ocorrendo tendência de redução da biodisponibilidade potencial com a distância da fonte relação a Cd, Cu, Pb e Zn. Foi evidenciado que compostos de Fe e Mn são importantes fatores de influencia sobre a fração fracamente ligada aos sedimentos, enquanto o carbono orgânico total (COT) mostrou correlação com Cd, Zn e Cu na fração fortemente ligada aos sedimentos (extraída em HNO_3 concentrado), demonstrando a importância da matéria orgânica para a preservação destes metais nesta fração menos susceptível a incorporação biológica. Os resultados evidenciam que a ressuspensão afeta a biodisponibilidade de diferentes metais, principalmente no primeiro intervalo de tempo (1 hora).

Palavras-chave: metais-traço, experimento de ressuspensão, extração sequencial.

Abstract

The resuspension of sediments due to natural processes or anthropogenic activities (such as dredging) can influence the trace metal bioavailability. Therefore, the main objective of this study was to evaluate the effects of re-suspension of sediments from the region affected by Saco do Engenho (Baía de Sepetiba) on the bioavailability of potentially-toxic trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn), by performing laboratory assays. Samples from 12 sampling points were collected near the Saco do Engenho creek and the Itaguaí Harbor, being submitted to two resuspension time intervals (1 hour and 24 hours). With the exception of Ni, trace metals exceeded local background values. In particular, very high concentrations were found for Cd (5–71 times local background) and Zn (2–56 times local background), corresponding to values above sediment quality guideline of Level 1 adopted by the CONAMA resolution 454/2012 (up to 16-times higher for Cd and 27-times higher for Zn). There was predominance of weakly-bound fraction (extracted in 1 mol/L HCl), except for Ni, occurring a tendency of decrease in the potential bioavailability with the distance from the Saco do Engenho creek in relation to Cd, Cu, Pb and Zn. Changes in the weakly-bound concentrations of Cd and Zn after resuspension were above the Level 1 for two samples only. It was evidenced that Fe and Mn compounds are important factors affecting the weakly-bound fraction, while total organic carbon (TOC) showed correlations with Cd, Zn and Cu strongly-bound fraction (extracted in concentrated HNO_3), demonstrating the importance of organic matter for the preservation of these metals in such fraction

less susceptible to biological incorporation. Results evidence that re-suspension affects the bioavailability of different metals, principally in the first time interval (1 hour).

Key words: trace metals, resuspension experiment, sequential extraction.

1.Introdução

O estudo sobre os efeitos da ressuspensão de sedimentos sobre o comportamento de metais-traço em ecossistemas aquáticos no Brasil ainda é pouco difundido, porém com avanço das técnicas analíticas, diversos estudos vêm sendo realizados nesta área de conhecimento em diferentes regiões do mundo (HIRST; ASTON, 1983; MORSE,1994; SAULNIER ; MUCCI, 2000; CAETANO et al., 2002; MADDOCK et al., 2007; CANTWELL et al., 2008; MACHADO et al., 2011).

A problemática avaliada no presente trabalho está relacionada ao possível aumento da biodisponibilidade de metais-traço em função de eventos de ressuspensão de sedimentos superficiais coletados na região da Ilha da Madeira, na Baía de Sepetiba.

2.Materiais e Métodos

A Baía de Sepetiba (Figura 1) possui 447 km^2 de área interna e 2.617 km^2 de bacia de drenagem (WASSERMAN, 2005).Atualmente, a região da baía é muito importante para o Estado do Rio de Janeiro, pois nela se encontra o Porto de Sepetiba/Itaguaí. A amostragem foi realizada em setembro de 2010, durante a maré vazante, em 4 transectos (Figura 1). O sedimento superficial foi coletado com busca fundo do tipo Van Veen e acondicionado em sacos plásticos, mantido sob refrigeração até a chegada em laboratório. Para os ensaios de ressuspensão foi coletado também 6L de água superficial utilizando frascos âmbar de 1L previamente descontaminados.

Os ensaios de ressuspensão foram realizados por agitação mecânica por períodos de 1h e 24h, conforme descrito por Machado et al. (2011), utilizando 7,5g de sedimento úmido e 100mL de água local não filtrada. Após ressuspensão o material foi centrifugado e o sedimento foi submetido sequencialmente a uma extração fraca (HCl 1M) e uma extração forte (US EPA 3051). A determinação de metais (Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn) nos extratos obtidos foi realizada em ICP-OES.



Figura 1: modificada de Google Earth. Acessado em 12/01/2014.

Figura 1 –Localização dos pontos de coleta de sedimento superficial no Saco do Engenho, Sepetiba, Rio de Janeiro.

3.Resultados e Discussão

Os óxidos e hidróxidos Fe e o Mn foram os principais complexantes do local (tabela 1), ao contrário da maioria dos estudos feitos até então, que indicavam que os sulfetos eram os principais complexantes na Baía de Sepetiba (MADDOCK et al.,2007; MACHADO et al., 2008; RIBEIRO et al., 2013).

Algumas características da Baía podem ter influenciado neste resultado. A baixa profundidade da Baía, no máximo 20 m (CUNHA et al., 2002), o fato da maré ser o principal mecanismo de renovação da água (RODRIGUES et al., 1990) e o baixo tempo médio de residência (3, 28 dias) (WASSERMAN,2005) o que pode ter tornado um ambiente óxico, facilitando a presença de Fe e Mn.

Sedimento In natura			**Sedimento Após 1 hora**			**Sedimento após 24 horas**		
	Fe	Mn		Fe	Mn		Fe	Mn
Cd	**0,59**	**0,71**	Cd	**0,64**	**0,82**	Cd	0,29	**0,63**
Cu	**0,75**	**0,77**	Cu	**0,72**	**0,85**	Cu	**0,58**	**0,80**
Fe	1,00	**0,84**	Fe	1,00	**0,85**	Fe	1,00	**0,85**
Mn	**0,84**	1,00	Mn	**0,85**	1,00	Mn	**0,85**	1,00
Ni	0,28	0,20	Ni	-0,32	-0,12	Ni	0,47	0,32
Pb	**0,68**	**0,68**	Pb	**0,66**	**0,74**	Pb	0,43	**0,65**
Zn	0,53	**0,64**	Zn	0,58	**0,80**	Zn	0,28	**0,63**

Tabela 1.Correlação entre os metais e Fe e Mn no sedimento em todos os intervalos na fração HCl 1M (em negrito valores significativos p< 0,05).N = 12.

Na fase biodisponível, Cd,Cu e Pb tiveram correlação com Fe ou Mn em ambos intervalos (tabela 1), sugerindo que esses metais estão ligados aos óxidos de Fe e Mn nesta fase.O Ni apenas apresentou correlação com o Fe e Mn na fração USEPA 3051 A.

A tabela 2 mostra que em todos os intervalos do estudo apenas Fe e Mn tiveram correlações positivas com o COT, mostrando que na fração reativa, este fator atua apenas como complexante desses dois metais que são indicadores de processo. Essa tendência não foi acompanhada pela extração US. EPA 3051A que mostrou resultados diferentes em relação a extração HCl 1M. Na extração US.EPA 3051A (tabela 3) o Cd e o Zn mostraram correlações positivas com o COT em todos os intervalos, assim como o Cu que mostrou correlações positivas no sedimento *in natura* e no intervalo de 24 horas.

	Cd	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**

Sedimento in natura	COT	0,41	0,52	**0,82**	**0,86**	0,45	0,44	0,31
Sedimento 1 H	COT	0,42	0,45	**0,62**	**0,67**	0,01	0,40	0,34
Sedimento 24 H	COT	0,33	0,49	**0,69**	**0,72**	0,52	0,37	0,28

Tabela 2. Correlação entre os metais no sedimento in natura, 1 hora e 24 horas e o COT na extração HCl 1M (em negrito estão os resultados significatvos p< 0,05). N = 12

		Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Sedimento in natura	COT	**0,68**	**0,72**	0,62	0,09	0,33	-0,18	**0,62**
Sedimento 1 H	COT	**0,76**	0,29	0,37	0,03	0,15	-0,14	**0,77**
Sedimento 24 H	COT	**0,78**	**0,59**	**0,62**	0,33	**0,64**	0,23	**0,59**

Tabela 3. Correlação entre os metais no sedimento in natura, 1 hora e 24 horas na extração US. EPA 3051A (em negrito estão os resultados significativos p < 0,05). N = 12

4.Conclusão

A realização dos ensaios de ressuspensão permitiu uma simulação sobre o comportamento dos metais em eventos de ressuspensão, o que poderia acontecer em uma situação de dragagem no local, empregando-se um método de extração sequencial que se mostrou útil para a avaliação do risco ambiental associado aos contaminantes metálicos.

Foi verificado que a maioria dos metais estudados (Cd, Cu, Pb e Zn) apresentaram maiores concentrações na fração reativa, sugerindo que na região do Saco do Engenho esses metais-traço têm biodisponibilidade potencial elevada, o que pode trazer riscos a biota local. Os intervalos de ressuspensão apresentaram maiores diferenças (para a maioria dos metais) no intervalo de 1 hora na extração HCl 1 mol/L, sugerindo que uma possível dragagem poderia afetar a biodisponibilidade dos metais.

5. Referências Bibliográficas

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n° 454 de 1° de novembro de 2012.

CAETANO,M; MADUREIRA, M.J; VALE,C. Metal remobilisation during resuspension of anoxic contamined sediment: short-term laboratory study. Water,air and soil pollution, n.143,p. 23-40. 2003.

CUNHA,C.L.N;ROSMAN,P.C.C; MONTEIRO,T.C.N. CARACTERIZAÇÃO DA CIRCULAÇÃO HIDRODINÂMICA BIDIMENSIONAL DA BAÍA DE SEPETIBA. Programa COPPE: Engenharia Oceânica, Área de Engenharia Costeira e Oceanográfica, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

MACHADO,W; RODRIGUES, A.P.C;BIDONE, E.D;SELLA,S.M;SANTELLI, R.E. Evaluation of Cu potential bioavailability changes upon coastal sediment resuspension: an exampleon how to improve the assessment of sediment dredging environmentalrisks.Enviromental Science and pollution research, n.18, p.1033-1036,2011.

MADDOCK,J.E.L.;CARVALHO,M.F.;SANTELLI,R.E.;MACHADO,W. Contaminant Metal Behavior During Re-suspension of Sulphidic Estuarine Sediments.Water,Air and Soil Pollution, n.181,p.193-200, 2007.

Geoquímica de um Latossolo Vermelho cultivado sob efeito da aplicação de micaxisto, Jataí - Goiás.

Claudia A. GÖRGEN[1], Edi M. GUIMARÃES[2], Adriana M. C. HORBE[2], Jeremie GARNIER[2], Murillo LOBO JUNIOR[3], Eder de S. MARTINS[4], Andrea L. GÖRGEN[5], Antonio A. BIZÃO[5], Nayra T. F. BATISTA[5], Eduardo HACK[5], Ederson A. CIVARDI[6].

1- Doutoranda no Programa de Pós Graduação em Geociências Aplicadas, Instituto de Geociências Universidade de Brasília gorgenclaudia@gmail.com; 2- Instituto de Geociências. Universidade de Brasília. rxedi@unb.br; ahorbe@unb.br; garnier.geol@gmail.com 3- Embrapa Arroz e Feijão. murillo.lobo@embrapa.br. 3- Embrapa Cerrados. eder.martins@embrapa.br. 4- Sociedade Ecológica de Jataí. andrealuizagorgen@gmail.com; aabizao@gmail.com; agrodudas@hotmail.com; nayrathais88@gmail.com. 6- Programa de Pós Graduação em Agronomia. Universidade Federal de Goiás- Campus Jataí. civardi.eac@gmail.com.

Resumo

O objetivo deste trabalho é apresentar modificações geoquímicas do horizonte A de um Latossolo Vermelho três meses após a aplicação de micaxisto com cultivo de soja. Produtos da moagem de brita do micaxisto da mesma origem mas com diferente granulometria foram aplicados na lavoura na dose de 5 ton ha^{-1} em setembro de 2010. A semeadura de soja ocorreu em outubro com faixas adubadas (N-P-K) e sem adubação. Análises de solo coletados em dezembro de 2010 demonstraram modificações no pH, CTC (pH 7 e efetiva), saturação por bases e matéria orgânica em função da granulometria do pó de micaxisto quando aplicado isoladamente, bem como, na interação com a adubação.

Palavras-chave: Fertilidade do solo, pó de micaxisto, adubação (NPK).

Abstract

The objective of this paper is to present geochemical modifications of the horizon of an Oxisol three months after the application of mica schist with soy cultivation. Gravel grinding products of mica schist from the same source but with different grain size were applied in farming at a dose of 5 ton ha-1 in September 2010. The soybean seeding occurred in October with tracks fertilized (NPK) and without fertilization. Soil analysis collected in December 2010 showed changes in pH, CEC (pH 7 and effective), base saturation and organic matter as a function of particle size of the mica powder when applied alone and in interaction with fertilization.

Keywords: Soil fertility, mica powder, fertilizer (NPK).

1. INTRODUÇÃO

Conhecimentos agrogeológicos possibilitam intervenções adequadas nos parâmetros de fertilidade dos solos (Raij, 1969). Para isso, descrições pedológicas considerando a rocha mãe, o tempo, o clima, relevo e organismos vivos, bem como, os minerais constituintes são fundamentais (Hilgard, 1860 *in* Amundson, 2003; Kellogg, 1974). A taxa de liberação de nutrientes para as plantas, o (des)equilíbrio da solução do solo, a eficácia

agronômica da aplicação de corretivos, fertilizantes e remineralizadores envolvem processos geoquímicos na liberação de nutrientes, a uma velocidade adequada, para expressão do potencial genético da cultura (Harley e Gilkes, 2000; Brasil, 2013; Takaya et al, 2014).

O objetivo deste trabalho é apresentar parâmetros geoquímicos no horizonte A de um Latossolo Vermelho 3 meses após a aplicação de micaxisto e com cultivo da soja,.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 *Área de estudo*

A lavoura está localizada no município de Jataí (GO), no Sudoeste Goiano, nas coordenadas -17^{o}52'35" e -51^{o}36'50". O solo deriva da transição entre a Formação Serra Geral, pertencente ao Grupo São Bento e Formação Adamantina, do Grupo Bauru. O clima (Awa) mega-mesotérmico: tropical úmido de savana com verão chuvoso e inverno seco. A vegetação natural apresentava Cerrado ecótono.

2.1.1 *Caracterização do solo*

Anterior a aplicação dos tratamentos foi classificado como Latossolo Vermelho Franco Argiloso apresentando os horizontes A: 0-20 cm; AB: 20-50 cm; BA: 50-80 cm e BW: 80-180 cm. No horizontes A os constituintes minerais são quartzo, caulinita, gibbsita, hematita, goethita, anatásio e maghemita. Os índices ki (SiO_2/Al_2O_3) é 0,87 e kr ($SiO_2/[Al_2O_3+Fe_2O_3]$) de 0,54. O pH ($CaCl_2$) de 5,68. O teor de Al trocável ficou abaixo do limite de detecção e H^+ de 23 ppm. A matéria orgânica de 2,53% e apresenta correlação de 93% com a CTC. Na saturação de bases 65% das cargas negativas são ocupadas por Ca, Mg, K em comparação aquelas ocupados por H e Al.

2.1.1 *Caracterização da rocha*

A rocha micaxisto está localizada em Aparecida de Goiânia (GO), Microrregião de Goiânia na porção Centro-Sul de Goiás, nas coordenadas -16^{o}04'35'' e -49^{o}12'28''. Geologicamente representa o Grupo Araxá Unidade B inserida na zona interna da Faixa Brasília pertencente à Província Tocantins (Almeida *et* al., 1977).

A rocha é um micaxisto de granulação fina a média, tonalidade cinza claro. A homogeneidade da foliação é interrompida por veios e/ou segregações de quartzo, que se mostram dobrados e/ou rompidos. Esta rocha é constituída por quartzo, plagioclásio (albita), filossilicatos (muscovita, biotita e clorita), granada e minerais acessórios (epídoto, turmalina, ilmenita e magnetita, calcopirita, pirita e pirrotita). O pH de abrasão da rocha de 9,28.

Na Pedreira Araguaia são produzidos dois produtos aplicáveis ao uso agrícola: 1) o pó de micaxisto que apresenta ampla distribuição granulométrica, sendo que a fração inferior a 0,3 mm corresponde a 25% do total em massa; 2) finos de micaxisto recuperados das bacias de decantação da água da lavagem da produção da areia lavada, contendo 80%

do total em massa na fração menor que 0,3 mm. Estes produtos tem composição química similar (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição química do Finos de micaxisto e Pó de micaxisto e % em peso.

Óxidos (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	MnO	P_2O_5	TiO_2	Cr_2O_3	PF	Total
FMX	**57,75**	**17,14**	**8,97**	**3,21**	**2,28**	**4,76**	**1,81**	**0,06**	**0,21**	**0,88**	**0,024**	**2,5**	**99,59**
PMX	**62,31**	**16,11**	**7,51**	**2,46**	**2,71**	**3,45**	**2,01**	**0,13**	**0,19**	**0,89**	**0,018**	**2,0**	**99,79**

2.2 *Implantação e execução do ensaio*

Os tratamentos foram: 1) Testemunha branca (sem adubação e sem rocha); 2) Adubação padrão (260 kg ha^{-1} de NPK (00-32-00) na semeadura da soja e 140 kg ha^{-1} de KCl) em cobertura; 3) Pó de micaxisto (sem adubação); 4) Pó de micaxisto + adubação; 5) Finos de micaxisto (sem adubação); 6) Finos de micaxisto + adubação. Em setembro de 2010, foram adicionadas ao solo 5 t ha^{-1} de finos de micaxisto e pó de micaxisto em faixas de 22 × 398 m, em superfície. Em outubro foi realizada a semeadura da soja (*Glycine max*) "Anta 82" com e sem adubação. Este procedimento foi realizado com três repetições. Noventa dias após a aplicação dos tratamentos, amostras de solo (0-20 cm) foram coletadas coincidindo com o pleno florescimento da soja (R2). Nessas amostras foram analisadas pH, H, Al, CTC, matéria orgânica e saturação por bases (Embrapa, 1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Há correlação inversamente proporcional do pH com H^+ (acidez ativa) em todos os tratamentos (Figura 1). Há correlação entre a CTC e a matéria orgânica exceto para o tratamento finos de micaxisto + adubação. A adição da adubação padrão reduziu o pH, a CTC (pH 7 e efetiva), a matéria orgânica e a saturação de bases quando comparada a testemunha branca. O teor de Al trocável permaneceu abaixo do limite de detecção.

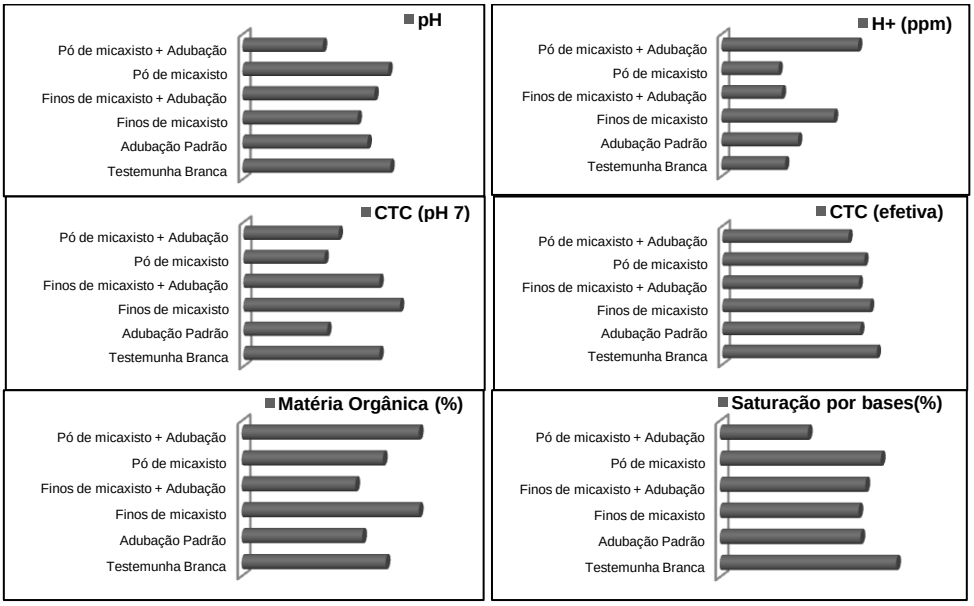


Figura 1 – Valores médios do pH, H^+, CTC (pH 7), CTC efetiva, matéria orgânica e saturação de bases em função dos tratamentos.

Apesar da idêntica característica qeoquímica e mineralógica do finos de micaxisto e do pó de micaxisto, quando aplicados isoladamente, o pó de micaxisto resultou no aumento de pH e saturação por bases, mas reduziu a CTC e a matéria orgânica, esta fato deve estar relacionado a granulometria.

Quando comparados as parcelas com adição de pó e finos de micaxisto sem adubação com relação a testemunha branca, o solo com finos de micaxisto apresentou menor pH, CTC (efetiva) e saturação por bases, maior CTC (pH 7) e matéria orgânica. Já as parcelas com pó de micaxisto foram semelhantes a testemunha branca no pH e matéria orgânica e inferiores na CTC e saturação por bases. A adubação padrão quando associada ao pó de micaxisto diminuiu o pH, a saturação de bases e a CTC efetiva, porém aumentou a matéria orgânica e a CTC (pH 7). Quando associada ao finos de micaxisto, a adubação padrão aumenta o pH e a saturação por bases e reduz a matéria orgânica e a CTC (pH 7 e efetiva).

Corroborando com Lapido-Loureiro *et* al. (2009) esses dados preliminares indicam que a adubação padrão (NPK) interferiu negativamente nos parâmetros da fertilidade deste solo. A granulometria do micaxisto modifica o comportamento geoquímico tanto quando aplicado sozinho quanto associado à adubação. Contrariando dados anteriores, o micaxisto modifica a CTC do solo em 90 dias (Resende *et* al, 2010).

5. Referências

Amundson, R. 2003. Soil formation. Treatise on geochemistry, 5, 1-35.

Almeida F.F.M.de, Hasui Y., Brito N. B.B.de, Fuck R.A. 1977. As províncias estruturais brasileiras. In: SBG, Simp. Geol. NE, 8, Campina Grande, . Atas…, Campina Grande, p. 363-391.

BRASIL - Lei nº 12.890, de 10 de Dezembro de 2013. Inclui os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado a agricultura. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília-DF, 11 de Dezembro de 2013. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011- 2014/2013/Lei/L12890.htm.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro. 212p.

Harley, A. D.; Gilkes, R. J. 2000 Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. Nutrient Cycling in Agroecosystems, v. 56, n. 1, p. 11-36.

Kellogg, Charles E. Soil genesis, classification, and cartography: 1924–1974. Geoderma, v. 12, n. 4, p. 347-362.

LAPIDO LOUREIRO, F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (eds.) (2009). Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade. Rio de Janeiro, RJ: Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/ PETROBRAS, 656 p.

Raij, Bernardo van. 1969.A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Bragantia, v. 28, n. unico, p. 85-112.

Resende, Á. V. D., Machado, C. T. T., Martins, É. D. S., Sena, M. C. D., Nascimento, M. T. D., Silva, L. D. C. R., & Linhares, N. W. 2010. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. Revista Espaço e Geografia.

Takaya, Yasuhiko; Hatta, Tamao; Matsukura, Yukinori. 2014.Differential roles of plagioclase and biotite in the early stage weathering of granite: a solid-sided approach combining laboratory experiment and surface analysis.Zeitschrift für Geomorphologie, v. 58, n. 2, p. 233-249.

ANÁLISES DE ALGUNS METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MATIPÓ

Deyse Almeida dos REIS1, Aníbal da Fonseca SANTIAGO1, Erik Sartori Jeunon GONTIJO2, Lilian de Souza MARQUES1, Hubert Mathias Peter ROESER1

1-Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Morro do Cruzeiro, S/N, 35400-000, Ouro Preto, MG- Brasil- e-mail: deysereis.reis@gmail.com, anibal@em.ufop.br, smbio.lilian@gmail.com, hubert-deamb@em.ufop.br.
2- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Av. Três de Março, 511, Alto da Boa Vista, 18087-180, Sorocaba, SP – Brasil e-mail: sartori_jg@hotmail.com

RESUMO

Foram realizados estudos na bacia hidrográfica do Rio Matipó, afluente do Rio Doce, em Minas Gerais. Foram determinadas concentrações de alguns metais pesados, tais como: chumbo (Pb), cromo (Cr) e magnésio (Mg) nos sedimentos de fundo dos corpos d'água. As concentrações elevadas de cromo e magnésio combinaram com a litologia regional, composta de metabasaltos e metatonalitos com intercalações de metacalcáreo calcítico e dolomítico em alguns pontos de coleta. Em outras partes, elevadas concentrações, por exemplo de chumbo, podem ser de origem antrópica.

Palavras-chave: Bacia Hidrográfica do Rio Matipó, Sedimentos, Metais Pesados.

ABSTRACT

This study was carried out in the Matipó River Basin in the State of Minas Gerais, southeast of Brazil. The concentrations of the heavy metals lead (Pb), chromium (Cr) and magnesium (Mg) in the sediments were analysed. Some higher results of Cr and Mg were attributed to the regional lithology, which is constituted by metabasalts and metatonalites with metalimestone and dolomitic collations at some sampling points. In other samples, the high concentrations of Pb may be attributed human activities.

Palavras-chave: Matipó River Basin, Sediments, Heavy metals

1. INTRODUÇÃO

Assim como as características limnológicas são relevantes para aferição da qualidade da água, os sedimentos também são frações importantes a serem mensuradas no ambiente aquático. Eles são fontes históricas de um dado corpo hídrico, já que são capazes de remobilizar e acumular distintas substâncias. Algumas consideradas poluentes, que por sua vez podem não ser degradadas e suas concentrações em ambientes aquáticos podem se tornar cada vez maiores em função do lançamento por atividades econômicas. Esteves (1998) ainda ressalta que além dos sedimentos fornecerem dados da evolução histórica local possibilita verificar as formas e intensidades de um determinado impacto, como por exemplo, a contaminação metálica.

Zheng et al. (2008) colocam que os metais pesados podem ser oriundos de diversas atividades ou mesmo da litologia local. Kabata-Pendias e Pendias (2001) complementam que a concentração dos metais pesados, em ambientes aquáticos, tem se elevado devido

às atividades antropogênicas, desde a descarga de efluentes até o escoamento da agricultura e da indústria, ou seja, desde uma fonte difusa até uma fonte pontual.

Percebe-se que o uso e ocupação do solo são fatores que podem influenciar a concentração dos metais pesados de uma determinada região. Várias atividades antrópicas podem intervir no sistema natural de forma negativa se não houver a gestão integrada das formas de uso de uma determinada bacia hidrográfica.

Diante desta assertiva, o presente estudo visou averiguar a concentração total de alguns metais pesados que se encontravam associados aos sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio Matipó.

2. METODOLOGIA

As coletas de sedimentos ocorreram considerando o ciclo hidrológico, ou seja, foram obtidas amostras representativas dos períodos chuvoso e de estiagem em 25 pontos de amostragens. As coletas do período chuvoso aconteceram entre os dias 14 a 17 de março de 2014 e a de estiagem nos dias 12 a 14 de agosto do mesmo ano.

Para a análise da concentração total dos metais nos sedimentos foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) no Laboratório de Geoquímica Ambiental localizado na UFOP.

A primeira etapa das análises das amostras dos sedimentos foi a secagem, seguida por quarteamento e por fim peneiramento. Após o peneiramento foi necessária a conversão destes em soluções para que os analitos de interesse fossem quantificados. Esta conversão consistiu na digestão total da porção mais fina das amostras de sedimentos, pois os metais e metaloides se associam às frações mais finas (FÖRSTNER 2004).A digestão total foi de acordo com a metodologia desenvolvida por Moutte (2003) que consiste no ataque com diversos ácidos e aquecimento para a abertura das amostras de sedimentos. Após, as alíquotas serão analisadas por ICP-OES.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os metais pesados a serem discutidos são: chumbo, cromo e magnésio. Para a discussão utilizaram-se os valores referências da Resolução 274/2000. O chumbo (Pb) em uma amostra foi acima de 91,3 mg/kg (valor de referência), no período chuvoso. Essa amostra pertence a estação de amostragem P9D a qual foram mesuradas concentrações de 93,66 mg/kg de chumbo. Esse ponto de coleta localiza-se em Abre Campo, no tributário Rio Santana, afluente da bacia hidrográfica do Rio Matipó que recebem esgotos domésticos. Segundo a Cetesb (2009) o esgoto doméstico e a queima de combustíveis fósseis são fontes de chumbo.

Enquanto que no período chuvoso algumas concentrações foram abaixo de 35 mg/kg. Outras apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção de 14 mg/kg, 6

(período chuvoso) e 19 (período de estiagem); inclusive a amostra do ponto de coleta P9D, conforme FIGURA 1-A.

O cromo em todas as amostras de sedimentos apresentou as concentrações acima do valor de referência de 90 mg/kg (FIGURA 1-B). Foi verificada a proporção das concentrações entre o níquel e o cromo nos sedimentos visto que esses elementos são classificados como calcófilos, segundo Goldschmidt (1923) e Roeser (2007). Observou-se que em alguns pontos as proporções desses elementos são distintas. Ao verificar a proporção do elemento cromo com o ferro observaram-se quantidades similares entre eles na maioria dos pontos de amostragem, conforme apresentado na FIGURA 1-C. Esse fato pode ser explicado porque o caráter calcófilo do cromo só é intenso na ausência de oxigênio ou quando a quantidade desses é insuficiente para oxidar todo o cromo disponível (KRAUSKOF, 1967). Nos demais casos o cromo é litófilo e o ferro pertence a esse grupo (GOLDSCHMIDT, 1923). Tem-se como exemplo da ocorrência desses dois elementos no mineral cromita ($FeCr_2O_4$). Esse mineral ocorre geralmente associado aos minerais olivina e magnetita os quais constituem as rochas enderbito e metabasalto. Segundo Krauskof (1967) o cromo e o ferro podem ser encontrados em rochas ígneas como o tonalito que estão presentes na região de estudo.

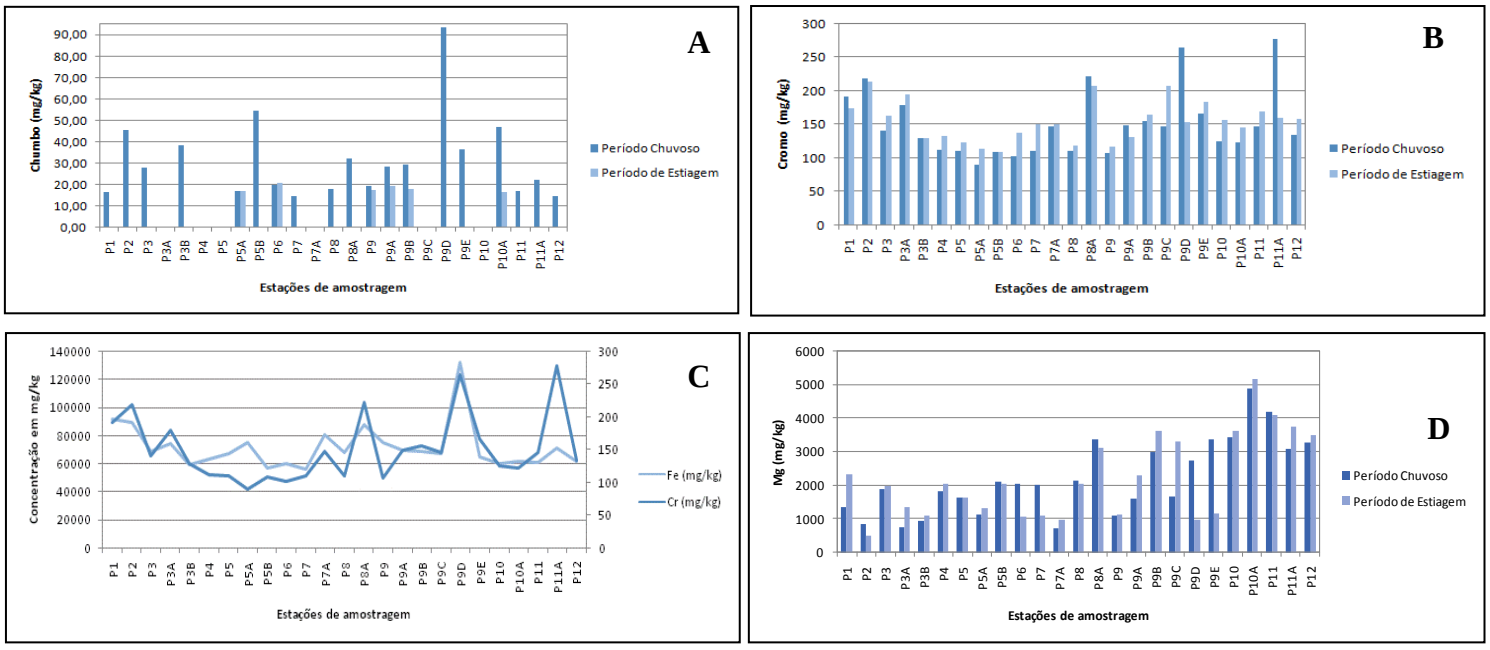


Figura 1: A- Concentração de chumbo mensuradas nos sedimentos B- Concentração de cromo mensuradas nos sedimentos C- Distribuição de cromo e ferro nos pontos de amostragem D- Concentração de magnésio mensurada nos sedimentos

O Mg foi encontrado em todas as amostras conforme apresentado na FIGURA 1-D .A média de suas concentrações foram 2213 mg/kg de Mg na estação chuvosa e na estação de estiagem as médias foram de 2131,27 mg/kg de Mg. O cálcio (Ca) e magnésio (Mg) são

elementos tipicamente litófilos no sentido da classificação de Goldschmidt (1923). Foram observadas proporções similares das concentrações desses elementos no período chuvoso. No período de estiagem foi verificada a mesma tendência. As fontes desses elementos pode ser devido ao intemperismo do feldspato, do piroxênio, anfibólio, quartzo presentes nas rochas da região.

4. CONCLUSÃO

A origem dos metais apresentadas provavelmente pode ser justificada por uma fonte litológica, porém as ações de uso e ocupação do solo podem intensificar as concentrações desses elementos. As atividades presentes na região como a agricultura, pecuária, mineração com um manejo inadequado e o grau de urbanização sem um planejamento favorecem a liberação de alguns elementos. Esses podem atingir as águas superficiais e subterrâneas a partir do escoamento superficial do solo, da lixiviação ou da descarga direta, podendo ser detectados nos sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio Matipó.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem o apoio financeiro obtido para o desenvolvimento desta pesquisa à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) e à Fundação Gorceix.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB- COMPANHIA TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. *SÉRIE RELATÓRIOS QUALIDADE DAS ÁGUAS INTERIORES NO ESTADO DE SÃO PAULO*. APÊNDICE A. Secretaria Estadual de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2009.

ESTEVES, F. A. *Fundamentos de limnologia*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 263 p.

FÖRSTNER, U. Traceability of sediments analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. v. 23, n. 23, p. 217-235, 2004.

GOLDSCHMIDT, V. M. *Geochemische Verteilungsgesetze der elemente. Videnskapsselskapets Skrifter* I, Mat. Naturw. KI. N. 3/4. 1923.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soil and plants*. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

KRAUSKOF, K. B. *Introduction to geochemistry*. McGraw-Hill, 1967.

MOUTTE, J. 2003. Procedure for multiacid digestion of rocks and minerals. *Géochimine*. Disponível em: <http://www.emse.fr/USERS/HTML/moutte/enplasma/prepar.htm#top>. Acesso em: 12 ago. 2014.

ROESER, H. P. M.; FRIESE, K; DE LENA, J. C.; NALINI Jr., H. A.; PARRA, R. R. (2007). Contaminação Natural versus poluição Antrópica em águas e sedimentos do NE do Quadrilátero Ferrífero, MG *XI. CBGq* – Abstracts – CD – ROM

ZHENG, N.; WANG, Q.; LIANG, Z. ZHENG, D. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City. Northeast China. *Environmental Pollution*. v.154, p. 135-142, 2008.

AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO POR TÓXICOS – CT DE UM TRECHO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PEIXE, MINAS GERAIS

Laura Pereira do NASCIMENTO[1], Hubert Mathias Peter ROESER[2], Aníbal da Fonseca SANTIAGO[3], Deyse Almeida dos REIS[4], Lorena Soares Laia CABRAL [5].

1 – Mestranda em Engenharia Ambiental, UFOP – Brasil, lauraifmg@gmail.com; 2 - Departamentos de Engenharia Ambiental – UFOP – Brasil, hubert-deamb@em.ufop.br; 3- Departamento de Engenharia Civil – UFOP – Brasil, anibal@em.ufop.br; 4 – Doutoranda em Engenharia Ambiental, UFOP - Brasil deysereis.reis@gmail.com; 5 – Mestranda em Engenharia Ambiental, UFOP - Brasil lorena.slc17@gmail.com.

Resumo – A partir dos dados de 11 anos de monitoramento da qualidade de água da estação RD030 de qualidade de água do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) foi calculado o Indicador de Contaminação por Tóxicos para cada ano da série histórica em um trecho da bacia hidrográfica do Rio Peixe. As variáveis limnológicas que sofreram alterações ambientais e que contribuíram para a ocorrência de uma CT "Alta" ao longo dos anos foram o cianeto livre e o chumbo total. Essa situação pode indicar que a bacia apresenta certa vulnerabilidade em relação ao despejo de efluentes industriais.

Palavras-Chave – Indicador Contaminação por Tóxicos (CT), Qualidade da água, Poluição.

Abstract - Based on a series of 11 years of water quality data from a monitoring station (RD030) at Rio do Peixe River Basin of the Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), it was calculated the Contamination Index (CT) for each year of the series. The limnological variables that suffered environmental changes over the years and contributed to the occurrence of a "High" CT were free cyanide and total lead. This situation may indicate that the basin has some vulnerability to industrial effluent discharges.

Keywords - Contamination Index (CT), Water Quality, Pollution.

1. Introdução

O monitoramento das condições das águas fornece informações que subsidiam as decisões relativas à gestão dos recursos hídricos. No entanto, faz-se necessário a manipulação e interpretação correta desses dados a fim de refletir as reais condições hídricas, seja quantitativa ou qualitativa.

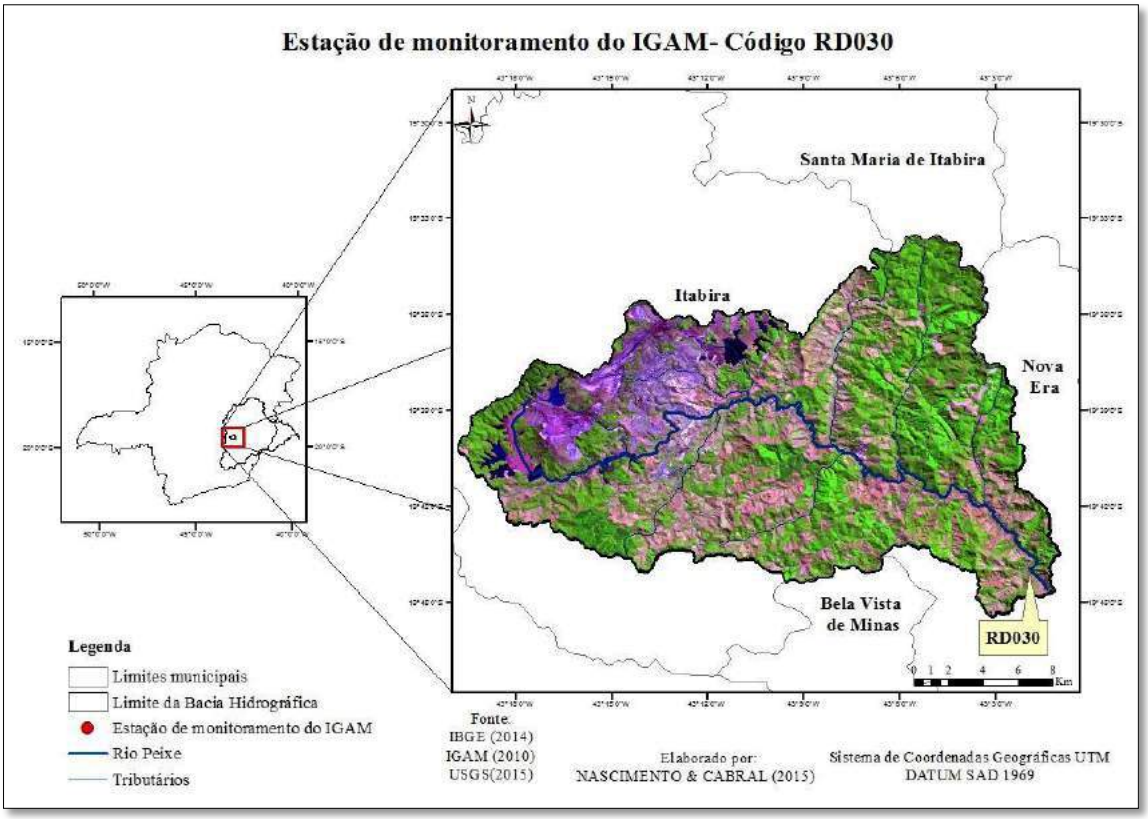
A partir disso foram criados indicadores ambientais que permitem avaliar um corpo hídrico quanto ao atendimento aos limites legais e suas metas de qualidade estabelecidas pelo enquadramento, tais como o Indicador de Contaminação por Tóxicos (CT) (IGAM, 2009). Estes permitem sintetizar várias informações em um número único, facilitando a compreensão e a comunicação da situação hídrica para o público leigo.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo realizar uma análise espaço-temporal a partir da aplicação do Indicador Contaminação por Tóxicos (CT) em um trecho da bacia hidrográfica do Rio Peixe, Minas Gerais.

2. Materiais e métodos

A bacia hidrográfica do Rio do Peixe é uma sub-bacia do Rio Piracicaba que por sua vez pertence à bacia do Rio Doce (Figura 1). A sua área de drenagem abrange os municípios de Itabira e Nova Era. Em relação à pedologia, predominam-se os solos latossolo vermelho-amarelo, latossolo vermelho e argissolo vermelho amarelo. Quanto ao uso do solo, esta bacia possui um conjunto expressivo de atividades econômica tais como: siderurgia, indústria têxtil e mineração de ferro. Além disso, há uma expressiva concentração urbana e massivos reflorestamentos por monocultura de eucaliptos para produção de carvão vegetal e celulose.

Figura 1: Mapa de localização da área de estudo.



Fonte: IGAM (2010); USGS (2015); IBGE (2014).

Para o cálculo do Indicador Contaminação por Tóxicos (CT) utilizaram-se dados de monitoramento de qualidade da água da estação RD030 do IGAM para o período de 2003 a 2013, constituindo uma série histórica de 11 anos. Tais dados foram obtidos através de planilhas do Excel® disponíveis na página eletrônica do Portal InfoHidro (IGAM, 2015).

A partir disso, 14 parâmetros de qualidade da água foram selecionados e tiveram seus valores comparados com os limites estabelecidos para as classes de enquadramento dos corpos de água determinadas pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008). De acordo com essa deliberação, o Rio Peixe está enquadrado na classe 2.

O indicador contaminação por tóxicos é classificado em Baixa (B), Médio (M) ou Alto (A). Na classe baixa as substâncias tóxicas apresentam concentrações iguais ou inferiores a 20% dos limites de classe de enquadramento do trecho do corpo de água onde se localiza o ponto de amostragem. Na classe média ocorrem concentrações entre 20% e 100% dos limites mencionados, e na classe alta às concentrações são superiores a 100% dos limites. A pior situação do conjunto de resultados define a faixa de contaminação (IGAM, 2009).

3. Resultados e discussão

A classificação do CT para a série de 11 anos está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação do Indicador Contaminação por Tóxico – CT

	Anos										
Parâmetros (mg/L)	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Nitrogênio A. Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Arsênio Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Bário Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Cádmio Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Chumbo Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A
Cianeto Livre	B	B	B	B	B	B	A	A	B	B	B
Cobre Dissolvido	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Cromo Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Fenóis Totais	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Mercúrio Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Nitrato	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Nitrito	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Zinco Total	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
CT Final	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	Alta	Alta	Baixa	Baixa	Alta

Significados: CT Baixa(B), CT Média (M) ou CT Alta (A)

Fonte: Próprios autores.

Observa-se que nos anos de 2003 até 2007 o Rio Peixe permaneceu com um CT “Baixa”. Porém, verifica-se que nos anos de 2009 a 2010 o Rio Peixe alterou de uma CT “Baixa” para um CT “Alta”, ou seja, houve uma piora nas condições de qualidade da água em relação aos anos anteriores. Já nos anos de 2011 e 2012 o Rio Peixe voltou a apresentar um CT “Baixa”. E por fim, no ano de 2013 o Rio Peixe teve uma piora novamente apresentando um CT “Alta”.

As variáveis limnológicas que sofreram alterações ambientais significativas e contribuíram para a ocorrência de uma CT “Alta” ao longo destes anos foram as variáveis: cianeto livre e o chumbo total. A ocorrência da CT “Alta” do cianeto livre nos anos de 2009 e 2010 indica que atividades industriais de metalurgia e galvanoplastia na bacia hidrográfica do Rio Peixe como potenciais fontes da contaminação. A ocorrência de chumbo no Rio do Peixe (RD030) está associada por efluentes industriais, sobretudo de siderurgia, indústrias têxteis e de silvicultura desenvolvidas na cidade de Itabira.

4. Conclusões

Apesar da bacia hidrográfica do Rio Peixe abrigar diversas atividades industriais e minerárias a estação RD030 apresentou nos últimos 11 anos uma CT “Baixa”. Os parâmetros chumbo totais e cianeto livre foram responsáveis ou que contribuíram significamente para a ocorrência da CT “Alta” no Rio Peixe

Isso pode indicar que a influência para uma CT “Alta” está sendo mais das áreas de concentração de indústrias do que nas áreas onde ocorre a extração mineral. Portanto, deve-se dar uma atenção maior para o monitoramento e na fiscalização nos despejo de efluentes das empresas localizadas na bacia do Rio Peixe.

Enfim, para que o trecho do Rio Peixe se adequem à classe 2 de enquadramento, deve-se impor às empresas a implementação de técnicas mais rigorosas e mais avançadas de tratamento de efluente industriais .

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro à CNPQ; FAPEMIG E FUNDAÇÃO GOERCEIX.

6. Referências bibliográficas

IGAM- INSTIITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS (2009). Monitoramento da qualidade das águas superficiais no estado de Minas Gerais - Relatório trimestral - 1º trimestre de 2010. Disponível em: http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/-relatorios-de-avaliacao-da-qualidade-de-agua superficial. Acesso em: 19 mai. 2015.

IGAM – INSTITUO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. Portal InfoHidro – Informações sobre recursos hídricos. Dados de monitoramento. Disponível em: <http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/serie-historica>. Acesso em: 17 mar. 2015.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008**.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Executivo, Belo Horizonte,2008.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). Earth Explorer: Landsat - 8. Disponível em: <http://earthexplorer.usgs.gov/>. Acesso em: 17 janeiro. 2015.

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO AMBIENTAL NO RIO PIRANGA A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

OLIVEIRA, Edilson[1]; SANTIAGO, Anibal[2]; ROESER, Hubert [3]; PEREIRA, Juliana[4]; REIS, Deyse[5]

1. Aluno de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP. E-mail: edilson.ecologia@gmail.com,
2. Professor Titular do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP. E-mail: anibal@em.ufop.br,
3. Professor Titular do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP. E-mail: hubert-deamb@em.ufop.br,
4. Aluna de Engenharia Civil da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. E-mail: julianaspa7@yahoo.com.br
5. Aluna de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP. E-mail: deysereis.reis@gmail.com

Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - PROAMB

RESUMO

O presente estudo avaliou a qualidade da água da Bacia Hidrográfica Rio Piranga e a degradação ambiental, definiram-se parâmetros químico-físicos e biológicos para análise, identificados *in situ*, sendo eles: Oxigênio Dissolvido (OD), Potencial de Redução da Oxidação (ORP), Turbidez, Temperatura, Condutividade, Resistividade, Sólidos Dissolvidos Totais (TDS) e potencial Hidrogeniônico (pH) que tiveram valores obtidos em campo pelo Multiparâmetro Digital duplo canal MOD HQ40D HACK/USA; já os parâmetros: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrato, Fósforo, Sólidos Totais, *Escherichia coli* (*E. coli*), Coliformes Totais e Cloretos; foram analisados no laboratório. É perceptível a ausência de vegetação nativa e a predominância de monoculturas. As variáveis encontradas nas análises de *E. coli* e Coliformes Totais foram preocupantes, visto que presença em excesso dos mesmos compromete o uso indicado para curso d'água de Classe 02. Os demais parâmetros analisados ficaram dentro dos seus respectivos limites de acordo com a Resolução CONAMA 357 de 2005. Os elevados teores *E. coli* e Coliformes Totais estão diretamente relacionadas com a ausência de tratamento de esgoto e o lançamento do mesmo *in natura* nos corpos d'água.

Palavras chaves: Rio Piranga, Degradação Ambiental, Qualidade da Água, Parâmetros e Análises.

ABSTRACT

This study evaluated the quality of water Watershed Rio Piranga and environmental degradation, have set up chemical-physical and biological parameters for analysis, identified in situ, namely: Dissolved Oxygen (DO), Oxidation Reduction Potential (ORP), turbidity, temperature, conductivity, resistivity, Total Dissolved Solids (TDS) and hydrogen potential (pH) that had values obtained in the field by Digital Multiparameter dual channel MOD HQ40D HACK / USA; since the parameters: Biochemical Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD), nitrate, phosphorus, Total Solids, Escherichia coli (E. coli), Total Coliforms and chlorides; They were analyzed in the laboratory. It is noticeable the lack of native vegetation and the dominance of monocultures. The variables in the analyzes of E. coli and Total Coliform were worrying, since excessive presence of these compromises the intended use to stream Class 02. The other parameters analyzed were within their respective limits in accordance with Resolution CONAMA 357 of 2005. The high levels E. coli and Total Coliform are directly related to the lack of sewage treatment and the release of the same *in natura* into water bodies.

Key words: Rio Piranga, Environmental Degradation, Water Quality, Parameters and Analyses.

INTRODUÇÃO

O processo de ocupação do território brasileiro pelo ocidente, desde sua gênese, em 1500, foi caracterizado pelo modelo predatório, em que europeus impuseram ao Brasil a cultura de exploração dos recursos naturais de forma desordenada, que levou a uma rápida destruição de grande parte da nossa paisagem, em especial as nossas florestas.

A destruição das florestas influencia diretamente na degradação dos ambientes aquáticos, pois a exposição do solo diminui consideravelmente a infiltração e aumentando o escoamento superficial, gerando outros problemas pertinentes para a discussão, como a lixiviação solo e o assoreamento nos cursos d'água.

O objeto de estudo da presente pesquisa é a Bacia Hidrográfica do Rio Piranga, um dos principais afluentes do Rio Doce, que é formado no encontro do Rio do Carmo com o Rio Piranga.

OBJETIVO

Avaliar a qualidade da água por meio de parâmetros químico-físicos e biológicos, para fins de compreensão do processo de degradação ambiental ocorrido no Rio Piranga resultante da ação antrópica no atual modelo econômico de produção.

METODOLOGIA DE PESQUISA

Para o desenvolvimento da pesquisa, realizou-se revisão bibliográfica das metodologias de estudo e pesquisa, através de trabalhos já realizados na Bacia e artigos científicos publicados sobre o assunto para fundamentar a elaboração do trabalho. A partir desta revisão, definiu-se as metodologias adotadas e seus respectivos procedimentos metodológicos.

Para a determinação da influência antrópica na qualidade da água do Rio Piranga, realizou-se levantamento dos parâmetros físico-químicos e biológicos da água em 15 pontos ao longo do rio, onde foram analisados os teores de cada parâmetro, sendo determinado: OD, ORP, Turbidez, Temperatura, Condutividade, Resistividade, TDS, pH, sendo medidos em campo pelo Multiparâmetro Digital duplo canal MOD HQ40D HACK/USA; e os parâmetros: DBO, DQO, Nitrato, Fósforo, Sólidos Totais e Cloretos, analisados no Laboratório de Saneamento da UFOP, de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As análises microbiológicas foram realizadas pelo método *Imunoenzimático Colilert 24 horas*, para determinação do número mais provável de Coliformes Totais e *E. coli* nas águas do Rio Piranga.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos na campanha realizada em março de 2015, estão apresentados na tabela 01.

Tabela 01: Resultados

Rio Piranga - Março 2015															
Parametro	Unidade Medida	Ponto 01	Ponto 02	Ponto 03	Ponto 04	Ponto 05	Ponto 06	Ponto 07	Ponto 08	Ponto 09	Ponto 10	Ponto 11	Ponto 12	Ponto 13	Ponto 14	Ponto 15
ORP	mV	222	264	244	244	318	268	228	241	243	246	135	271	280	274	244
Oxigenio Dissolvido	mg/L	7.52	7.49	7.71	7.43	7.34	7.78	7.21	7.59	7.26	7.19	7.18	7.47	7.02	7.7	7.53
Temperatura da água	°C	21.2	24.2	25.6	26.3	36.5	25.8	27.6	27.1	27	25.9	27.2	26.5	25.5	24.9	26.9
Temperatura do ar	°C	30	32	34	33	33	32	33	33	32	32	33	33	28	26.5	32
Resistividade	mS c -1	0	19.95	15.06	22.29	22.86	0	24.53	32.6	12.89	12.96	12.82	20.77	0	11.97	15.89
TDS	mg/L	338.9	32.33	43.61	29.04	28.2	70.5	26.24	19.6	50.24	49.76	49.55	30.97	153.8	53.86	40.57
Pressão	atm	930	939	938	942	944	945	947	949	949	945	963	968	973	975	977
Turbidez	UNT	6.87	30.2	32.3	28.06	30.8	30.2	28.9	46.6	42.7	18.57	23.6	144.2	12.46	63	142
pH	-	6.87	7.38	7.49	7.48	4.49	7.67	8.03	8.08	7.67	7.62	7.06	7.71	7.76	7.95	8.06
Condutividade	µS/cm	475.1	42.67	62.81	43.6	42.51	115.2	39.61	29.6	75.19	75.46	78.04	46.97	228.2	81.19	61.34
Altitude	m	750	658	662	607	590	579	578	554	551	587	426	400	375	378	337
DQO	mg/L	61.4	2.33	2.83	20.83	7.19	11.47	25.59	7.63	40.46	8.01	14.65	19.1	19.82	24.17	34.1
DBO	mg/L	2.2708	2.0308	1.8608	0.7708	0.4808	0.7708	0.1908	1.1508	1.6508	1.0308	0.8608	1.2008	4.3308	1.4008	0.9508
Nitrato	mg/L	2.5	2.4	2.4	2.5	2.6	2.5	2.6	2.3	3.1	3.4	2.9	4.2	5.8	2.9	2.9
Coliforme Totais	NPM/100 ml	12360	14500	8520	6200	7490	9330	3550	4320	18720	18720	18500	18720	22470	19180	14080
E. Coli	NPM/100 ml	11260	1100	860	410	410	410	200	850	100	310	1550	15850	3320	4140	12790
Sólidos Totais	mg/L	5	7	7	6	10	5	7	6	9	8	9	7	16	10	12
Cloretos	mg/L	1.2	0.99	1.12	1.13	1.05	1	1.06	1.28	2.07	1.69	1.68	1.46	8.32	1.18	1.43
Fósforo	mg/L	0.01	0.01	0.04	0.02	0.04	0.05	0.04	0.02	0.09	0.05	0.06	0.05	0.47	0.03	0.09

Os resultados apresentados na Tabela 01 indicaram que a qualidade da água do Rio Piranga encontra-se muito ruim, de acordo com os parâmetros de IQA do IGAM, sendo o valor médio obtido 4,21 para os todos os pontos onde houve coleta de amostra de água. É possível verificar que o parâmetro Coliformes Totais está influenciando os resultados do IQA, visto que o mesmo registrou resultados acima dos valores previstos pela Resolução CONAMA Nº 357 de 2005 para o padrão de qualidade da água de Classe 02.

A DQO apresentou valores relativamente baixos. Apenas no Ponto 01, localizado no município de Capela Nova, verificou-se grande pico, o que pode ser entendido pela quantidade elevada de íons e cátions livres na água, visto que no mesmo ponto, a Condutividade Elétrica e TDS, também apresentaram valores elevados em relação aos outros pontos. Valores para Condutividade acima de 100 µS/cm indica possível contaminação do corpo d'água de acordo com CETESB (2009). Nesse ponto também observou-se um pico nos valores de *E. coli,* o que indica contaminação fecal de animais de sangue quente, visto que a região possui predominância em seu uso e ocupação do solo com áreas de pastagens. É possível que os valores obtidos de *E. coli* também tenham relação com o lançamento de esgoto *in natura,* visto que em nenhuma região da Bacia, há tratamento de esgoto.

O pH apresentou valores considerados dentro da normalidade, exceto no ponto 05, coletado no município de Piranga/MG, no Ribeirão Pirapetinga, afluente da margem esquerda do Rio Piranga, que indicou maior acidez da água, porém não há evidências de relação com ação antrópica, a acidez indicada na água pode ser justificada pela formação litológica, pois há predominância de calcário dolomítico na região, entre os minerais que compõe geologia do local, o que indica liberação de fosfato na água, diminuindo o pH.

A Turbidez apresentou valores relativamente altos, em especial no Ponto 12, localizado em Ponte Nova/MG, município com maior densidade demográfica dentro da bacia, fato que está diretamente relacionado com a quantidade de sólidos suspensos no corpo d'água. Sendo assim, o lançamento de esgoto em excesso, sem o devido tratamento, aumentou a quantidade de matéria orgânica nesse ponto do rio. Outro fator importante para justificar o aumento da Turbidez é a ausência em maior escala, em

relação a outros pontos da bacia, da retirada da vegetação, o que provoca, em períodos chuvosos, um carreamento maior de partículas para o rio.

O OD apresentou pouca variação em todo percurso, apresentando valores aceitáveis, devido à baixa carga de matéria orgânica e à grande capacidade do Rio Piranga de autodepuração. Mesmo havendo o lançamento de esgoto *in natura*, a DBO apresentou valores relativamente baixos em todo o rio. Os valores encontrados para ORP estiveram dentro da normalidade, visto que nenhum apresentou valores negativos, indicando não haver redução do oxigênio presente na água.

Os valores elevados para os Coliformes Totais observados podem ser explicados pela ausência de tratamento de esgoto, pois o mesmo é lançado *in natura* nos corpos d'água. Conforme dados do IBGE (2008), dos 69 municípios de maior relevância dentro da Bacia do Rio Piranga, nenhum realiza o tratamento de esgoto.

Conforme análise empírica em campo percebe-se que a paisagem está bem deteriorada, pois há pouca vegetação nativa e nota-se que o solo está exposto em grande parte da Bacia, principalmente próximo às margens do Rio Piranga. As degradações acontecem em sua maioria pela implantação de áreas de pastagens, uso intensivo do solo para a agricultura e urbanização sem planejamento adequado.

CONCLUSÃO

Os resultados da Bacia Hidrográfica Rio Piranga, trouxeram grande preocupação em torno da Qualidade Ambiental da área em estudo, principalmente no que se diz respeito a *E. coli* e Coliformes Totais, que ficaram bem acima do nível aceitável para os padrões de qualidade de água para Classe 02, como é enquadrado o Rio Piranga pelo IGAM. Entende-se que a coleta do esgoto antes de ser lançado e a implantação das ETEs (Estações de Tratamento de Esgotos), é a solução mais plausível para o fim ou a diminuição da degradação dos recursos hídricos em toda Bacia, evitando que o esgoto seja lançado *in natura* no curso d'água. É importante observar a tecnologia adotada para o tratamento, pois não basta somente a implantação da ETE, pois o tratamento deve ser a nível terciário, visando a remoção de *E. coli* e Coliformes Totais, que é o maior problema encontrado na água do Rio Piranga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB- COMPANHIA TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.. Série relatórios qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Apêndice A. Secretaria Estadual de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2009.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005). Resolução do CONAMA N° 001 de 23 de janeiro de 1986. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>. Acesso em: jan. 2015.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2008). *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008)*. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br >. Acesso em: nov. 2014.

IGAM (2010). Instituto Mineiro de Gestão das Águas. *Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais da Bacia do Rio Doce* – Relatório Anual 2009.

SEMAD - Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (2015). Disponível em:< http://www.meioambiente.mg.gov.br/biblioteca>. Acesso em: out. 2014.

Avaliação espaço-temporal do fator de enriquecimento de metais e semi-metais em amostras de solo após incêndio na Estação Antártica Comandante Ferraz

Edgar H. SHINAGAWA[1*]; Rubens C. L. FIGUEIRA[1]; Charles R. de A. SILVA[1]; Andreza P. RIBEIRO[2]; Tailisi H. TREVISANI[1]; Rosalinda C. MONTONE[1]

[1] Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Brasil

[2] Universidade Nove de Julho

[*] Autor correspondente: edgar.shinagawa@gmail.com

Resumo

Em fevereiro de 2012, um incêndio destruiu a Estação Antártica Comandante Ferraz, liberando diversos compostos para o meio ambiente. Desde então, processos de remoção de resíduos e reconstrução da estação vem sido realizados. Para avaliar os efeitos destes procedimentos, amostras de solo foram coletadas em diferentes períodos pós-acidente. A concentração parcial de metais e semi-metais foi determinada através de ICP-OES e o fator de enriquecimento utilizado para comparação entre amostras de diferentes datas. Os resultados mostram que após o início da remoção de resíduos, os valores de fator de enriquecimento diminuíram em 5, dos 11 pontos amostrados. Ainda assim, altos valores deste parâmetro são encontrados para cobre, chumbo e zinco, indicando uma concentração significativa destes metais.

Palavras-Chave – ICP-OES; Ilha Rei George

Abstract

In February 2012, a fire destroyed the Comandante Ferraz Antarctic Station, releasing several compounds to environment. Since then, waste removal and station reconstruction process of the station have been carried out. To evaluate the effects of these procedures, soil samples were collected in different post-fire periods. Partial concentration of metals and semi-metals was determined by ICP-OES and enrichment factor used for comparison between samples from different dates. Results reveals that following the start of the removal of wastes, the enrichment factor have felt in 5 of the 11 samples analyzed. Still, high values of this parameter are found for copper, lead and zinc, indicating a significant concentration of these metals.

Keywords – ICP-OES; King George Island

1. INTRODUÇÃO

A Estação Antártica Comandante Ferraz, instalada em 6 de fevereiro de 1984, é localizada à latitude aproximada de 62ºS, na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, arquipélago Shetlands do Sul. Na madrugada do dia 25 de fevereiro de 2012, uma falha nos geradores da estação iniciou um incêndio que se alastrou e consumiu cerca de 70% das instalações.

Amostras de musgos coletadas em março de 2012 mostraram indícios de introdução de hexaclorobenzeno (HCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) para o ambiente (COLABUONO et al., 2013). Coletas de solo também foram realizadas no mesmo

período, apresentando fatores de enriquecimento de cobre, chumbo e zinco de até 213, 1320 e 1153; respectivamente, sendo os dois últimos em elevada quantidade na fração lixiviável (GUERRA et al., 2013).

Em outubro de 2012 iniciaram-se os processos de reconstrução da estação, com a instalação de módulos emergenciais (SECIRM, 2014) e remoção de resíduos, que inclui o solo impactado pelo acidente, sendo esperado que se observe a diminuição da concentração destes metais ao longo do tempo.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista o incêndio ocorrido na Estação Antártica Comandante Ferraz e a liberação de diversos compostos e elementos para o ambiente, este trabalho tem por objetivo avaliar a concentração de metais e semi-metais de interesse ambiental (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em amostras de solo coletadas em diferentes períodos após o acidente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 AMOSTRAGEM DE SOLO

Utilizando-se escavadeira e espátula, 11 (onze) amostras de solo foram coletadas nas proximidades do antigo módulo principal da estação em dois diferentes períodos (março de 2013 e fevereiro de 2014), conforme mostrado na **Figura 1**:

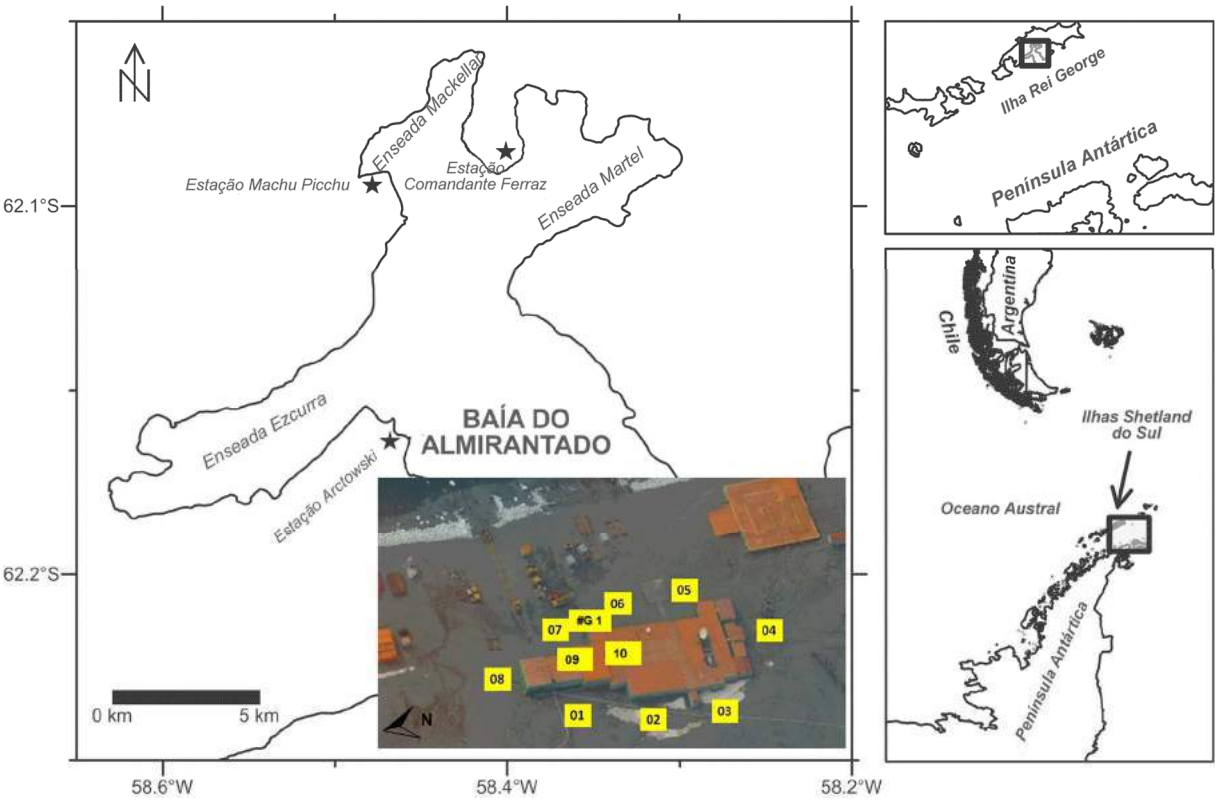


Figura 1 - Localização dos pontos de amostragem de solo

Amostras coletadas em outras penínsulas onde não existe ocupação humana serviram como pontos de controle para este estudo.

2.1 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

As amostras foram secas e homogeneizadas, sendo preparadas para análise utilizando uma adaptação da metodologia 3050b (USEPA, 1996), onde sucessivas adições de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio são realizadas sob aquecimento a fim de promover a lixiviação de metais adsorvidos à superfície dos grãos. A solução obtida foi analisada utilizando a técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), de acordo com a metodologia 6010c. (USEPA, 2007).

A verificação da eficiência de extração do método foi realizada utilizando material de referência certificado SS-2 (n=9) – fornecido pela EnriroMAT. Todos os elementos analisados apresentaram concentrações dentro do intervalo de tolerância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de metais obtidas foram utilizadas para o cálculo de fator de enriquecimento ($F.E.$), segundo a equação:

$$F.E. = \frac{\left({}^{Me}/_{Sc}\right)_{amostra}}{\left({}^{Me}/_{Sc}\right)_{amostra-controle}}$$

Onde $\left({}^{Me}/_{Sc}\right)$ é a razão entre a concentração do metal e a concentração de um elemento normalizador, que não possui fontes artificiais, neste caso, o Sc (LEE et al., 1997). A utilização deste parâmetro reduz flutuações causadas por diferenças de granulometria e mineralogia além de apontar enriquecimento (F.E. > 1) ou depleção (F.E. <1) dos elementos em questão (LEE et al., 1997).

Os valores de fator de enriquecimento de março de 2013 e fevereiro de 2014 são apresentados, respectivamente, nos gráficos das **Figura 2** e **Figura 3**:

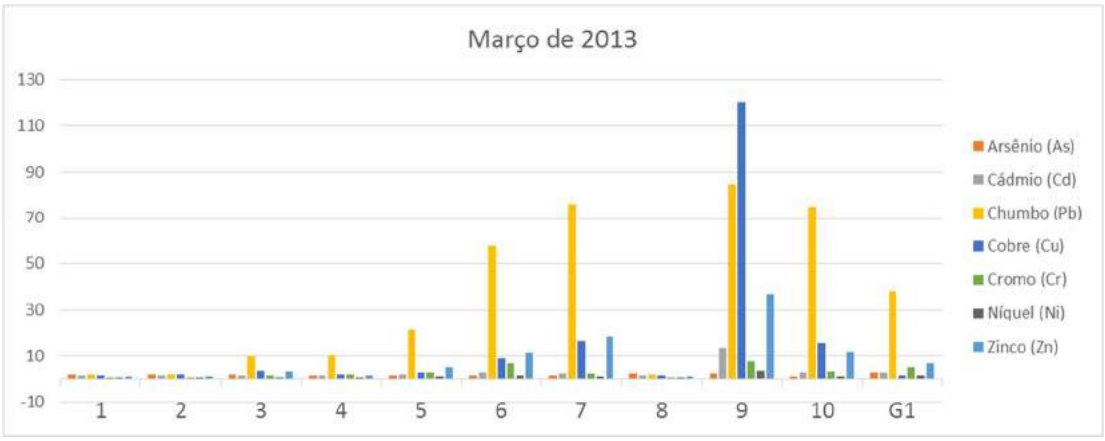


Figura 2 - Fatores de enriquecimento de amostras coletadas em março de 2013

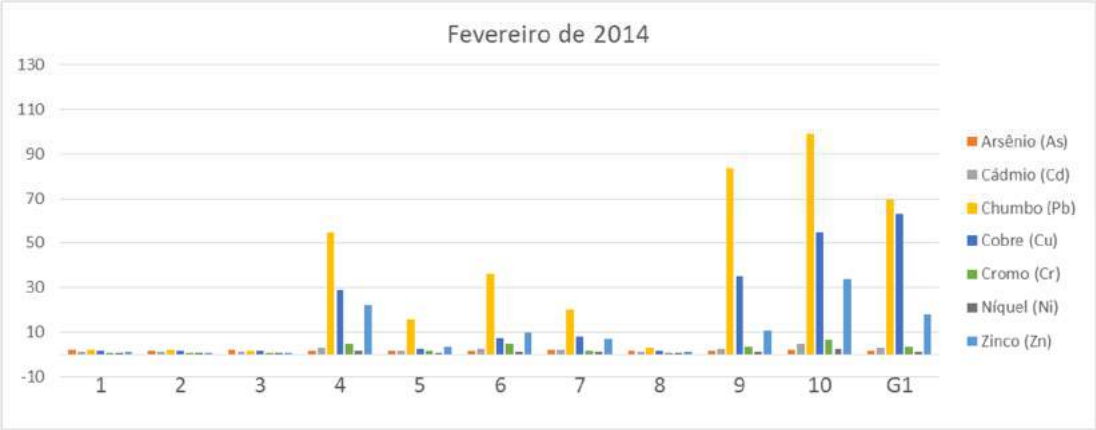


Figura 3 - Fatores de enriquecimento de amostras coletadas em fevereiro de 2014

Observa-se que nos pontos 1, 2 e 8 foram constatados baixos valores de fator de enriquecimento, indicando ausência de introdução antrópica destes elementos. As amostras 3, 5, 6, 7 e 9 apresentam diminuição deste parâmetro em alguns metais. Esta queda pode ser atribuída ao processo de remoção de resíduos, que retirou o solo impactado. Nos demais pontos – 4, 10 e G1 – é constatado um aumento no fator de enriquecimento de Cu, Pb e Zn, possivelmente causados pela movimentação de máquinas transportando materiais durante a remoção de resíduos e reconstrução da base.

5. CONCLUSÃO

Os valores de fator de enriquecimento obtidos neste estudo indicam redução no impacto causado pelo incêndio após o início do processo de remoção de resíduo, tendo sido observada queda deste parâmetro em 5 dos 11 pontos amostrados. Ainda assim, altos valores de fator de enriquecimento de cobre, chumbo e zinco são encontrados, indicando alta concentração destes metais.

6. REFERÊNCIAS

COLABUONO, F. I. et al. Persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses after fire in Brazilian Antarctic Station. **XI SCAR Biology Symposium**, n. March 2012, p. 1–4, 2013.

GUERRA, M. B. B. et al. Post-fire study of the Brazilian Scientific Antarctic Station: Toxic element contamination and potential mobility on the surrounding environment. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 21–27, 2013.

LEE, P. K. et al. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. **Science of the Total Environment**, v. 201, n. 1, p. 1–15, 1997.

SECIRM. **Programa Antártico Brasileiro**. Disponível em: <https://www.mar.mil.br/secirm/proantar.html>. Acesso em: 18 fev. 2015.

USEPA. Method 3050b: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils - Revision 2. 1996.

USEPA. Method 6010c - Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. n. February, 2007.

Fatores condicionates da dinâmica do níquel em perfil de intemperismo em Barro Alto – Goiás

Edi GUIMARAES[1], Gildas RATIE[1,2],Jérémie GARNIER[1], DelphineJOUVIN[2], Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER[3], Alexandre GELABERT[4],Julius NOUET[2], Cécile QUANTIN[2]

[1]UnB, IG -ICC Centro, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-970, Brasilia-DF, Brazil
[2] UMR 8148 GEOPS, Université Paris Sud, CNRS, 91405 Cedex, France
[3] Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France
[4] Institut de Physique du Globe de Paris, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

Resumo

Amostras de testemunho na frente de lavra de níquel laterítico sobre rochas ultramáficas, de Barro Alto (GO) foram analisadas, visando a determinação da especiação isotópica do Ni e suas associações química e mineralógica. As análises mostram que o intemperismo nesta seção difere do modelo de perfis lateríticos sobre estas rochas e que a distribuição do δ^{60}Ni varia ao longo da seção de -0,04 à 1,43 ‰, sem relação clara com a composição química ou mineral. Os níveis mais enriquecidos em Al sugerem uma alteração a partir de gabro ou gabro-norito intercalado nas rochas ultramáficas. A presença de veio de quartzo, gerado por tectonismo, parece ter controlado a circulação de água meteórica, provocando uma evolução intempérica particular. Estes aspectos – variação litológica e tectonismo – são fatores condicionantes da evolução do perfil laterítico e da distribuição isotópica do níquel.

Abstract

Drilling samples of a lateritic nickel mining of ultramafic rocks from Barro Alto (GO) were analyzed, in order to measure the isotopic speciation of Ni and its chemical and mineralogical associations. The analyze show that weathering on this section differs from lateritic profiles model on these rocks and that the distribution of δ60Ni varies along the section of -0.04 to 1.43 ‰, with unclear relation with chemical or mineral composition. The levels more enriched with Al suggest there was a change from gabbro or gabbro-noritos intercalated in ultramafic rocks. Presence of quartz vein, generated by tectonic event seems to have controlled meteoric water circulation, causing a particular weathering evolution. These aspects - lithological variation and tectonics – are factors which determine the evolution of the laterite profile and nickel isotopic distribution.

Palavras-chave : intemperismo, isótopos de níquel, Barro Alto. Proterozóico.

1. Introdução

Os complexos de Barro Alto, Niquelândia e Cana Brava – maciços ultrabásicos acamadados, com direção aproximadamente N-S – são expostos na porção interna da Faixa Brasília, centro do Brasil. Datados como do Proterozóico Superior e metamorfizados em fácies anfibolito e granulito (Ferreira Filho *et al* 2010), estes corpos são constituídos por dunitos, piroxentos e noritos que se intercalam, com predomínio ora de um, ora de outro litotipo. A acumulação do níquel pelo intrmperismo sobre rochas, descrito inicialmente na Nova Caledônia (Lacroix 1942 *in* Oliveira 1999). Também reconhecidas no Brasil (Pecora 1944 *in* Oliveira 1999), as clássicas sucessóes lateríticas niquelíferas (Trescasse 1973 *in* Melfi 1974, Manceaun & Calas 1985) sobre as rochas ultrabásicas de Niquelândia e Barro Alto (lMelfi 1974, Trescasse & Oliveira 1981). O níquel acumulado nos filossilicatos e nos óxidos em Barro Alto resulta das transformações minerais de dunitos e piroxenitos por processos hidrotermais e intempéricos (Melfi 1974). Trabalhos mais recentes buscam o

entendimento de associações da especiação dos elementos durante o intemperismo (Becquer *et al* 2006, Garnier *et al* 2009, Quantin *et al* 2008, Ratie *et al* 2015).

Este trabalho apresenta dados analíticos de materiais de intemperismo provenientes da área de explotação em Barro Alto e uma breve discussão sobre fatores atuantes no intemperismo na especiação do níquel ao longo do intemperismo .

2. Materiais e Métodos

Visando a caracterização mineral e química foiam determinadas a composição química e a composição isotópica das amostras, proveniente do testemunho da perfuração de 28 m, fornecido pela companhia Anglo América. Estas foram analisadas por difração de raios-X (IG/UnB), microscopia eletrônica MET (Aix-Marseille), bem como por microscopia de fluorexcência X em síncrotron – EXAFS - (Campnas, Brasil e Soleil, França).

Para a determinação da composição química, as amostras foram preparadas por digestão em $HClO_4$, HF, HNO_3, HCl analisadas por AAS (Orsay, GEOPS), posteriormente medidas em MC-ICP-MS (IFREMER, Brest).

3. Resultados

O testemunho estudado compreende uma porção de material intemperizado sobreposto à rocha-mãe. O pacote intemperizado é cortado por um intervalo quartzoso (aproximadamente 8 m) com alguma impregnação ferruginosa. Comparado à exposição na frente lavra, este intervalo corresponde a um veio de quartzo, posicionado segundo a orientação das rochas da regiâo (mergulho para NW), interpretado como relacionado ao evento de deformação regional. Este veio apresenta-se bastante fraturado, contendo cristais de quartzo orientados, possivelmente segundo circulação de fluidos no interior de fraturas.

Na porção inferior da seção (28 a 25 m) a rocha-mãe é constituída essencialmente por serpentina, sendo a clorita um constituinte traço, da mesma forma que, ocasionalmente, o anfibólio. Traços de esmectita são indicados na fração argila. A composição química é dominada por sílica (cerca de 40%) e MgO (33 a 35%), sendo os teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3, respectivamente abaixo de 8,5 e de 1,6, enquanto o Ni é menor que 0,7.

De 25 até 23 m, a composição mineral permanece a mesma, enquanto a composição química se altera levemente, pelo pequeno aumento da sílica (até 45%) e de Fe_2O_3 (9 a 10%), diminuição do MgO (30 a 33%) e de Al_2O_3 (até 0,3%), enquanto há pronunciado aumento de Ni (1,23 a 1,47).

No intervalo de 23 a 18 m, permanece a tendência de aumento de sílica (até 50%), do Fe_2O_3 (até 13%) e do Ni (1,07 a 2,05), de diminuição do MgO (até 20%), enquanto são aleatórios os baixos valores de Al_2O_3 (0,13 a 1%). Embora a serpentina seja ainda o principal constituinte, ocorre importante mudança na composição mineral, com o desaparecimento da clorita, o aparecimento do quartzo, bem como do talco, da goethita e da esmectita no intervalo 19 e 18 m.

Entre 18 e 15 m, observa-se importante mudança na composição tanto mineral, quanto química. Embora ainda mantidos, a serpentina, o quartzo e a goethita são constituintes menores ou traço, enquanto a esmectita passa a ser o constituinte maior. A diferença maior deste intervalo em relação ao subjacente se refere à composição química, marcadamente pela forte deficiência em MgO (5,9 a 8,7%), brusco aumento de Fe_2O_3 (24,4 a 32,1%) e de Al_2O_3 (1,23 a 5,06), enquanto os valores de sílica (43 a 49%) e de Ni (1,36 a 2,3) permanecem dentro dos limites do intervalo inferior.

O intervalo entre 15 e 7 m, essencialmente de quartzo, tem contribuição menor de goethita. A sílica aumenta de aproximadamente 79 a 92% desde 15 até 10 m, diminuido em seguida para valores em torno de 80% na profundidade de 8 m. Esta variação da sílica tem uma relação inversa com o conteúdo dos demais elementos.

De 7 m para o topo do testemunho, o quartzo é sempre o constituinte maior, enquanto outros minerais – goethita, serpentina, hematita – são constituintes menores ou traços, com distribuição aleatória. Da mesma forma, a composição química não mostra tendência particular, a não ser a correlação inversa entre sílica e Fe_2O_3, enquanto é notável o aumento do MgO (1 a 6%) e do Al_2O_3 (0,4 a 4,74%), em relação ao intervalo silicoso.

Ao longo da seção estudada, é observado o enriquecimento em Ni, nos níveis constituídos essencialmente por filossilicatos (profundidades 23 a 18,) ou destes associados com o ferro (18 a 15 m). Nos níveis ferruginosos próximos à superfície (7 a 0 m) o conteúdo em Ni é superior aos da rocha-mãe, mas inferior aos níveis constituídos por filossilicatos.

A distribuição do δ^{60}Ni varia ao longo da seção de -0,04 à 1,43 ‰ (Tab. 1), Na base do perfil (28 a 22 m) os valores pesados de δ^{60}Ni acompanham os teores de níquel, independentemente da composição mineral ou química. A partir daí em direção ao topo da seção, a correlação o níquel leve é parcialmente associado ao quartzo, à esmectita e ao talco.

4. Discussão e conclusões

Os dados geoquímicos e mineralógicos da seção estudada evidenciam a diferença desta em relação à seqüência clássica de perfis de intemperismo de rochas ultrabásicas e de trabalhos anteriores na regiâo de Barro Alto (Melfi 1974, Trescasse & Oliveira 1981).

As bruscas variações da composição mineral e química (18 a 15 m) em relação ao nível inferior, principalmente o predomínio da esmectita e o elevado conteúdo em Al_2O_3 (1,23 a 5,06), sugerem a existência de um litotipo distinto dos níveis inferiores. Considerando que intercalações de noritos e gabro-noritos são comuns entre as rochas ultrabásicas, este nível corresponde à rocha-mãe, mais aluminosa que as subjacentes.

Alem das associações minerais e da composição química, a assinatura isotópica também mostra ampla dispersão na porção médio-superior da seção.

A porção inferior do perfil guarda a composição do serpentinito e os valores mais positivos de δ^{60}Ni podem estar associados à circulação de fluidos durante o processo de serpentinização.

Em direção ao topo, o veio de quartzo, provavelmente relacionado ao tectonismo, exerceu o controle sobre a circulação de água meteórica, levando a uma evolução particular, tanto do perfil de intemperismo, como na distribuição dos isótopos de Ni.

Assim, o intemperismo ao longo desta seção foi controlado não só pela composição da rocha ultrabásica, mas também por outro litolotipo e por feições tectônicas.

5. Referências

Becquer, T., Quantin, C., Rotte-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C., & Herbillon, A. J. (2006). Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. European Jr. of Soil Science, 57(2), 200–213.

Ferreira Filho, C. F., Pimentel, M. M., de Araujo, S. M., & Laux, J. H. (2010). Layered intrusions and volcanic sequences in Central Brazil: Geological and geochronological constraints for Mesoproterozoic (1.25 Ga) and Neoproterozoic (0.79 Ga) igneous associations. Precambrian Research, 183(3), 617–634.

Garnier, J., Quantin, C., Guimaraes, E., Garg, V. K., Martins, E. S., & Becquer, T. (2009). Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelandia, Brazil. Geoderma, 151(3- 4), 204–214.

Manceau, A., & Calas, G. (1985). Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore-deposits. American Mineralogist, 70(5-6), 549–558.

Quantin, C., Ettler, V., Garnier, J., & Šebek, O. (2008). Sources and extractibility of chromium and nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites. Comptes Rendus Geoscience, 340(12), 872–882.

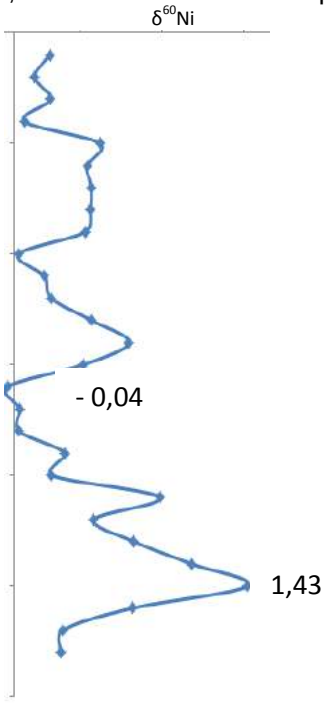
Oliveira S.M.B, Trescases J., & Melfi A. (1992). Lateritic nickel deposits of Brazil. Mineralium Deposita, 27(2), 137–146.

Ratie G., Jouvin D., Garnier J., Rouxel O., Miska S., Guimaraes E.M., Cruz Veira L., Sivry Y., Zelano I., Montarges Pelletier E., Thil F., Quantin C. 2015.Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks**.** Chemical Geology, 402 (8) 68-76.

Trescasse J.J. & Oliveira S.M.B. 1981. A jazida de niquel de Barro Alto. In: Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, 1981, Goiânia. Ata, 1981. v. 1. p. 519-538.

Tabela 1 : Elementos maiores em % de óxidos, Ni % elementar; curva da assinatura isotópica do Ni.

Prof. m	Ni%	SiO2%	MgO%	CaO%	Al2O3%	Fe2O3%
1-2	0,84	73,1	6,3	0,04	0,69	13,2
2-3	0,55	80,3	3,6	0,03	0,39	10,8
3-4	0,6	69,1	1,7	0,01	1,9	21,6
4-5	0,71	60,6	1,0	0,01	1,51	28,9
5-6	0,63	71,7	1,1	0,01	0,55	21,0
6-7	0,76	43,2	1,4	0,01	4,74	40,4
7-8	0,39	81,7	0,8	0,01	0,56	13,4
8-9	0,46	77,4	0,7	0,01	0,73	16,5
9-10	0,24	89,0	0,4	0,01	0,19	8,4
10-11	0,17	92,1	0,3	0,01	0,08	6,5
11-12	0,3	85,1	0,9	0,01	0,35	10,2
12-13	0,25	85,1	0,5	0,01	0,3	10,7
13-14	0,27	87,6	0,5	0,01	0,22	9,9
14-15	0,42	78,9	1,0	0,01	1,29	14,6
15-16	2,3	49,6	8,7	0,05	4,48	24,4
16-17	1,88	43,6	7,1	0,02	5,06	32,1
17-19	1,36	48,9	5,9	0,02	1,23	31,7
18-19	2,05	50,2	21,5	0,02	0,34	13,4
19-20	1,77	51,2	19,1	0,03	0,51	15,4
20-21	1,19	40,8	30,8	0,09	1	12,0
21-22	1,07	46,5	32,1	0	0,13	7,6
22-23	1,26	45,5	30,2	0,02	0,3	9,8
23-24	1,47	40,0	31,8	0,25	1,48	10,4
24-25	1,23	39,9	33,2	0,19	1,69	9,1
25-26	0,77	41,3	33,3	0,15	1,6	8,5
26-27	0,26	40,2	35,3	0,21	1,49	7,9
27-28	0,25	41,5	35,3	0,01	0,5	7,8



CIRCULATION OF ATMOSPHERIC PARTICLES FROM INDUSTRIAL EMISSIONS IN PIRAPORA- MG: SATELLITES IMAGES 1984 - 2011

E. V. RIBEIRO[1]; W. M. TRINDADE[1]; V. L. M. CARVALHO[1]; A. H. HORN[1]; FERREIRA, M. A.2

[1]UFMG- Universidade Federal de Minas Gerais- Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte – MG. elizenev@yahoo.com.br, wallacegeografo@yahoo.com.br, Vilma Lúcia Macagnan Carvalho vilmageografia97@gmail.com, hahorn@gmail.com
[2] UNIMONTES - Rua Francisco Martins, s/n° - Bairro Industrial - CEP 39270-000 – Pirapora – MG marceloalvesmtb@gmail.com

This paper presents an analysis of the circulation of atmospheric particulates from stationary sources located in the industrial district of Pirapora. The regional atmospheric dynamics marked by winds from northeast conditions the preferential movement of particulate southwest. The circulation of the plume of particles is conditioned by two geomorphological corridors: (1) northeast-southwest delimited by the orographic barrier at 600m and (2) the east-west at 800m.

Keywords: Dispersion, Wind direction, Atmospheric Particles.

INTRODUCTION

The pollution of the atmosphere is presented as an important topic in the context of environmental problems today. Two important points should be highlighted: the contribution of urban and industrial areas. The last one, despite the greater size and intensity of problems, has as a mitigating factor of being point sources which enable studies and direct intervention. Although the point source of pollution in industries, the emission of the compounds and the entry of polluting materials into the environment allow distribution and interaction of these in different environmental compartments, especially in soils, vegetation, water and sediment.

In the atmosphere, a number of gases (Co_2, NO_x etc..) stand out due its toxic effects and are intensely studied. Atmospheric particulates, though little known by the environmental media are important markers of the degradation of environmental quality for their chemical composition or adsorbed compounds. Two aspects are crucial about the atmospheric particulate, transport and deposition, since they are related to the size and characteristics of the affected area. From the deposition, the particulate materials interact with the surface of deposition, where they can accumulate and compromise the quality of water, soil, sediment and plants. Moreover, during transport, the presence of these particles in the atmosphere compromise the air quality and can affect the biosphere, compromising even human health.

The knowledge of the dynamics of transport and deposition of particulates is fundamental to understand, preliminarily, the scope of the problems. In this context, this paper presents an analysis of the behavior of atmospheric particles, emitted in the industrial

district of Pirapora, by studying the preferential direction, dispersion and extension of the emission. The particulate emissions in the city of Pirapora industrial district has drawn much attention of the local population and also of the researchers, this is due to constant and visible particulate emissions in the northern portion of the municipal seat. The concern refers to both the risk associated with particulates emitted and the very scope of the deposition of materials.

METHODOLOGY

From the satellite images, in 10.1 Arcgis software, analyzes of direction and measured the distances reached by the plume was performed. Satellite images are often used to identify plumes of smoke / particulates, especially in studies of fires. In Brazil this type of work has been developed by (National Institute for Space Research) INPE in the Cerrado and Amazonia biomes (PEREIRA & SETZER 2009; Almeida-Filho 2003). For this study, Landsat 5 TM images obtained between the years 1984 and 2011 in the RGB-413 color composition were used. According to INPE (2014) band 1 (0.45 to 0.52) shows sensitivity to plumes of smoke coming from fires or industrial activity; band 3 (0.63 to 0.69) for good contrast between occupied with vegetation and used to delimit the urban area; and finally, the Band 4 (0.76 to 0.90) with sensitivity to the morphology of the terrain, allowing to obtain information on Geomorphology, Soils and Geology.

On climatic aspects, we worked with the data of speed and direction of winds. These were obtained from the INMET for PIRAPORA station - MG (WMO: 83483) in the period from 01/01/1961 to 04/10/2014. From the monthly data was constructed a graph of speed and direction of winds.

RESULTS

The results show that the winds preferentially flow from Northeast - NE (31.7%) defining an axis of movement Northeast - Southwest (NE-SW) with predominant speed between 1 to 1.99 km / h. Meteorological data corroborate the results obtained by satellite images, it was found a general direction of particulates west (W) in 85% of the images analyzed. The preferential directions of movement of the particulate: 40.1% Southwest; 29.9% West; 6.9% North (N), 5.3% South-Southwest (SSW) and west-southwest (WSW); 4.2% North West (NW) and 8.02% divided between South (S), East (E), northeast, north-northeast (NNE) and Southeast (SE). In addition to this main direction, the higher density of particles dispersion patterns in 22.4% of samples with predominantly direction to

north and west were observed. The presence of particulates in other directions can be associated with variable winds, so despite having a main direction the image shows particles in another portion of the surface due plume move.

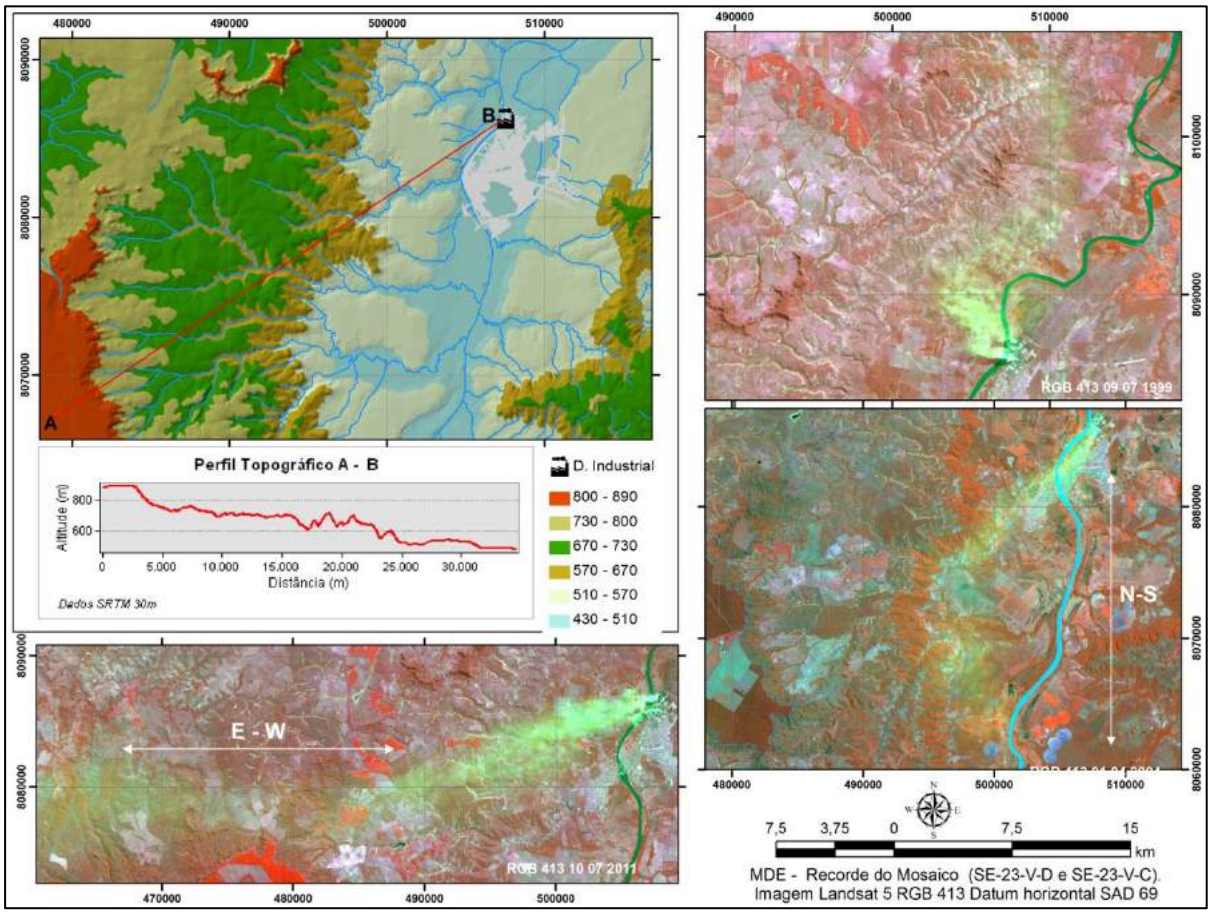


Figure 1 - Terrain Morphology and Plume direction .

On the dimension, the average distance from the main flow of 24.85 km was obtained. The maximum distance was 128.5 km to west and the minimum 2km westward. It is noteworthy that the density of the plume has higher density in an average distance of 15 km.

The great distance reached by the plume and its preferential direction indicate areas that may present environmental risks related to deposition of particulates. Moreover, the bigger distance observed indicates the regional dimension of the dispersion of particles in the atmosphere. The knowledge of the preferential direction, extension and deposition of atmospheric particulates provide information that could be used in studies of affected environmental compartments, directing, for example, the choice of sampling locations.

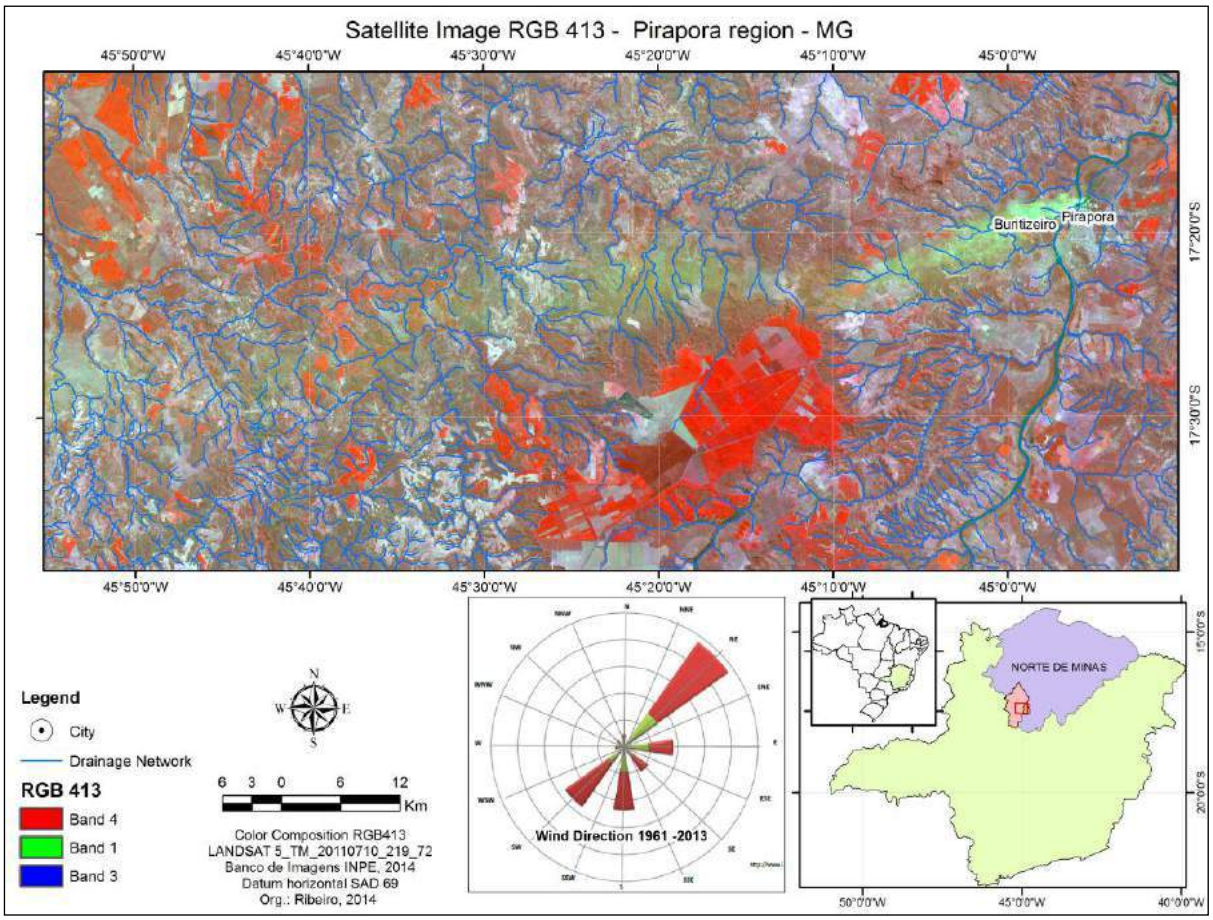


Figure 2 - Satellite Image, wind direction and plume circulation.

Detailed studies of the conditions of the atmosphere associated with the data of emission sources and specific images of the period may provide more detailed information about the circulation of the particles.

REFERENCES

Almeida-Filho, R.(2003) “Um Sistema Brasileiro de Sensoriamento Remoto Orbital Dedicado à Questão das Queimadas?” *Anais XI SBSR*, Belo Horizonte, Brasil, 05 - 10 de Abril , INPE, 2409-2414.

Pereira, M. C., e A. W. Setzer. (1986) Detecção de queimadas e plumas de fumaça na Amazônia através de imagens de satélites NOAA. In: *SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO*, 4. (SBSR), Gramado. Resumos. São José dos Campos: INPE, Jun, 1986, 51p., v. 1, p. 206. Printed, On-line. ISBN 978-85-17-00048-5. Disponível em: <http://urlib.net/3ERPFQRTRW/34Q3DC5>. Acesso em: 15 jul. 2014. de 1986.

CHEREMISINOFF, P N. *Handbook of Air Pollution Prevention and Control*. Worbun: Butterworth-Heinemann, 2002.

RIBEIRO, L. A. A. P*rocedimento de Determinação dos Coeficientes de Dispersão Atmosférica do Modelo Gaussiano através de Análise Fotográfica de Plumas de Fumaça.* Rio de Janeiro: Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2009. Orientador: Prof. Sérgio Gavazza - Ph.D. 116 f., 2009.

GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO DE FUNDO AO LONGO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS (BHRO) - REGIÃO OESTE DA BAHIA

Enoc Lima do REGO[1], Geraldo Resende BOAVENTURA[2], Oldair Donizeti LEITE[3]

[1]Instituto de Química – PPGQ – Universidade de Brasília. E-mail: el.enoc.lima@gmail.com

[2]Instituto de Geociências – Universidade de Brasília. E-mail: grbunb@unb.br

[3]Universidade Federal do Oeste da Bahia. E-mail: oldair@ufba.br

RESUMO

O estudo teve como objetivo identificar a composição química e mineralógica para amostras de sedimento de fundo da BHRO, localizada na região oeste da Bahia, com determinação de valores de referência geoquímica e formulação de índices de geo-acumulação (Igeo). Os elementos químicos foram determinados com a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES) e Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). O *background* e Igeo foram calculados para obtenção de informação de referência ambiental com os resultados obtidos da concentração dos elementos químicos. Os resultados que para a maioria dos metais e óxido determinados obtiveram pouca ou nenhuma poluição, com exceção do Ba e MgO (P08) e Zn (P09) que obtiveram poluição moderada. A constituição mineralógica desta área mostra que composição predominante de quartzo, em função da formação geológica da área e os valores de referência (*background*) servirão de base bibliográfica para o monitoramento e estudos na região.

Palavras-chave: índices de geo-acumulação, Sedimentos de Fundo e *background*.

ABSTRACT

The study is to identify the chemical and mineralogical composition in samples of bottom sediment from the BHRO, located in western Bahia, with determination of geochemical references values and formulation of geo-accumulation indices (Igeo). The chemical elements were determined by Optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP/OES) and atomic absorption spectroscopy (EAA). The background and Igeo were calculated in order to collect information of environmental reference. The results for most metals and oxides obtained little or no pollution with the exception of Ba, MgO (P08) and Zn (P09) that obtained moderate pollution. The mineralogical constitution of this area shows that the predominant composition of quartz due to the geological formation of the area and the reference values (background) will serve as bibliographic database for the monitoring and the studies in this region.

Keywords: geo-accumulation indices, Bottom sediment, background

1. Introdução

A identificação dos argilominerais presentes em amostras de solo e/ou sedimento permitem identificar informações sobre o transporte, deposição de matéria e possibilidade

de trocas de elementos com a coluna de água, além de ser uma ferramenta muito importante para diagnósticos geológicos e ambientais (SALLUN, 2010). Os processos de intemperismo e erosão são fatores que atuam na intemperização de rochas e outros produtos que fornecem características sobre a mineralogia do sistema fluvial (MAIA, et. al., 2005).

A pesquisa foi realizada na BHRO, localizada na Região Oeste da Bahia, com área de 5.157 km², e inserida no contexto regional da Bacia do Rio São Francisco. O objetivo do trabalho foi determinar a composição química do sedimento de fundo da BHRO, com a obtenção de informações sobre as características mineralógicas da região e definição de valores de referência ambiental.

2. Material e métodos

Foram coletados aproximadamente 1,5 kg de amostras de sedimentos em 09 (nove) pontos distintos, com auxílio de uma draga de Eckman e uma pá comum, distribuídos ao longo da BHRO, identificados no mapa ilustrado na Figura 01.

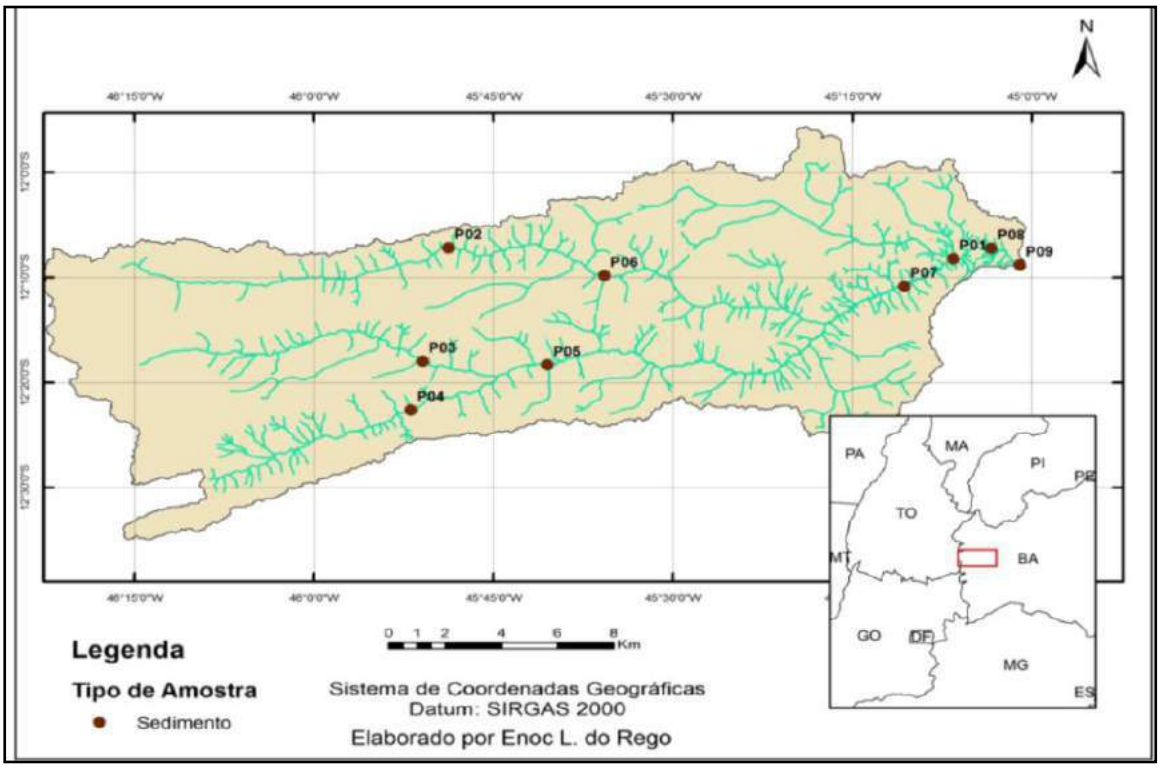


Figura 1: Mapa de localização dos pontos amostrais (Fonte: IBGE).

Na determinação dos elementos químicos (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na e K) utilizou-se o Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) modelo Spectroflame *FVM03* da marca Spectro Analytical Instruments e Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) da marca Perkin Elmer, modelo Analyst 200.

Para determinar os níveis de poluição nos sedimentos foi calculado o índice de geo-acumulação, através de valores de background, com a seguinte formula:

$$I_{geo} = log_2 \frac{Cn}{1{,}5\ x\ Cb},$$

Onde: Cn = concentração do elemento a ser classificado; Cb = concentração média de "*background*" (folhelho médio padrão); 1,5 = fator de correção para possíveis variações do "*background*" causadas por diferenças litológicas.

3. Resultados e discussão

Como referencia geoquímica foi calculada a média obtida em cada parâmetro. Para os pontos onde a concentração dos metais foi menor que o limite de quantificação foi utilizado a metade do valor de Lq, para que informações não fossem perdidas (CHEN, et al., 2007). Para validar os valores de background estabelecidos para este estudo, foi realizada uma comparação com valores definidos da média mundial de folhelhos (rocha argilosa) (WEDEPOHL,1995) e bacia do Lago Paranoá (MOREIRA & BOAVENTURA, 2003) .

Em avaliação a Tabela 1 em questão observa-se, com destaque, os pontos P08 e P09 por possuir comportamento diferenciado em relação aos outros pontos coletados com classes 0, 1 e 2, seguido dos P01, P02 e P07 com classes 0 e 1. O P08 e P09 estão localizados próximos a foz da bacia (Figura 1), que possui área com presença de chácaras, pousadas e bares. O P08 apresentou classe 1 (com contaminação ausente a moderada) de Igeo para Fe_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O, Cu, Zn e Y e classe 2 (moderada) para Ba e MgO. O P09 obteve classe 1 de Igeo para Fe_2O_3, K_2O, Cu, Ba e MgO e classe 2 para Zn.

Os CaO e MgO possuem forte correlação positiva entre si, indicando provavelmente uma mesma fonte, que deve a rochas com carbonato. O Mg também, na agricultura, é um importante macronutriente secundário, que possui forma disponível Mg^{2+} adsorvida aos colóides do solo. Pela troca de cátions, o íon Mg^{2+} passa para a solução do solo.

O Ba pode ser encontrado em quantidades-traços de rochas sedimentares. O Zn encontra-se naturalmente no ar, água e solo, podendo ser mobilizado e transportado no ambiente, como resultados de processos erosivos e incêndios florestais, mas também pode estar relacionado ao uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco.

Tabela 1: Classificação de acordo com índice de geo-acumulação.

	Índice de Geo-acumulação						
Amostra	0	1	2	3	4	5	6
P01	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O, Zr, V, MgO, Y	K_2O, Cu, Ba, Zn					
P02	SiO_2, Al_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O, K_2O,	Fe_2O_3, V					

	Zr, Cu, Ba, MgO, Zn, Y		
P03	SiO_2, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O,K_2O, Zr, V, Cu, Ba, MgO, Zn, Y	Al_2O_3	
P04	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O,K_2O, Zr, V, Cu, Ba, MgO, Zn, Y		
P05	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O,K_2O, Zr, V, Cu, Ba, MgO, Zn, Y		
P06	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O,K_2O, Zr, V, Cu, Ba, MgO, Zn, Y		
P07	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O,K_2O, V, Cu, Ba, MgO, Zn	Zr, Y	
P08	SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Zr, V, Cu	Fe_2O_3, CaO, Na_2O,K_2O, Cu, Zn, Y	Ba, MgO
P09	SiO_2, Al_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O, Zr, V, Cu, Y	Fe_2O_3, K_2O, Cu, Ba, MgO	Zn

Os pontos 04, 05 e 06 foram classificados como não poluídos para todos os metais e óxidos determinados. Este resultado pode ser justificado pela presença de mata ciliar e pouca influência antrópica.

4. Conclusão

Cada área da BHRO apresentou proporções bem semelhantes de metais e óxidos constituintes. Os resultados mostraram que a maioria dos metais e óxidos determinados obtiveram pouca ou nenhuma poluição, com exceção do Ba e MgO (P08) e Zn (P09) que obtiveram poluição moderada. Além disso, estes dados serviram de referência geoquímica (*background*) para a identificação e monitoramento do sistema aquático em futuros estudos.

5. Referências Bibliográficas

Chen, K.; Jiao, J. J.; Huang, J.; Huang, R. 2007. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. **Environmental Pollution**. 147(3):771-780.

Maia, P. D.; Guimarães, E. M.; Moreira, C. A. M.; Boaventura, G. R. 2005. Estudo Mineralógico dos Sedimentos de Fundo do Lago Paranoá, Distrito Federal. **Revista Brasileira de Geociências** 35(4):535-541, dezembro de 2005.

Moreira R. C. A. & Boaventura, G. R. 2003. Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá – DF. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 812-820.

Sallun, A. E. M. 2010. Argilominerais da Aloformação Paranavaí. **Geociências**, UNESP, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 311-319.

Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. **Geochimica Cosmochimica Acta**, 59(7):1217-1232.

ADSORPTION AND SEQUENTIAL EXTRACTION OF COPPER IN TECHNOSOLS PREPARED FROM UNCONSOLIDATED WASTES RICH IN ORGANIC MATTER, CARBONATES AND BENTONITE

Fabio PERLATTI[1], Francisco RUIZ[2], Lucas Resmini SARTOR[2], Gabriel Nuto NÓBREGA[2], Tiago Osório FERREIRA[2], Xosé Luis OTERO[3]

[1]National Department of Mineral Production – DNPM, Rua Dr. José Lourenço, 905, 60115-280, Fortaleza/CE, Brazil
[2]Department of Soil Science, University of São Paulo (ESALQ/USP), Av. Pádua Dias, 11, 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil
[3]Department of Edaphology and Agricultural Chemistry, Faculty of Biology, University of Santiago de Compostela – USC, Rúa Lope Gómez de Marzoa, s/n. Campus sur, 15782 Santiago de Compostela, Spain

Resumo: Nesse estudo avaliamos a capacidade de quatro diferentes tecnosolos elaborados a partir de resíduos, em adsorver e imobilizar íons de cobre. Os tecnosolos foram elaborados a partir de misturas de carbonatos, matéria orgânica e bentonita em diferentes proporções. Os resultados demostram que os tecnosolos apresentaram alta eficiência em imobilizar íons de cobre da solução, sendo que a porcentagem de adsorção variou entre 87 e 99%. A extração sequencial constatou que os carbonatos e matéria orgânica adsorveram entre 14-16% e 10-16% respectivamente do total de Cu adicionado via solução. Entretanto, a maior parte do Cu adsorvido foi detectada na fração residual (entre 50 e 64%), que representa dentre todas as frações avaliadas, a forma menos lábil de Cu. Esse resultado demostra que além de adsorver grande parte do Cu adicionado via solução, os tecnosolos demostraram capacidade em imobilizar de forma altamente estável o Cu.
Palavras-chave: contaminação do solo, restauração ecológica, mineração, argila, biodisponibilidade.

Abstract: We evaluated the ability of four different technosols, prepared from wastes rich in carbonates, organic matter and bentonite in different proportions, in adsorb and immobilize copper ions. Were evaluated the concentration of total copper adsorbed in the technosols plus a seven step sequential extraction of Cu. The technosols demonstrated high efficiency to immobilize copper ions in solution, and the percent of adsorption varied from 87 to 99%. The sequential extraction demonstrates that the carbonates and organic matter have adsorbed between 14-16% and 10-16%, respectively, of total Cu added via solution. However, the majority of the Cu was adsorbed in the residual fraction (between 50 and 64%), which among all the fractions studied, is the less bioavailable form of Cu, indicating that technosols can be a good alternative for the restoration of Cu-contaminated areas.
Keywords: soil contamination, ecological restoration, mining, clay, bioavailability.

1. Introduction

Technosols are soils of anthropogenic origin and comprising a new group of soils from the World Reference Base for Soil Resources - FAO, which combine "soils whose properties and pedogenesis are dominated by their technical origin and include among others, soils derived from wastes originated by human activities "(IUSS Working Group WRB, 2006). These soils are prepared to solve specific problems, such as mining areas with acid

drainage or excess of metals in soil and/or water (Fandiño *et al*., 2008) and may minimize or eliminate the toxic effects of metals/acidity (YAO *et al*., 2009).

Wastes from copper mines often have high levels of metals, especially Cu. This metal is known to form stable complexes with carbonates, iron oxides, clay minerals and organic matter. Therefore, the use of wastes containing these materials emerges with great potential for development of technosols to be used in remediation of copper mining areas. Thus, the aim of this study was to prepare four types of technosols with different types of wastes (carbonate, organic residues and bentonite), in different proportions, to evaluate the ability of these soils to adsorb and immobilize copper.

2. Material e Methods

2.1. Composition of technosols

The proportions by volume of the mixtures that formed the technosols were:
Technosol A: 33,3% Organic compost; 33,3% (Bentonite + sand); 33,3% limestone waste;
Technosol B: 25% Organic compost; 25% (Bentonite + sand); 50% limestone waste;
Technosol C: 50% Organic compost; 25% (Bentonite + sand); 25% limestone waste;
Technosol D: 25% Organic compost; 50% (Bentonite + sand); 25% limestone waste.

2.2. Batch experiment and statistical analysis

After mixing and homogenization of the technosols, 2 grams of each soil was placed in polyethylene tubes, and thirty millilitres of a solution of CuSO4.5H2O, pH 4.2, containing a known concentration of 500 mg L^{-1} Cu^{2+} was added. The resulting suspensions were shaken at 180 rpm for 24 hours. The material was centrifuged at 3,000 rpm for 15 minutes and filtered. After filtering, 1 gram of residual soil was collected for sequential extraction analysis, as follows (for more details see Perlatti et al., 2014): F1: Exchangeable Cu; F2: Cu associated with carbonates; F3: Cu associated with organic matter; F4: Cu associated with amorphous iron oxides; F5: Cu associated with crystalline iron oxides; F6 - Cu associated with sulphides; F7: Residual.

Differences between technosols were established by one-way ANOVA followed by a Tukey test, or Kruskal–Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks for non-normally distributed data with the Minitab statistical package, version 16.2.4 (Minitab Inc.).

3. Results and conclusion

3.1. Total contents of Cu in technosols

The results demonstrate that the technosols have a great capacity to adsorb copper (Fig. 1). Considering the 500 mg.L^{-1} added via CuSO4 solution, the technosol A adsorbed

473 mg kg^{-1}, representing 95% of total Cu added. The technosol B accumulate 489 mg kg^{-1} of Cu (98%), technosol C 496 mg kg^{-1} (99%) and technosol D 434 mg kg^{-1} (87%). The technosols A, B and C had significant ($p>0.05$) higher amounts of Cu adsorbed, however, even the technosol D, which has the smaller amounts of Cu adsorbed presents great result, once have removed more than 433 $mg.kg^{-1}$ of copper from solution.

3.2. Sequential extraction

The proportion of Cu in the exchangeable fraction (F1) represents a small fraction of the total Cu in the technosols, ranging from 0.4% to 9.4% (Fig.2). The fraction F2 which represents the Cu adsorbed by carbonates represents between 14.1% and 16.6% of the Cu adsorbed in the soils, while the proportion of Cu associated to organic fraction (F3) ranged from 10.3% to 15.8 %. The concentration of Cu that was not adsorbed by the soils (which remained in solution) range from 0.7% to 13.2%. The concentration of Cu adsorbed by oxides and sulphides were relatively low. These results were expected since the technosols did not have these elements in its composition. However, it was observed that most of the Cu adsorbed by the technosols lies in the residual fraction (F7), which represents the least bioavailable form of Cu.

It can be seen that the technosol B composed by 50% of carbonates, showed the lowest proportion of Cu in the exchangeable fraction (F1), probably by the increase in soil pH and by the formation of precipitates. In fact, carbonates can immobilize copper in soils by precipitation mainly by increasing the pH (Zhizhaev et al., 2007). The organic matter is perhaps one of the soil constituents with greater affinity for Cu (Covelo et al., 2008), forming organometallic complexes of high stability (Strawn and Baker, 2009). In fact, the technosol C, which has 50% of organic compound in its composition, presented the highest proportion of Cu associated with this fraction (F3).

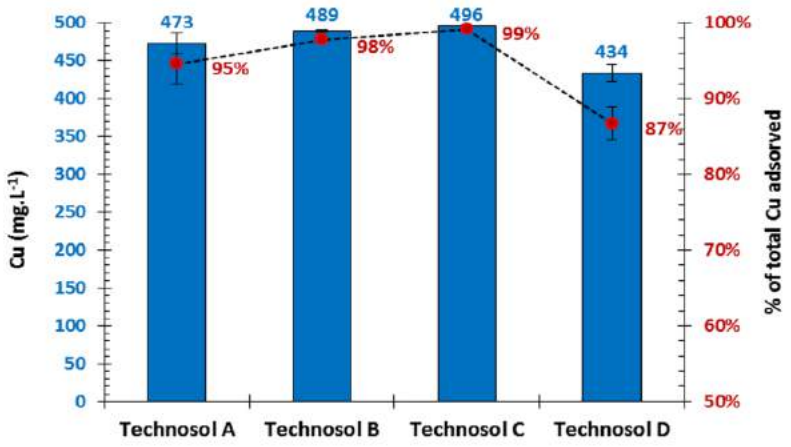


Figure 1. Mean concentration and percentage of total copper adsorbed by technosols.

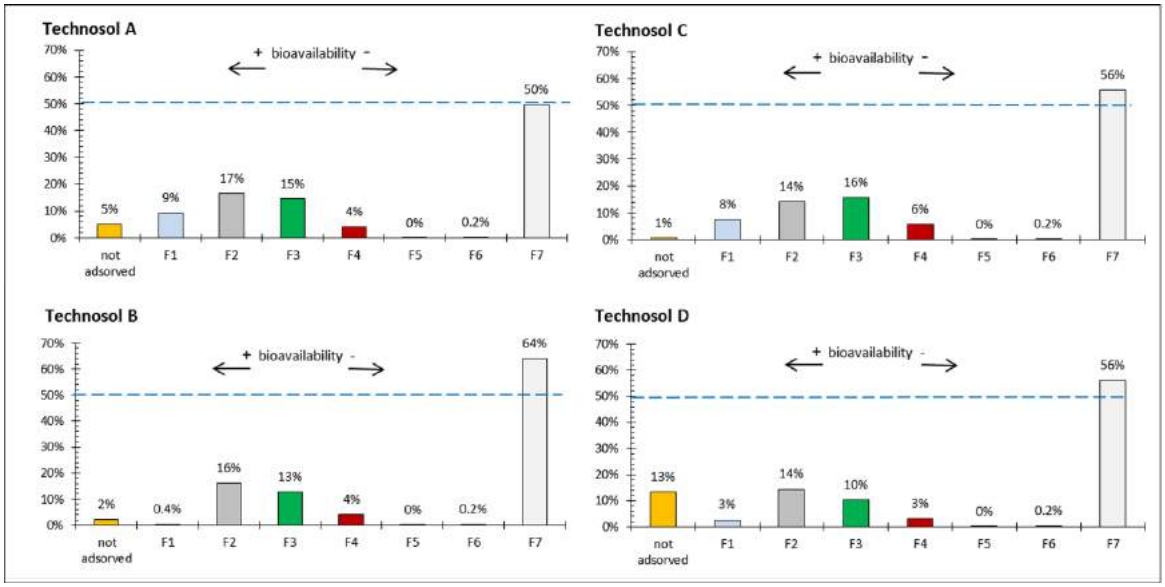


Figure 2. Percentage of copper adsorbed in each technosols fraction. F1: Exchangeable Cu; F2: Cu associated with carbonates; F3: Cu associated with organic matter; F4: Cu associated with amorphous iron oxides; F5: Cu associated with crystalline iron oxides; F6 - Cu associated with sulphides; F7: Residual.

The majority of the Cu was found in the residual fraction (F7) and usually, metals presents in this fraction are in covalent chemical bonds forming inner sphere links associated with silicates or complexed in highly stable organometallic compounds (Dold, 2003).

Therefore, the technosols have showed high capacity and efficiency in the adsorption of Cu ions. In all technosols studied the majority of Cu was immobilized in the fraction F7, which represents the less bioavailable fraction and, thus, can be considered a great option in the restoration of areas contaminated by copper.

4. References

1. Covelo, E.F.; Vega, F.A.; Andrade, M.L., 2008. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. Journal of Hazardous Materials, 159:342–347.
2. Dold, B., 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. Journal of Geochemical Exploration, 80:55–68.
3. Fandiño, V.A.; Cancelo, B.C.; Couce, M.L.A.; Veja, F.A.; Covelo, E.F, 2008. Efecto del Tratamiento com Tecnosoles en la Recuperación de Escombreras de Mina Ricas en Sulfuros Metálicos. Revista de la sociedad española de mineralogía, 10:107-110, 2008.
4. IUSS Working Group WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. 2nd edition. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, 2006.
5. Perlatti, F.; Otero, X.L.; Macias, F.; Ferreira, T.O., 2014. Geochemical speciation and dynamics of copper in tropical semi-arid soils exposed to metal-bearing mine wastes. Science of the Total Environment, 500-501:91-102.
6. Strawn, D.G.; Baker, L.L., 2009. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. Environmental Pollution, 157:2813-21.
7. Yao, F.X.; Macias, F.; Virgel, S.; Blanco, F.; Jiang, X.; Camps-Arbestain, M., 2009. Chemical changes in heavy metals in the leachates from Technosoils. Chemosphere, 77:29–35.
8. Zhizhaev, A.M.; Merkulova, E.N.; Bragin, I.V., 2007. Copper precipitation from sulfate solutions with calcium carbonates. Russian Journal of Applied Chemistry, 80: 1632-1635.

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE ALGUNS MICRONUTRIENTES NOS SOLOS DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO

Fernanda G. da CUNHA
Serviço Geológico do Brasil-CPRM/RJ,fernanda.cunha@cprm.gov.br

RESUMO

Vários elementos químicos são essenciais à produção vegetal e são considerados nutrientes das plantas. Exceto o carbono, oxigênio e o nitrogênio, que são supridos às plantas através do ar e da água, os demais elementos essenciais ao crescimento das plantas têm os solos como fonte primária. Os solos do Espírito Santo são conhecidos por apresentarem baixa fertilidade natural, o que frequentemente limita a produção das lavouras devido às deficiências de alguns elementos no solo, especialmente os micronutrientes. Contudo, poucas informações são disponíveis sobre a variabilidade espacial de micronutrientes em solos. O presente trabalho teve por objetivo caracterizar a distribuição espacial dos micronutrientes: Cu, Fe, Mn e Zn nos solos do estado do Espírito Santo. Este estudo está inserido no Levantamento Geoquímico de Baixa densidade do Estado do Espírito Santo, que por sua vez é parte de um projeto maior, desenvolvido em todo território nacional, visando avaliar a composição química do substrato rochoso, solos e água de superfície e subterrânea, visando disponibilizar a multiusuários dados e informações para a pesquisa de novos depósitos minerais, fertilidade natural para a agricultura, fontes de contaminações naturais e antropogênicas de elementos químicos considerados nocivos à saúde humana, animal e vegetal – Projeto Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade no Brasil..

1. INTRODUÇÃO

Os micronutrientes ocorrem, normalmente, em teores muito baixos no solo e a quantidade total varia com o material de origem e o grau de intemperismo. A disponibilidade dos micronutrientes para as plantas é influenciada pelas características do solo, como a textura e mineralogia, teor de matéria orgânica, umidade, pH, condições de oxi-redução e interação entre nutrientes. O entendimento da dinâmica dos micronutrientes nos diferentes tipos de solo e do requerimento pelas culturas, definição de doses, fontes e estratégias de fornecimento de micronutrientes, adequadas às condições locais, são passos fundamentais para maior produtividade das lavouras e uso eficiente de insumos.

Os fatores associados à deficiência de micronutrientes são: (a) material de origem (basalto > granito > calcário ≥ xisto > arenito); (b) textura do solo e matéria orgânica (solos arenosos e pobres em Mo são deficientes em micronutrientes; (c) aeração do solo (aeração excessiva diminui a solubilidade do Fe e Mn); (d) pH (a disponibilidade de Fe, Cu, Mn e Zn decresce com o aumento do pH); (e) queima de restos culturais (volatização do B na queima dos restos da cultura de cana de açúcar); (f) desbalanceamento entre íons (antogonismo – presença de Ca não deixa manifestar a toxidez do Cu – e sinergismo entre íons – presença de Al favorece a absorção do B.

2. CONTEXTO GEOLÒGICO

O embasamento cristalino capixaba encerra uma historia geológica que se estende do Paleoproterozóico ao Recente, incluindo eventos neoproterozóicos relacionados à Orogenese Brasiliana e posteriormente afetados no Farenozóico, quando da formação das coberturas sedimentares cenozoicas. Em termos tectônicos é subdividido nos seguintes compartimentos: fragmentos da crosta inferior (charnokitos, enderbitos, granulitos aluminosos e kinzigitos), rochas do Óregeno Araçuaí (granitoides pré, sin, pós e tardi - orogênicos) e das suítes intrusivas relacionadas ao arco Rio Doce, capeadas, em parte, pelas coberturas de idade fanerozóica disposta na porção leste do estado. Relacionados aos eventos do Neoproterozóico, as rochas mais antigas são os paragnaisses e gnaisses, do Complexo Nova Venécia (Filho et al, 2013).

Essas rochas se espalham pelo noroeste e centro-sul do Estado, sendo que na porção noroeste predominam os granitóides pós-orogênicos. A porção leste do estado, isto é, na região costeira, ocorrem depósitos aluvionares e marinhos detrito-lateríticos e detríticos e ignibritos, como ainda tabuleiros costeiros constituídos de sedimentos cenozoicos do Grupo Barreiras.

O estado do Espírito Santo destaca-se como um dos maiores produtores de rochas ornamentais do Brasil, notadamente no ramo de mármore e granito, em que aparece como responsável por aproximadamente a metade da produção nacional. Possui dois polos de extração e beneficiamento de rochas ornamentais: em Nova Venécia, no norte e Cachoeiro de Itapemirim, ao sul.

3. TIPOS E USO DOS SOLOS

Acha Panoso et al. (1978), apud Lorena et al. (2013) realizou um estudo sobre as diferentes classes de solos que predominam no estado do Espírito Santo. Constataram que

2/3 da área é ocupada por rochas cristalinas pré-cambrianas e o restante por um manto de sedimentos terciários e quaternários, sendo que mais de 66% dos solos pertencem à classe dos Latossolos Vermelhos-Amarelos, quimicamente pobres, naturalmente desprovidos de minerais primários facilmente intemperizáveis nas frações areia e cascalho e, possivelmente, na fração silte, como conseqüência do elevado grau de intemperização.

O mapa pedológico simplificado do estado do Espírito Santo (RADAMBRASIL/IBGE, disponível em agritempo.gov.br/solos/es) mostra um domínio de Latossolos (solos profundos, bastante intemperizados-lixiviados, com baixa fertilidade natural e geralmente boas propriedades físicas) na maior parte do Estado. Estes são seguidos pelos Argissolos (solos moderadamente profundos, maduros, com fertilidade natural geralmente mais elevada e propriedades físicas não tão boas em comparação aos Latossolos); Cambissolos (solos geralmente mais rasos, jovens, com fertilidade natural variável e propriedades físicas predominantemente desfavoráveis); e os Neossolos Litólicos (solos muito rasos, muito jovens, com fertilidade natural variável e propriedades físicas muito limitantes). Ao longo dos rios principais, sobressaem-se os Neossolos Flúvicos, os quais são muito variáveis a pequenas distâncias, tanto na horizontal quanto na vertical.

3. METODOLOGIA

Foram coletadas 71 amostras de solos, no horizonte B, em malha regular de, aproximadamente, 25 km x 25 km, em locais aonde não ocorriam atividades antrópicas. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, devidamente etiquetados.

As análises químicas das amostras foram realizadas no laboratório SGS-GEOSOL, em Vespasiano, Minas Gerais. A metodologia analítica utilizada foi ICP-MS, com digestão por água régia à quente .

4. DISCUSSÃO RESULTADOS E CONCLUSÔES

A tabela 1 descreve o sumário estatístico dos resultados analíticos.

A composição das amostras dos solos representa o contexto geológico encontrado no Estado, onde predominam rochas cristalinas pré-cambrianas, especialmente, granitóides e Latossolos VermelhosAmarelos (Acha Panoso et al., 1978, *apud* Lorena et al., 2013).

Observa-se que as concentrações mais elevadas de Cu, Fe, Mn e Zn ocorrem na região sul do estado, onde predominam rochas proterozóicas dos Grupos São Fidélis e Italva, do Complexo Nova Venécia (paragnaisses aluminosos, calcissilicáticas e anfibolitos), do Complexo Jequitinhonha (gnaisses kinzigizíticos e biotita gnaisse), Grupo Bom Jesus de

Itabapoana (gnaisses, anfibolito, gondito, mármore e quartzito) e Unidade Raposo (gnaisses kinzigíticos) e fragmentos de Crosta Inferior (Complexo Caparaó e Serra do Valentim – charnokitos, enderbitos, granulitos aluminosos e kinzigitos, Complexo Ipanema – gnaisses e corpos metaultrabásicas e Complexo Juiz de Fora – ortogranulitos.

Elemento	Unidade	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média	Mediana	Média Crustal em Solos
Cu	mg/kg	0,25	90,1	9,8	5,4	2 – 100*
Fe	%	0,48	8,1	3,4	3,2	1 – 4**
Mn	mg/kg	2,5	2.466	256,9	128,5	850*
Zn	mg/kg	0,5	100	21,9	14,5	10 – 300*

Fonte: *Levinson (1974) e **Hawres e Webb (1962)

Tabela 1 – Sumário estatístico das amostras de solos no Espírito Santo

Aa prevalência de granitoides, rochas ricas em sílica, forma solos ácidos e baixas concentrações de micronutrientes, como podemos constatar na tabela 1, com exceção do Mn, os outros micronutrientes estudados estão bem abaixo da média crustal para solos.

A baixa fertilidade natural, frequentemente limita a produção das lavouras devido às deficiências de alguns elementos no solo, especialmente os micronutrientes, apontando a importância de se conhecer a distribuição espacial dos micronutrientes, nos diferentes tipos de solos para subsidiar a utilização de práticas adequadas de correção e manejo para minimizar suas limitações nas diversas culturas que existem no estado do Espírito Santo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÀFICAS

Filho, R.S.; Matos,G.M.M.; Mendes,V.A.; Iza,E.R.H.F. Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo. Brasília: CPRM, 2013, 353p.

Lorena, R.B.; Bergamaschi,R.B.; Jabor,P.M.; Junior,F.J.T. Mapeamento e análise do uso e cobertura da terra do Estado do Espírito Santo – 2010, a partir de imagens de sensoriamento remoto. Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR. Foz do Iguaçu. 2013.

SÍNTESE DOS ASPECTOS GEOQUÍMICOS DA BACIA DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE CHUMBO EM BOQUIRA, BA

Henrique César Pereira ASSUMPÇÃO[1],José Angelo Sebastião Araujo dos ANJOS[1], Danilo Mário Behrens CORREIA[2], Nelize Lima dos SANTOS[1], Rafael Ribeiro DALTRO[1]

[1]Universidade Federal da Bahia - UFBA/IGEO, [2]Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM
henri2ue@gmail.com,jose.anjos@ufba.com, nellima21@gmail.com, rfdaltro@gmail.com

Resumo

O objetivo deste trabalho é analisar e discutir os aspectos geoquímicos da Bacia de Rejeito de Boquira, BA, motivado pelo potencial de contaminação por metais pesados (Chumbo-Pb, Cadmio-Cd, Zinco-Zn, Prata-Ag e Ouro-Au), no solo do entorno da bacia de rejeito e dos sedimentos da drenagem a jusante da bacia, proveniente do processo de flotação do beneficiamento do minério de chumbo e zinco da mina de Boquira.Para a realização dessa pesquisa a metodologia usada constou com uma revisão de literatura e com a aplicação de técnicas estatísticas para análise dos dados. Por meio desse estudo fica constatado a alta concentração de metais pesados na Bacia de Rejeito e em seu entrono imediato, evidenciando a contaminação do solo, e potencial poluição do ar e da água da região.

Palavras-chave: Geoquímica, Mineração, Boquira, metais pesados.

1 Introdução

O presente trabalho foi desenvolvido na Bacia de Rejeito derivada da atividade mineira na cidade de Boquira, BA, localizada ao norte da sede do município. As minas desenvolveram suas atividades entre a década de 50 até início da década de 90, quando então as atividades foram suspensas concomitantemente ao fechamento da empresa detentora da mina.

Apesar de ter-se iniciado um Plano de Recuperação de Áreas Degradadas durante a fase final de funcionamento da mina, todas as atividades foram suspensas após seu fechamento, incluindo a recuperação ambiental do meio, que consistia unicamente no plantio de mudas adaptadas às condições climáticas e pedológicas da região. No entanto, nada adiantaria cobrir a Bacia de Rejeito com biomassa vegetal, uma vez que os processos intempéricos e erosivos continuariam e continuam a atuar, promovendo a dispersão dos metais altamente concentrados e biodisponíveis que constituem a Bacia.

Como consequência, a Bacia de Rejeito tornou-se o principal impasse ambiental deixado pela atividade mineira na área em questão, constituindo uma enorme fonte potencial de contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

Assim, esse estudo visa fazer uma síntese de todos os estudos geoquímicos desenvolvidos na região e discutir os potenciais riscos de contaminação para a população de Boquira.

2 Materiais e métodos

Para a realização dessa pesquisa, a metodologia usada constou de uma revisão de literatura, com a obtenção de dados de metais pesados na região estudada e, posteriormente, na aplicação de técnicas estatísticas para análise dos dados. O trabalho pode ser descritos em duas etapas, contemplando campo e em laboratório. Na fase de campo, foram realizadas visitas à área de estudo a fim de constatar os possíveis impactos ambientais e fazer registro dos aspectos texturais e granulométricos do material presente na Bacia de Rejeito, utilizando lupa de bolso. No laboratório desenvolvem-se as análises estatísticas dos dados levantados e descritos das análises químicas.

3 Resultados

A partir de análises químicas, o DNPM (2006) realizou um estudo identificando os metais pesados presentes nos rejeitos do beneficiamento da mineração de Boquira. Por intermédio desse estudo ficou comprovado que o rejeito apresenta altos teores de zinco, cádmio, arsênio, prata, além de chumbo e outros metais.

Correia (2007), analisando as causas que levaram ao transbordamento da Bacia de Rejeito da mina de chumbo/zinco de Boquira e as consequências desse incidente no solo e drenagem a jusante da mesma, desenvolveu um trabalho acadêmico que contou com 25 amostras superficiais de solo e análises laboratoriais dos principais metais pesados da área. A partir desses dados foram desenvolvidos mapas geoquímicos utilizando a técnica da krigagem através do *software Surfer 9.0*..

Analisando os Mapas Geoquímicos (Figura 01), nota-se que o chumbo e o zinco são, majoritariamente, os metais com maiores teores na Bacia, seguidos do cádmio. Constata-se o contraste das linhas de isoconcentração do limite lateral nordeste da Bacia de Rejeito por meio dos teores Pb, Zn, Cd e Ag.

Ainda segundo os Mapas, é observado que a dispersão dos metais, em solo e sedimento, apresenta sentido preferencial SW-NE, possivelmente associado ao curso das drenagens presentes. Além disso, alguns pontos externos à Bacia destacam-se por apresentarem anomalias de concentrações em, praticamente, todos os Mapas Geoquímicos.

Utilizando os resultados analíticos foi estabelecida uma matriz de correlação linear para calcular o coeficiente de correlação entre os diversos elementos analisados, através do método de Karl Pearson (Tabela 1).

Na matriz de correlação linear observou-se uma perfeita correlação entre o Pb, Zn, Cd e a Ag, o mesmo não ocorrendo com os demais elementos, provavelmente em função deles não estarem relacionados a sulfetos. A forte correlação existente entre o zinco e o cádmio. As análises de micro sonda eletrônica feitas pela mineradora na década de 80, mostraram que os teores de cádmio não são devido a inclusões de CdS (Greenockita) na esfalerita, mas sim de Cd substituindo o Zn na estrutura cristalina da esfalerita.

Análise macroscópica do rejeito, desenvolvido nas atividades de campo, permitiu a sua classificação como de granulometria fina nas frações areia e argila (entre 0,062 mm e 2 mm), que apresentaram coloração predominante cinza a preta.

A alta concentração de metais também foi evidenciada após a trena, instrumento de trabalho que possuía dois imãs em sua ponta, ter caído acidentalmente

durante a execução do campo e ao retornar observou-se o acumulado de metais preso a ponta da trena (Figura 02).

Observou-se que nas porções marginais da Bacia de rejeito o transbordamento foi induzido pelas chuvas, possibilitando o processo erosivo e carreamento do material para a jusante.

Figura 01 – Mapas de isoteor dos metais analisados.

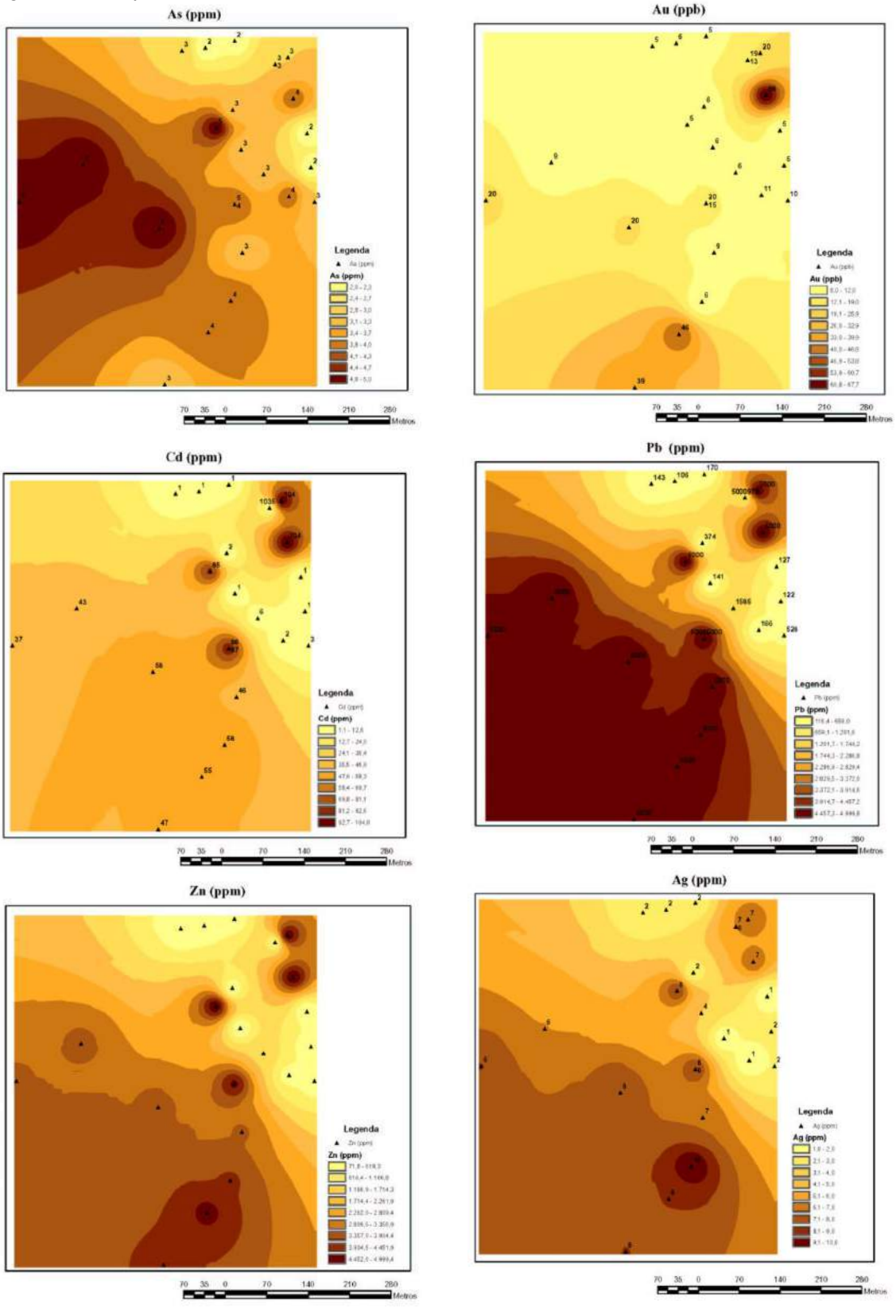


Tabela 1 – Matriz de correlação linear

	Au	As	Pb	Zn	Cd	Ag
Au	1,00					
As	0,29	1,00				
Pb	0,53	0,68	1,00			
Zn	0,58	0,64	**0,97**	1,00		
Cd	0,56	0,54	**0,89**	**0,95**	1,00	
Ag	0,48	0,65	**0,92**	**0,88**	**0,81**	1,00

Figura 02 – Trena sem e com acúmulo de metais em seus imãs.



4 Conclusão

A pesquisa realizada, aliada a investigação no local, constatou altos teores de metais pesados, indicando risco de contaminação ambiental à população exposta e ao ecossistema, em função da proximidade da bacia de rejeito.

Os rejeitos dispostos no entorno da zona urbana, sem controle e medidas de proteção ao solo, águas superficiais e subterrâneas, e ao ar caracterizam-se como principal fonte de contaminação e risco à saúde humana, em função da dispersão atmosférica atingir as comunidades circundantes. A granulometria fina do material disposto na Bacia de rejeito evidencia que eles são facilmente carreados pelos ventos.

Referências

CARVALHO, I. G.; ZANTOP, H.; TORQUATO, J. R. F. Geologic Setting and Genetic Interpretation of the BoquiraPb-Zn Deposits, Bahia State, Brazil. Rev. Brasileira de Geociências, v. 12, n. 1-3, p. 414-425, 1982.

CORREIA, D. M. B. Avaliação dos Impactos causados no solo e drenagem a jusante da bacia de contenção dos rejeitos da mina de Boquira-BA. Monografiaapresentada ao Curso de Especialização Tecnologias Geoambientais Aplicadas à Exploração dos Recursos Físicos da Terra e ao Desenvolvimento Sustentável, Salvador: Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2007

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. Histórico da Mineração e do DNPM, 16 mar. 2006.. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/ba/conteudo.asp?IDSecao=314. Acessado em 23 de janeiro de 2015.

Sulfetos volatizados por acidificação e biodisponbilidade de metais em solos de manguezais impactados no Ceará

Hermano Melo QUEIROZ[1], Ricardo Espíndola ROMERO[1], Adriana Guirado ARTUR[1] Tiago Osório FERREIRA[2], Gabriel Nuto NÓBREGA[2].

1- Departamento de Ciências do Solo - Universidade Federal do Ceará, (UFC) - hermano-melo@hotmail.com, reromero@ufc.br, driguirado@yahoo.com.br, 2- Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, (ESALQ/USP) - toferreira@usp.br, nutonobrega@usp.br

RESUMO: Os sulfetos gerados a partir da redução bacteriana do sulfato podem constituir à fração AVS em solos de manguezais. Essas frações atuam no controle da biodisponibilidade de metais presentes no meio que estão presentes no meio ou são despejados por ações antrópicas., Objetivou-se com esse trabalho avaliar a formação de AVS e a relação com o teor de metais nos solos de manguezais impactados por efluentesda carcinicultura (Rio Jaguaribe) e de origem urbana (Rio Cocó), em comparação com a área de preservação (Rio Pacoti) em dois períodos (seco e chuvoso). No solo do manguezal do Rio Jaguaribe foi observado os maiores teores de AVS (entre 4,15 e 1,19 µmol g^{-1}). Os metais com maiores teores foram Cu e Pb, com valores máximos de 9,20 e 1,98 µmol g^{-1} respectivamente. Os teores de SEM e AVS entre os períodos seco e chuvoso não apresentaram variação significativa.

Palavras chaves: RBS, AVS, Sazonalidade

Abstratc: The sulfides formed from bacterial sulfate reduction can constitute in the AVS fraction in mangrove soils. This fraction acts in control of the metals bioavailability present in the environment or caused by anthropogenic impacts The aim of this study was to evaluate the formation of AVS and the relation with the levels of metals in mangrove soils impacted by shrimp farm effluent (River Jaguaribe) andurban effluent (River Cocó), compared to a preservation area (River Pacoti) in two seasons (dry and wet). In the mangrove soil of Jaguaribe River, was observed highest levels (between 4.15 and 1.19 µmol g^{-1}) of AVS fractions. The metals with higher levels were Cu and Pb (maximum values of 9.20 and 1.98 µmol g^{-1} respectively). The levels of SEM and AVS between dry and wet seasons did not vary significantly.

Keywords: SBR. AVS. Seasonality.

1 Introdução

Devido a sua localização geográfica os manguezais têm sido alvo de instalações de portos e expansão de centros urbanos (MOSCATELLI, 1999), tornando esses ambientes vulneráveis a processo de eutrofização e poluição química. Além disso os manguezais são zonas propícias à criação de camarão, que gera poluição pelo despejo de resíduos sólidos contaminantes, oriundos de rações e produtos químicos, aumentando assim o nível de matéria orgânica biodegradável (JERÔNIMO; BALBINO, 2012).

O sulfeto gerado pela redução do sulfato na decomposição da matéria orgânica em ambiente redutor tende a precipitar na forma de minerais pouco estáveis, como o AVS ou mais estáveis como a pirita (HILL, 1982; FERREIRA, 2006). A fração AVS é capaz de reter metais pesados, reduzindo a biodisponibilidade desses metais nos solos (SIMPSON et al. 1998).

No entanto a variação sazonal das chuvas no semiárido expõe o manguezal à alterações das condições redutoras, podendo haver diminuição na formação e manutenção de sulfetos metálicos pouco estáveis como o AVS (OTERO; MACÍAS, 2002).

2 Materiais e Métodos

As amostras de solo foram coletadas até a profundidade de 40 cm, em tubos de cloreto de polivinila (PVC) acoplados a um amostrador de aço inox, e em seguida mantidas sob refrigeração, para evitar oxidação do material, até o transporte para o laboratório. Ao total foram coletadas 36 amostras. As medições de pH e Eh foram feitas em campo com auxílio de aparelhos portáteis. Para as análises de AVS e SEM foram considerados as profundidades 0-10 e 30-40 cm representando superfície e subsuperfície com intuito de avaliar mudanças nas condições geoquímicas em profundidade.

Os sulfetos foram extraído com solução de ácido clorídrico (HCl) 3M, evitando-se ataques com altas concentrações, (i.e., 6M) para não solubilizar a pirita (COOPER; MORSE, 1998). O teor de sulfetos foi determinado por espectrofotômetro de absorção atômica. Para o cálculo da biodisponibilidade de metais, levou-se em consideração a relação entre metais extraídos simultaneamente (Mn, Cu, Cr e Pb) e os ácidos sulfetos voláteis (SEM/AVS - Equação 1) (DI TORO et al., 1992).

$$(\text{Equação } 1)\ \frac{\sum \text{SEM}}{AVS} = \frac{\sum (SEMMn + SEMCu + SEMCr + SEMPb)}{AVS}$$

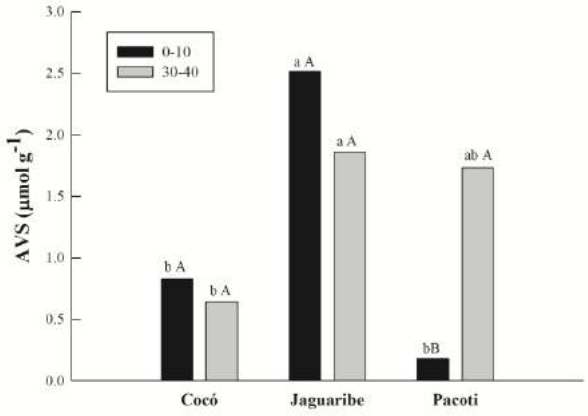
As variáveis estudadas foram analisadas estatisticamente por meio do programa Assistat. As diferenças entre as áreas estudadas foram determinadas por meio da análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey a 5%.

3 Resultados e Discussão

Os valores de pH medidos em campo variaram entre 6,4 e 8,5 caracterizando condições de levemente ácidas a alcalinas, enquanto o Eh oscilou entre -152 e 482mV, variando entre condições anóxicas e óxicas.

Os valores de AVS variaram entre 4,155 µmol g^{-1} e 0,009 µmol g^{-1} nas três áreas estudadas, e os maiores teores foram observados no manguezal do Rio Jaguaribe (Figura 1), principalmente em superfície, enquanto no estuário do Rio Pacoti o maior teor foi em subsuperfície.

Figura 1 - Teores de ácidos sulfetos voláteis em função da profundidade.



Observou-se uma tendência de acúmulo dos teores de metais na profundidade de 0-10 cm em todas as áreas, não apresentando mudanças em relação a sazonalidade da precipitação (Tabela 1). As médias dos teores de metais nas três áreas, considerando os dois períodos, seguiu a seguinte ordem Cu>Pb>Mn>Cr.

Tabela 1 - Teores médio de SEM durante os períodos seco e chuvoso.

		SEM-Mn (µmol g^{-1})		SEM-Cu (µmol g^{-1})		SEM-Cr (µmol g^{-1})		SEM-Pb (µmol g^{-1})		SEM-Metais (µmol g^{-1})	
Área	**Prof. (cm)**	*Seco*	*Chuvoso*	*Seco*	*Chuvoso*	*Seco*	*Chuvoso*	*Seco*	*Chuvoso*	*Seco*	*Chuvoso*
Cocó	0-10	0,48	0,25	0,62	3,95	0,04	0,05	1,01	0,93	0,53	1,29
	30-40	0,37	0,40	0,49	1,54	0,04	0,04	1,04	0,52	0,49	0,63
Jaguaribe	0-10	0,96	1,47	0,27	0,19	0,05	0,05	0,72	0,39	0,50	0,52
	30-40	0,72	1,50	0,19	0,35	0,05	0,03	0,82	2,82	0,45	0,71
Pacoti	0-10	0,77	0,52	1,46	0,92	0,05	0,04	0,50	0,57	0,69	0,51
	30-40	0,42	0,30	2,01	1,36	0,05	0,04	0,58	0,84	0,77	0,63

Segundo QUINÁGLIA (2012), em ambientes como os manguezais, a formação de sulfetos metálicos são dependes de condições que modifiquem a dinâmica de formação desses metais, tais como: teor de matéria orgânica, pH e Eh. O estuário do Rio Jaguaribe apresentou condições anóxicas nos dois períodos estudados, o que segundo HAMMERSCHMIDT e BURTON (2010) favorece a formação de AVS.

Os estuário dos Rios Jaguaribe e Cocó apresentaram acúmulo de AVS em superfície, o que é explicado pelo fato do FeS em profundidade formar pirita (WIJSMAN et al., 2001)

O estuário do Rio Jaguaribe foi a única área que apresentou excesso de AVS em relação ao SEM (Tabela 2), e relação $\Sigma[MES] / SVA \leq 1$, indicando que os metais encontrados nesse solo estão presentes na forma de sulfetos pouco solúveis, e portanto, não biodisponíveis.

Tabela 2 - Relação molar entre SEM e AVS, nos dois períodos (seco e chuvoso)

	SEM		AVS		SEM/AVS	
Áreas	*Seco*	*Chuvoso*	*Seco*	*Chuvoso*	*Seco*	*Chuvoso*
Cocó	10,09	17,86	2,00	6,70	5,04	2,67
Jaguaribe	9,33	12,63	9,57	12,00	0,98	1,05
Pacoti	14,72	11,69	6,20	5,05	2,37	2,31

4 Conclusão

A fração AVS apresenta potencial de controle na biodisponibilidade de metais, no entanto, devido a sua baixa formação e sensibilidade a fatores externo, não representa a fração mais importante no controle dessa biodisponibilidade. As ações impactantes nos manguezais, influenciam à formação de AVS, pois interferem diretamente nos processos biogeoquímicos que ocorrem nesses ambientes. .

5 Referências

COOPER, D.C.; MORSE, J.W. Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solutions: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic Sediments. Environmental Science Technology, v.32, p.1076-1078, 1998.

DI TORO, D.M.; J.D. MAHONY; D.J. HANSEN; K.J. SCOTT; A.R. CARISON; G.T. ANKLEY. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Enviromental Science Technology, v.26, p.96-101, 1992.

FERREIRA, T.O. Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais. 2006. 141 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

HILL, D.E. Soils in tidal marshes of northeast. Soil Science, Washington, v.133, p.298-304, 1982

JERONIMO, C.E.; BALBINO, P.C. Caracterização Físico-Química de Efluentes da Carcinicultura e Seus Impactos ao Meio Ambiente. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. v.8, p.1639-1650 2012.

MOSCATELLI, M. Salvando o Manguezal. Revista Brasileira de Ecologia do Século 21-Eco, p. 41-42, julho/agosto, 1999.

OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. Biogeochemistry, v.61, p. 247-268, 2002.

QUINÁGLIA, G. A. Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista. 01. ed. São Paulo: Biblioteca 24 horas, 261p, 2012.

SIMPSON S.L.; APTE S.C.; BATLEY G.E. Effect of short term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. Enviromental Science Technology, v.32, p.620-625, 1998.

WIJSMAN, J.W.M.; MIDDELBURG, J.J. ;HERMAN, P.M.J.; BÖTTCHER, M E.; HEIP, C.H.R. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. Marine Chemistry v.74 p. 261–278, 2001.

Geoquímica isotópica aplicada ao estudo do Ciclo do Ferro em solos contaminados por arsênio

Garnier J. [1], **Vieira L.**[1], , **Garnier J.-M.**[2]
1 UnB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, Brasilia-DF, Brazil
2 CEREGE, Marseille, France

Resumo:
As concentrações de arsênio em águas subterrâneas rasas têm sido um problema de saúde humana para milhões de pessoas em algumas regiões do sul da Ásia como Bangladesh. O resíduo de arsênio e ferro deixado no solo por práticas de irrigação com águas redutor ricas em As e Fe, principalmente durante a estação seca, se torna de grande interesse devido ao seu potencial de transferência para as plantas, como o arroz. A especiação do arsénio e a sua disponibilidade em uma solução natural dependem principalmente do estado redox do As e do Fe (As (III) ou As (V), Fe (II) ou Fe (III)) em solução, mas também da presença de outro componente dos sistemas naturais, tais como PO_4, SiO_2, Mn, ou de matéria orgânica. Uma vez no solo, o As pode ser fixado em ou sobre os óxidos de ferro, assim a presença destas fases em solos provavelmente governa o conteúdo total de As em solos, bem como a sua fito-disponibilidade. Nesse quadro os isótopos de Ferro podem representar um excelente traçador do comportamento do Fe incorporado por irrigação nos solos e pelas interações entre Fe e As na rizosfera dos solos contaminados por As do Bangladesh. As técnicas atualmente existentes permitem conhecer a assinatura dos isótopos de Ferro de vários compartimentos: i. nos sólidos como solo e a "ganga" de ferro, ii. nos líquidos como soluções de água subterrâneas, soluções intersticiais de solo e de extrações, iii. e nos compartimentos biológicos raiz e folhas, semente. Este estudo propõe usar os isótopos de Ferro dentro dos diferentes compartimentos para verificar a dinâmica do Fe no solo e sua relação com a dinâmica de especiação do As. Os resultados demostram vários sub-ciclos de fracionamento do Fe na interface solo-solução-arroz. As soluções de solo apresentam valores bem negativos, variando de -3,5 ‰ a -1,2 ‰.

Palavras chaves: arsênio, ferro, isótopo, solo, ciclo.

Introdução

As concentrações de arsênio em águas subterrâneas rasas têm sido um problema de saúde humana para milhões de pessoas em algumas regiões do sul da Ásia como Bangladesh (Smedley e Kinniburgh, 2002). Além disso, o resíduo de arsênio deixado no solo por práticas de irrigação com águas ricas em As, principalmente durante a estação seca, se torna de grande interesse devido ao seu potencial de transferência para as plantas, como o arroz (Meharg e Rahma, 2003). É conhecido que as altas concentrações de Fe e As observadas nas águas subterrâneas de Bangladesh é resultado de dissolução redutiva de Fe oxi-hidróxidos, devido às condições anóxicas induzidas por bactérias. A especiação do arsénio e a sua disponibilidade em uma solução natural dependem principalmente do estado redox do As e do Fe (As (III) ou As (V), Fe (II) ou Fe (III)) em solução, mas também da presença de outro componente dos sistemas naturais. Além disso, as interações do As com as fases minerais (oxihidro) Fe-óxidos ou orgânicos (MO) podem indiretamente e fortemente modificar a disponibilidade do As. O Fe forma também um tipo de "ganga" na superfície da raiz do arroz, e assim pode também contribuir para diminuir a disponibilidade do As pela competição entre a assimilação pela raiz e adsorção na superfície dos óxidos do As.

Sabendo, que As e Fe são liberados em conjunto nas águas subterrâneas e que os óxidos de ferro deverão desempenhar um papel significativo na especiação e disponibilidade do As nos solos, parece importante investigar o comportamento desses dois elementos nos solos depois da irrigação (Van Geen et al. , 2006). Como mencionado acima, uma vez no solo, o As pode ser fixado em ou sobre os óxidos de ferro, assim a presença destas fases em solos provavelmente governa o conteúdo total de As em solos, bem como a sua fito-disponibilidade. Saber o quanto e como essas fases minerais e orgânicas desempenham um papel na

mobilidade e especiação do arsênio é de interesse científico, devido ao forte impacto sobre o abastecimento de água e alimentos da população local. No caso dos campos de arroz, a complexação do As por partículas minerais podem reduzir significativamente a sua biodisponibilidade para a planta (co-precitação dos metais, adsorção, complexação). Além disso, ao redor das raízes do arroz uma placa ou "ganga" de oxido de ferro se forma durante o crescimento da planta. Essa placa tem um papel importante no ciclo de alguns elementos tais como o As, sendo que esse elemento pode ser capturado nos óxidos de ferro, limitando a bio-disponibilidade de contaminante e assim a absorção de arsênio pelo arroz.

O ferro desempenha um papel fundamental em muitos processos e comportamentos de nutrientes ou metais biogeoquímicos através das suas mudanças no estado redox. O ferro tem um papel fundamental na mediação de reações de transferência de elétrons dentro de todas as células vivas. O ferro passa por transformações redox extracelulares associadas à geração de energia por meio da utilização microbiana de Fe (II) como fonte de energia química ou Fe (III) como um receptor de elétrons para respiração anaeróbica. O ciclo do ferro pelas reações redox tem ocorrência em uma ampla gama de ambientes da subsuperfície e superfície, abrangendo escalas espaciais milimétrica a decamétrica (ou mais) (diagênese, DMA, ...) (Roden E., 2012).

Recentemente, vários estudos têm mostrado que os isótopos Fe podem ser usados como traçadores para condições redox e ciclos biogeoquímicos nos sistemas terrestres atuais e, portanto, nos antigo também (Johnson et al., 2008). Esses estudos mostram que os isótopos de Fe são um instrumento útil no estudo do ciclo biogeoquímica do Fe nos ecossistemas em superfície. No que diz respeito às plantas, sabe-se que há uma composição isotópica de ferro diferente entre elas e os substratos (Guelke et al., 2007 e 2010; Kiczka et al., 2010). O primeiro estudo conduzido por Guelke e von Blanckenburg em 2007 sugeriu que a as plantas de estratégia tipo I e II fracionam de forma diferente os isótopos de ferro. Estes estudos demonstram o potencial dos isótopos de Fe como uma nova ferramenta em estudos de nutrição de plantas, mas também revela desafios para o futuro com relação a aplicação da assinatura isotópica de Fe na interface solo-planta.

Nesse quadro os isótopos de Ferro podem representar um excelente traçador do comportamento do Fe incorporado por irrigação nos solos e pelas interações entre Fe e As na rizosfera dos solos contaminados por As do Bangladesh. As técnicas atualmente existentes permitem conhecer a assinatura dos isótopos de Ferro de vários compartimentos: i. nos sólidos como solo e a "ganga" de ferro, ii. nos líquidos como soluções de água subterrâneas, soluções intersticiais de solo e de extrações, iii. e nos compartimentos biológicos raiz e folhas, semente. Este estudo propõe usar os isótopos de Ferro dentro dos diferentes compartimentos para verificar a dinâmica do Fe no solo e sua relação com a dinâmica de especiação do As. Portanto, o objetivo principal é estudar o ciclo do ferro na interface solo-água-arroz com uso dos isótopos. Além disso, os resultados poderão ajudar a esclarecer as discussões sobre o fracionamento do Ferro durante a assimilação do ferro por as plantas (estratégia I e II).

Matérias e métodos

O campo de arroz investigado está localizado em Araihazar upazila, 30 km a nordeste de Dhaka (Bangladesh). O campo foi irrigado com águas subterrâneas com uma concentração de arsênio de 105,0 ± 7,7 mg L-1 (n = 24 mais de 8 anos). Características do solo deste campo estão disponíveis em um artigo anterior (site em C1 Garnier et al. 2010).

Com o objetivo de usar os isótopos de Fe como traçadores do seu comportamento no sistema solo-solução-arroz, a primeira etapa consistiu na caracterização e quantificação do ferro, seguida pela determinação da assinatura isotópica do mesmo nos diferentes compartimentos (solo, solução intersticiais, arroz: "ganga" de ferro, raízes, caules, folha, capsula, semente). A coleta de amostras foi iniciada em março de 2012 e repetida em março de 2014 com nova coleta de amostras de solo, aguas e planta de arroz. Um solo representativo

das condições de cultura e de contaminação em As foi amostrado e caracterizado em detalhe nesses dois últimos anos. As águas subterrânea de irrigação da parcela e intersticiais do solo foram igualmente amostradas. Três testemunhos de solo foram coletados (0 a 14 cm de profundidade) e as soluções intersticiais extraídas em função da profundidade (8 soluções intersticiais para cada testemunho). As soluções foram filtradas e analisadas (físico-química e composição química) e uma seleção preparada para análises isotópicas de ferro.

Cada amostra (solo e planta) foi moída e homogeneizada (entre 100 e 200 mg de sementes de plantas, folhas, raízes e solo) para realizar a digestão. A digestão das amostras foi realizada seguindo um protocolo de múltiplos passos (H_2O_2, HNO3, HF, HCl). Para as plantas foi necessário ainda a utilização de forno micro-ondas (Berghof). O Fe na forma de óxidos de ferro, que de acordo com Guelke et al. 2010 é considerado como o mais apropriado para a determinação do ferro disponível para as plantas, foi extraído com HCl 0,5 M.

Alumínio, Fe, P, Mn, Si foram medidos por espectrometria de Massa (Perkin Elmer Sciex), com erro analítico para ambas as técnicas foi inferior a 5%.

A fim de medir a assinatura isotópica de ferro das amostras de solos, plantas e águas intersticiais, as soluções obtidas após a digestão ácida foram evaporados até secar e re-dissolvido em 0,5 ml de 6M HCl. O ferro foi purificado utilizando cromatografia aniônica num meio de HCl seguindo o protocolo de Poitrasson e al. (2004). Após purificação as soluções foram re- dissolvido em HCl a 0,05 M e armazenada para análise isotópica. A composição isotópica de ferro foi determinada no laboratório GET (Toulouse, França). As análises foram feitas em alta resolução de massa, usando Thermo Electron Neptune MC-ICP-MS (espectrometria de massas com plasma - Multi coletor), seguindo o procedimento detalhado em Poitrasson e Freydier (2005). Os valores de isótopos Fe de todas as amostras são reportados em notação padrão delta, relativa ao material de referência Europeia IMMR-014, expressa em ‰ para $^{57}Fe/^{54}Fe$.

Resultados preliminares

Os solos, soluções e plantas são ricos em Fe e As. Para o arsênio os teores encontrados, de 0 até mais de 2500 µg/L, são bem maiores que a concentração encontradas na água subterrânea de irrigação e recomendada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para as águas potáveis. Na soluções intersticiais, as concentrações de Ferro e arsênio estão aumentando com a profundidade, mostrando uma liberação por redução dos óxidos de Ferro na parte mais profunda dos solos (figura 1).

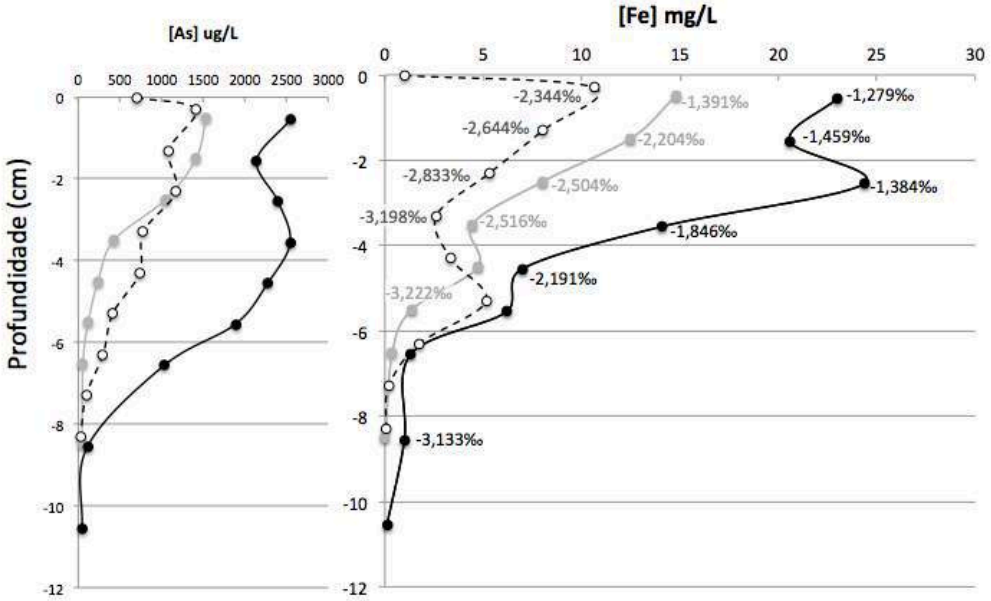


Figura 1: Concentração de Arsênio e Ferro das soluções intersticiais dos 3 testemunhos em função da profundidade, com valores δ $^{57}Fe/^{54}Fe$ de uma seleção de soluções.

A evolução das concentrações de As e Fe mostra novamente que a presença de As é intimamente ligada a presença de Fe, sugerindo que o As ocorre associado aos óxidos de Ferro mais ou menos bem cristalizados presentes no solo. Assim, quando as condições nas parcelas se tornam reduzidas, por causa de consumo do oxigênio nesse solo alagado, os óxidos de Ferro e arsênio estão juntamente solubilizados por redução dissimulatória por bactérias. Esses resultados confirmam o papel importante do Ferro na dinâmica do arsênio nesse solo, com sequestro de arsênio por sorção ou co-precipitação.

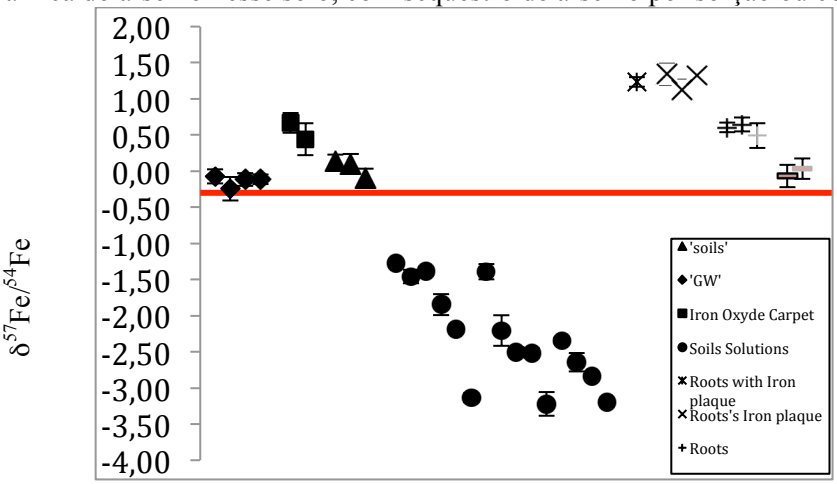


Figura 2: $\delta^{57}Fe/^{54}Fe$ das aguas subterrâneas, dos solos, das soluções intersticiais dos solos, e arroz. A linha vermelha corresponde a valor da crosta terrestre.

Os primeiros resultados de isótopos de Ferro são apresentados na figura 2. Podemos notar uma grande gama de valores em função dos diferentes compartimentos analisados. O $d^{57}Fe/^{54}Fe$ esta variando de -3,5‰ ate 1,5‰. Os resultados demostram vários sub-ciclos de fracionamento do Fe na interface solo-solução-arroz. As soluções de solo apresentam valores bem negativos, variando de -3,5 ‰ a -1,2 ‰. Além dessa forte variação, podemos observar uma forte correlação entre a assinatura isotópica e a quantidade de ferro em solução, sugerindo que durante a redução dos óxidos de ferro pelas bactérias no solo redutor ouve um importante fracionamento com solubilização preferencialmente dos isótopos mais leves. A assinatura isotópica da "ganga" de ferro ao redor das raízes é enriquecido em isótopos pesados comparado com as soluções intersticiais com $d^{57}Fe/^{54}Fe$ de 1,5‰ para a "ganga" de ferro. Isso demonstra que durante a re-oxidação ao redor das raízes, ouve fracionamento associado a precipitação química do Ferro II aquoso na zona oxidada da rizosfera. Além disso os primeiros resultados sugerem também um fracionamento durante a assimilação do Ferro pelo arroz com $d^{57}Fe/^{54}Fe$ de 0,75‰ e 0,25‰ nas raízes e nas folhas respectivamente. Serão realizadas analises complementares em amostras de planta que permitirão discutir mais amplamente o ciclo do ferro na interface solo-solução-arroz desses solos.

References:

Garnier J., Quantin C., Guimarães E., Becquer T., 2009. Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil. Geoderma, 151, 204-214.

Garnier J.-M., Travassac F., Lenoble V., Rose J., Y. Zheng Y., Hossain M.S., Chowdhury S. H., Biswas A. K., Ahmed K.M., Cheng Z., van Geen A. Temporal variations in arsenic uptake by rice plants: the role of iron plaque in paddy fields of Bangladesh irrigated with groundwater. **2010** *Science of the Total Environment.*

Keon N. E., Swartz C. H., Brabander D. J., Harvey C., and Hemond H. F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. Environ. Sci. Technol. 35, 2778–2784.

Meharg A. A. and Rahman M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environmental Science Technology* **2003**, 37, 229-234.

Smedley P.L and Kinniburgh D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* **2002,** 17, 517–568.

van Geen A., Zheng Y., Cheng Z., Yi H., Dhar R. K., Garnier J. M., Rose J., Seddique A. A., Hoque M. A., Ahmed K. M. Impact of irrigation with groundwater elevated in arsenic on rice paddies in Bangladesh. *Science of the Total Environment* **2006**, 367, 769-777

NI ISOTOPES IN AN ULTRAMAFIC ENVIRONMENT (BARRO ALTO, BRAZIL). DECIPHERING ANTHROPOGENIC ACTIVITIES

RATIE G.[1,2], GARNIER J.[2], VIEIRA L.C.[2], GUIMARAES E.[2], JOUVIN D.[1], QUANTIN C.,[1]

[1] *UMR 8148 GEOPS, Univ. Paris Sud - CNRS, Orsay, France*
[2] *UnB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, Brasilia-DF, Brazil*

Abstract:
Ni isotopes ratio were measured in ores, fly ash, slags and FeNi samples from two metallurgical plants located in the Goiás State, Brazil (Barro Alto, Niquelândia). This allowed to highlight the mass-dependent fractionation of Ni isotopes during the Ni-laterite ore smelting and refining. Nickel ores exhibit a large range of δ^{60}Ni values (from 0.02 to 0.20 ‰, n=7), explained by the diversity of Ni-bearing phases, and the average of $\delta^{60}Ni_{ores}$ was found equal to 0.08 ± 0.06‰ (2SD, n=7). Both δ^{60}Ni values of fly ash (δ^{60}Ni = 0.07 ± 0.07‰, n=10) and final FeNi produced (0.05‰, n=2) were not found significantly different from the Ni ore ones. However, smelting slags present the heaviest δ^{60}Ni values of all smelter samples, with δ^{60}Ni ranging from 0.11 to 0.27‰, n=8. These values were found to be consistent to the very high production yield of the factories. Soils were also collected near and far from the factory, to evaluate the potential of Ni isotopes for tracing the natural vs anthropogenic Ni in soils. The Ni isotopic composition of the non-impacted topsoils developed on ultramafic rocks ranges from -0.26 to -0.09‰ (n=20). The Ni isotopic composition of the non-ultramafic topsoils, collected close to the Niquelândia metallurgical plant, exhibit a large variation of δ^{60}Ni, ranging from -0.17 up to 0.10 ‰ (n=4). This slight enrichment in heavy isotopes highlight the potential impact of smelting activity in the surrounding area, as well as the potential of Ni isotopes for discerning anthropogenic samples (heavier δ^{60}Ni values) from natural ones (lighter δ60Ni values). However, given the global range of published δ^{60}Ni values (from -0.61 to 2.5 ‰) and more particularly those associated to natural weathering of ultramafic rocks (from -0.61 to 0.32‰), the use of Ni isotopes for tracing environmental contamination from smelters will remain challenging.

Keywords: Nickel, isotope, metallurgy, environment.

Introduction

The weathering of ultramafic (UM) rocks under tropical conditions leads to high Ni concentrations in weathering profiles and makes them economically valuable resources. In Niquelândia and Barro Alto ultramafic complexes, lateritic profiles are naturally rich in Ni (5446 to 51748 mg/kg), with Ni deposits exploited as open pits by Anglo American (Niquelândia, and Barro Alto) and FeNi is produced in two smelter-refinery plants.

Nickel is an important metal in modern infrastructure and technology, with major uses in the production of stainless steel, alloys and other application (electroplating or rechargeable batteries). It is therefore of major economic importance and the world increase demand of metals induces intense mining that may lead to anthropogenic forcing on the environment. Currently, about 1/3 of the primary Ni is produced by smelting of lateritic ores (i.e. limonite and garnierite hydrous Mg-Ni phyllosilicates), which represent 60-70% of the terrestrial reserves, and is used at 90% for ferronickel (FeNi) and 10% for sulfide matte. The smelting process of laterite for FeNi production can be divided into four main steps (Crundwell et al., 2011): drying of the feed material in rotating kiln, calcination with coal, oil or other organic products, reduction in electric furnace and finally, refining of the molten FeNi in electric furnace. These smelting steps lead to the production of huge amounts of by-products/wastes (fly ash, smelting slags and refining slags), which may also contain significant amounts of Ni and other trace metals. These wastes are either stored in immersed settling pounds (fly ash) or partially reprocessed (fly ash) or dumped (slags). Such disposal sites might lead to the contamination of the environment (soils, lakes, rivers) in the vicinity of

the smelters, due to the release of Ni and other metals by leaching and erosion during long-term storage.

Metal isotopes have been shown to constitute an efficient tool to trace anthropogenic contamination in the environment (*e.g.* Cloquet et al., 2006; Chen et al., 2009). Source tracing is based on the mixing of reservoirs having different isotope signatures, while process tracing is based on the concept that an element has been affected by a transformation process, causing a shift in the isotope signature (Wiederhold et al., 2015). Zinc, Cu and Cd isotope fractionation have been observed during smelting and refining (Sivry et al., 2008). For instance, Sivry et al. (2008) have shown that the Zn isotopes in industrial tailings are highly fractionated relatively to Zn ore, due to metallurgical processes, allowing tracing the anthropogenic sources of Zn in the Lot watershed (SW France).

Nickel can be significantly fractionated in terrestrial/geological samples (E.g. Gall et al. , 2013; Gueguen et al., 2013, Cameron & Vance, 2014; Ratié et al., 2015,). On the one hand the isotopically lightest lithologies are magmatic sulfides (-0.20 to -1.03 ‰), whereas the heaviest are represented by organic-rich marine sediments (0.20 to 2.50 ‰) and hydrogenous Fe-Mn crust (0.90 to 2.50 ‰). On the second hand, the weathering of ultramafic geological units leads to an enrichment in Ni heavy isotopes in the dissolved phase, which is broadly consistent with the heavier Ni isotope composition of dissolved Ni in river water (+0.29 to +1.34‰) and seawater (average 1.44 ± 0.15‰) and therefore to the oceanic ferromanganese crusts and sediments (up to 2.50 ‰).

The present study aims at determining the existence of Ni isotopic fractionation during smelting of Ni laterite ore in two operating plants, looking the Ni isotopic composition of the products and wastes of the different steps of a metallurgical process (Barro Alto Goiás,). Then, the second objective of this study is to evaluate the potential use of Ni isotopes to discriminate the "anthropogenic" Ni from the "natural" one in soils sampled in the vicinity of the plants.

Material and methods

Samples from soils, and all the feeds and by-products of Ni smelting operation have been collected. Soils were collected near and far from the factory, to evaluate the potential of Ni isotopes for tracing the natural vs anthropogenic Ni in soils. The samples were homogenized and finely ground before acid digestion with mixture of concentrated HF, $HClO_4$ and HNO_3-HCl at 180°C and then evaporated to dryness. The samples were then taken up with 6 M HCl for chromatography separation of Ni. For concentration measurements, aliquots of the samples were evaporated to dryness and taken up with 0.5 M HNO_3. The Ni chemical purification of samples is based on a two-step chromatography separation. A first set of ion-exchange chromatography columns is filled with 2 mL (wet volume) of anionic resin AG1-X8 in its chloride form (BioRad 100-200 mesh). This resin retains Fe, Zn and a high amount of Co and Cu (Moynier et al., 2007) while Ni remains in solution. Before the second chromatography column, a Ni double spike is added to the samples with a spike/natural ratio of 1 (Gueguen et al., 2013). The second set of ion-exchange chromatography columns use a specific Ni-resin (0.5 mL, wet volume) composed of polymethacrylate containing a dimethylglyoxime (DMG) molecule that retains Ni onto the resin as an insoluble Ni-DMG complex at pH 8-9. The eluted Ni solution is evaporated and taken up in HNO_3 2%. The full procedure of Ni chemical separation is described in Ratié et al. (2015).

Measurements of Al, Fe, Mg, Ni, Ca, K, Mn and Na concentrations were performed by AAS (Varian, AA240FS, Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, GEOPS-Université Paris Sud). Nickel isotope ratios were measured with a Neptune (Thermo-Electron) MC-ICP-MS at the Pôle Spectrométrie Océan (PSO), at IFREMER (Centre de

Brest, France). The ratios of $\delta^{60}Ni$ and $\delta^{62}Ni$ were expressed in per mil and normalized to the average value of the bracketing standard SRM-986. The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD) and supplemented by microanalysis based on electronic microscopies.

Results and discussion

Soils developed on UM rocks (Niquelândia and Barro Alto) are characterized by high Ni content (9.2 - 14.2 g/kg), and high Mg/Al ratio from 0.40 to 1.01 (Tab. 2). In the opposite, the four topsoils sampled in non-UM zone in Niquelândia are rich in Al (88.1-109 g/kg) but poor in Mg, Ni, Fe (0.7-7.2 g/kg, 0.3-1.9 g/kg, 123-200 g/kg, respectively), with a very low ratio Mg/Al (0.01 to 0.08).

The plant feed is composed by a mixture of saprolitic and lateritic materials, having a composition close to 1.9 wt.% Ni, Fe < 18 wt.%, SiO_2/MgO =1.75, Ni/Co > 31 and Ni/Cu > 26 (Anglo American, pers. comm.). The Ni ores exhibit large Fe and Mg contents, 118 - 178 g/kg and 81.4 - 110 g/kg, respectively. Nickel contents range from 16.9 to 23.2 g/kg. The fly ash composition is dominated by Fe (156 - 365 g/kg), while Mg and Ni contents range from 17.3 to 110.0 g/kg and from 7.8 to 27.6 g/kg, respectively. Smelting slags are rich in Mg (153 - 188 g/kg). Fe content of smelting slags ranges from 68.8 to 142.7 g/kg and Ni concentration is relatively low (≤ 2 g/kg). The refined slags are enriched in Ca (69.5 - 149 g/kg), as compared with other samples (0.3 to 5.1 g/kg). Ferronickel, the final product of the smelting process, is composed by Fe (66-69 wt. %) and Ni (31-34 wt. %).

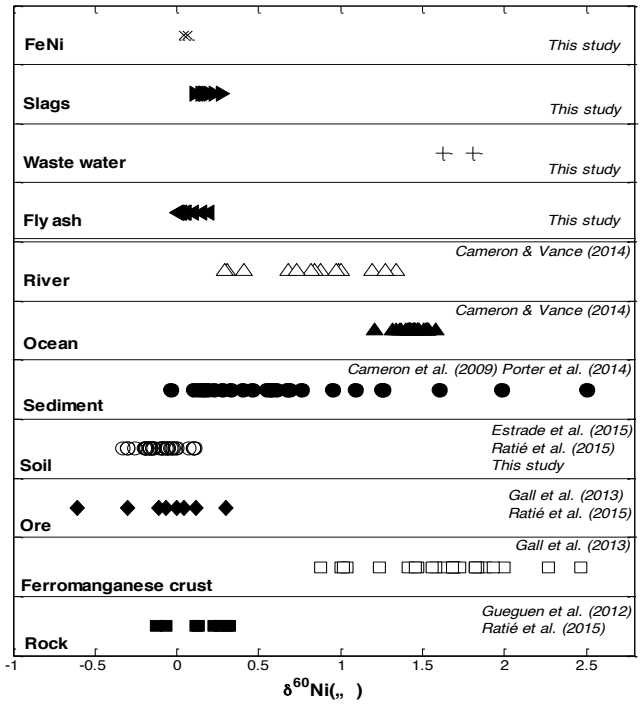


Figure 1: Variations in Ni isotopic composition (‰) of published terrestrial samples (Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012; Gueguen et al., 2013; Cameron & Vance, 2014; Estrade et al., 2015; Ratié et al., 2015) and by-product metallurgical samples from our study (Fly ash, slag, FeNi and waste water) (Ratié et al, submitted).

The Ni isotopic composition of all by-product metallurgical samples from our study are compared to isotopic composition of published terrestrial samples (Fig. 1). The mixed ore introduced in the process has a value (0.04‰) within the range of the saprolitic and lateritic ores measured previously. Nickel ores exhibit a large range of $\delta^{60}Ni$ values (from 0.02 to

0.20 ‰, n=7), explained by the diversity of Ni-bearing phases, and the average of $\delta^{60}Ni_{ores}$ was found equal to 0.08 ± 0.06‰ (2SD, n=7). Both $\delta^{60}Ni$ values of fly ash ($\delta^{60}Ni$ = 0.07 ± 0.07‰, n=10) and final FeNi produced (0.05‰, n=2) were not found significantly different from the Ni ore ones. These values were found to be consistent to the very high production yield of the factories. However, smelting slags present the heaviest $\delta^{60}Ni$ values of all smelter samples, with $\delta^{60}Ni$ ranging from 0.11 to 0.27‰, n=8.

In the electric arc furnace, nickel oxide (Ni(II)) is reduced to produce Ni metal (Ni(0)) of FeNi. The portion of Ni not recovered as ferronickel ends up in the smelting slags, either in the glassy or mineral matrix, or as metallic droplets (Solar et al., 2009). The smelting slags are isotopically heavier ($\delta^{60}Ni$=0.11 to 0.27 ‰, n=8) than FeNi (0.04-0.07 ‰), highlighting that Ni fractionation occurs during the reduction of Ni oxides.

The Ni isotopic composition of the non-impacted topsoils developed on ultramafic rocks ranges from -0.26 to -0.09‰ (n=20). The Ni isotopic composition of the non-ultramafic topsoils, collected close to the Niquelândia metallurgical plant, exhibit a larger variation of $\delta^{60}Ni$, ranging from -0.17 up to 0.10 ‰ (n=4). This slight enrichment in heavy isotopes highlight the potential impact of smelting activity in the surrounding area, as well as the potential of Ni isotopes for discerning anthropogenic samples (heavier $\delta^{60}Ni$ values) from natural ones (lighter $\delta^{60}Ni$ values). However, given the global range of published $\delta^{60}Ni$ values (from -0.61 to 2.5 ‰) and more particularly those associated to natural weathering of ultramafic rocks (from -0.61to 0.32‰), the use of Ni isotopes for tracing environmental contamination from smelters remains challenging.

Conclusion

The present study on two pyro-metallurgical plants shows that part of smelting and refining activities induce a fractionation of Ni isotopes with a range of $\delta^{60}Ni$ values from 0.01 ‰ (fly ash) to 0.27‰ (smelting slags), consistent with the mass dependent law. Fly ash $\delta^{60}Ni$ values are similar to that of feed material, showing that the calcination step is not inducing a Ni fractionation and ferronickel (i.e. the final plant product), has an intermediate Ni isotopic signature that falls within the range of Ni ores consistent with a very high Ni recovery of the entire process. The enrichment in heavier isotopes in smelting slags induced by redox process in the electric furnace highlights the potential impact of smelting activity in the surrounding area, as well as the potential of Ni isotopes for discerning anthropogenic samples, however the use of Ni isotope for tracing environmental contamination remains challenging.

References

Cameron, V., & Vance, D. (2014). Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. Geochimica et Cosmochimica Acta, 128(0), 195–211.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., & Perdrix, E. (2006). Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. Environmental Science & Technology, 40(8), 2525–2530.

Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011). Chapter 1 - Overview. In F. K. C. S. M. R. G. R. G. Davenport (Ed.), Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals (pp. 1–18). Oxford: Elsevier.

Estrade, N., Cloquet, C., Echevarria, G., Sterckeman, T., Deng, T., Tang, Y., & Morel, J.-L. (2015). Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). Earth and Planetary Science Letters, 423(0), 24–35.

Gall, L., Williams, H. M., Siebert, C., Halliday, A. N., Herrington, R. J., & Hein, J. R. (2013). Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic. Earth and Planetary Science Letters, 375, 148–155.

Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., Bekker, A., & Fouquet, Y. (2013). Nickel Isotope Variations in Terrestrial Silicate Rocks and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research, 37(3), 297–317.

Ratié, G., Jouvin, D., Garnier, J., Rouxel, O., Miska, S., Guimarães, E., … Quantin, C. (2015). Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks. Chemical Geology, 402(0), 68–76.

Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J. E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., … Dupré, B. (2008). Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River system. Chemical Geology, 255(3–4), 295–304.

Wiederhold, J. G. (2015). Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. Environmental Science & Technology, 49(5), 2606–2624.

FERRO E ALUMÍNIO COMO INDICADORES DE QUALIDADE DAS ÁGUAS PROVENIENTES DE PLATÔS BAUXITICOS

Júlio Henrichs de AZEVEDO[1], Jérémie GARNIER[2], Roseli dos Santos SOUZA[3]
[1]Inst. Brasileiro do M. Ambiente e dos Rec. Nat. Renováveis – IBAMA, e-mail: julio.henrichs@gmail.com
[2]Instituto de Geociências – IG, Universidade de Brasília - UnB, e-mail: garnier@unb.br.
[3]Ministério do Meio Ambiente- MMA, e-mail: roseli.souza@mma.gov.br

Resumo

Este trabalho trata da influência dos processos geoquímicos na matriz iônica das águas provenientes dos platôs bauxíticos de Porto Trombetas, em Oriximiná, Estado do Pará, enfatizando a importância de se considerar esses processos na avaliação da qualidade das águas. Destaca, também, a necessidade de definição de valores de background hidroquímico para esses ambientes, de modo que se estabeleçam referenciais locais capazes de auxiliarem no monitoramento das bacias hidrográficas sujeitas a impactos ambientais pelas atividades de mineração de bauxita.
Palavras-chave: hidroquímica, equilíbrio químico, qualidade ambiental.

1. Introdução

O monitoramento da qualidade das águas é uma importante ferramenta para o controle ambiental das áreas sujeitas a impactos ambientais decorrentes de atividades antrópicas, dentre as quais a mineração. Ocorre que as características geoquímicas dos lateritos na região amazônica implicam em especiações químicas de elementos como o Ferro e o Alumínio (Nascimento *et al*., 2001; Montes *et al*., 2007) que, adicionalmente à matriz mineralógica, influenciam na hidroquímica das águas naturais.

Este trabalho objetiva discutir potenciais critérios técnicos a serem considerados na avaliação da qualidade das águas influenciadas pela mineração de bauxita, na região de Porto Trombetas, no estado do Pará.

2. Áreas de Estudo

As áreas de estudo são representadas por platôs de laterítos bauxíticos localizados nos domínios da Floresta Nacional Saracá-Taquera, em Porto Trombetas, Oriximiná/PA, na Bacia do Rio Trombetas. Nessas áreas são desenvolvidos grandes projetos de extração de bauxita pela Mineração Rio do Norte S.A.

3. Mineralogia e Geoquímica

Os perfís lateríticos das áreas de estudo são definidos por processos de intensa lixiviação de Sílica e de Álcalis, o que caracteriza empobrecimento dos

horizontes superficiais. Assim, os principais componentes químicos dos perfis de lateritos são representados por óxidos, nos horizontes superficiais (ambiente oxidante) que concentram Fe, Al e Ti, na forma de óxidos.

Os horizontes dos perfis lateríticos maturos, como é o caso dos perfis das áreas de estudo, apresentam, com maior frequência, a seguinte composição mineralógica: caulinita, quartzo, gibbsita e hematita e goethita no Solo; hematita, goethita, gibbsita, caulinita e minerais residuais, na Crosta Ferruginosa; gibbsita, hematita, goethita, caulinita e minerais residuais, na Crosta Bauxítica; caulinita, gibbsita e hematita, goethita, quartzo e minerais residuais, no Mosqueado; e caulinita, illita, esmectita e minerais primários, no Transicional (Costa, 1991; Costa *et al*., 2014).

4. Materiais e Métodos

A pesquisa foi realizada por meio da análise de dados constantes do "Estudo de background da qualidade das águas superficiais dos platôs da zona leste", disponibilizados pela Mineração Rio do Norte S.A. Buscou-se relacionar os resultados obtidos às características mineralógica das áreas, assim como à influência dos equilíbrios químicos nas especiações dos elementos estudados.

Foram 8 (oito) pontos de monitoramentos, nos quais foram realizadas 4 (quatro) campanhas envolvendo as estações seca e chuvosa (julho/2009, setembro/2009, março/2010 e maio/2010). As amostras foram coletadas, preparadas e armazenadas seguindo o protocolo do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,* 21st. Edition, APHA, AWWA, WEF, 1998. Método 3125 B. USEPA – Method 6020.

Dos parâmetros físico-químicos constantes no estudo de background, o pH, o Ferro Dissolvido e o Alumínio Dissolvido foram analisados neste trabalho.

5. Resultados e Discussão

Em relação ao pH, foram encontrados valores relativamente baixos, a maior parte entre 4,5 e 5,5, conferindo características ácidas às águas, condição essa que, mesmo em desacordo com os parâmetros legais (CONAMA, 2005), representa uma situação comum na Amazônia, em função da presença de ácidos orgânicos e húmicos associados à decomposição de material vegetal.

O Ferro dissolvido apresentou variações entre os diversos pontos amostrais sem que houvesse superação dos limites legais (Fig. 1). A especiação desse elemento, embora influenciada pelo pH, é diretamente dependente do potencial de oxirredução - Eh (Takeno, 2005). A elevação significativa dos teores de Fe_{aq} só deve ocorrer em condições de baixo Eh, ou em circunstâncias de grande aporte de

materiais finos ou coloides (processos erosivos) contendo óxidos e oxido hidróxidos de ferro. Na situação estudada, verificou-se que as maiores concentrações foram obtidas nas campanhas de período chuvoso, onde é maior o aporte de materiais finos e coloidais.

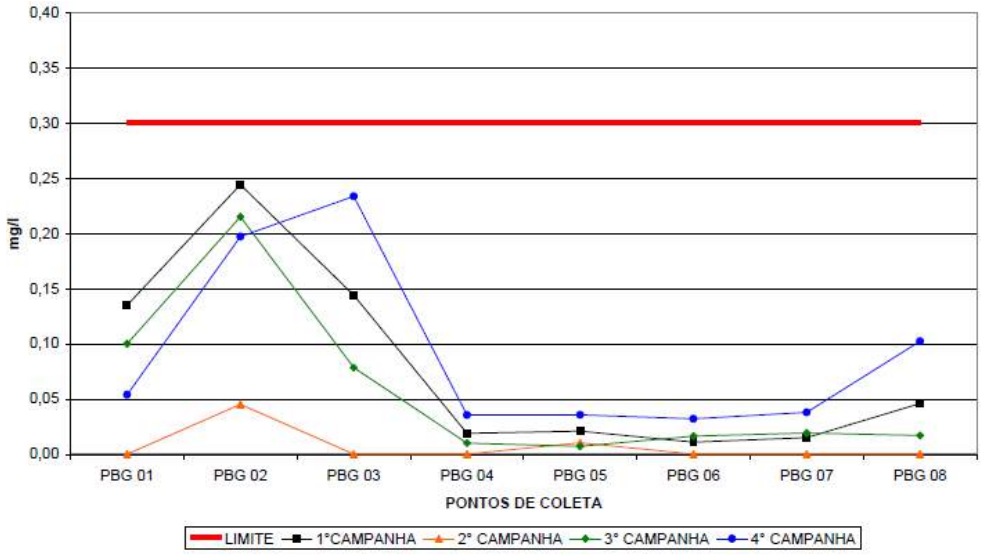


Figura 1 – Background para Ferro Dissolvido em mg/L (MRN, 2010).

Quanto ao Alumínio Dissolvido, foram encontrados valores superiores ao limite legal (Fig. 2). A especiação do Alumínio é tipicamente dependente do equilíbrio ácido-base do sistema (Takeno, 2005), de maneira que em condições de pH mais ácido, conforme constatado nas áreas de estudo, maior é a favorabilidade para especiação na forma Dissolvida. Existe correlação dos maiores valores de Alumínio com os menores valores de pH.

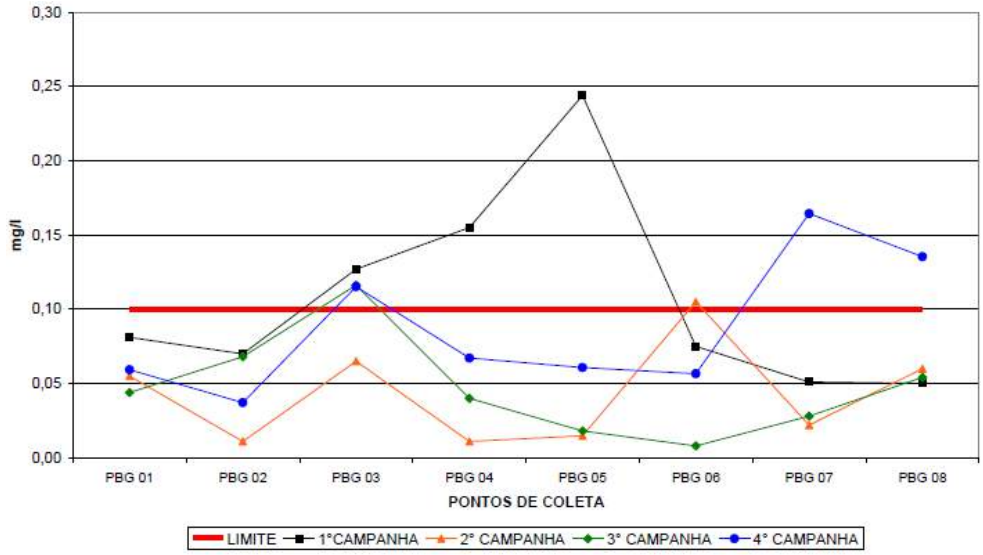


Figura 2 – Background para Alumínio Dissolvido em mg/L (MRN, 2010).

Para ambos os parâmetros, o comportamento das águas é compatível com a mineralogia da área de estudo, por vezes podendo superar os limites legais (CONAMA, 2005). Por outro lado, observa-se certo padrão na distribuição dos valores.

Enquanto as concentrações mais elevadas de Ferro ocorrem nas épocas de maior volume de chuva, o Alumínio, independentemente da época do ano, está diretamente relacionado com a condição de pH de cada ambiente.

Apesar do Alumínio e do Ferro ocorrerem em áreas não perturbadas, alterações hipotéticas nos padrões de distribuição de concentração obtidos no estudo de background, materializadas, por exemplo, como picos de concentrações, podem ser indicativos de efeitos antrópicos na qualidade dos corpos hídricos. Particularmente no que se refere ao Ferro, picos de concentrações durante o período chuvoso podem, por exemplo, ser indicativos de falhas nos mecanismos de controle de processos erosivos.

Conclusivamente, esse trabalho visa auxiliar futuros estudos de impactos ambientais relacionados à mineração, tendo em vista o potencial das avaliações de Ferro e de Alumínio Dissolvidos na aferição dos padrões de qualidade ambiental das bacias hidrográficas sob a área de influência da mineração de bauxita. Evidencia, ainda, a importância da definição de backgrounds hidroquímicos por áreas com propriedades mineralógicas e geoquímicas particulares.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente - IBAMA e à Mineração Rio do Norte S.A. - MRN.

Referências

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. Resolução 357. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Acessado em 06/2015.

Costa, M.L. 1991. Aspectos geológicos dos laterítos da Amazônia. Revista Brasileira de Geociências. 21(2): 146-160.

Costa, M.L.; Cruz, G.S; Almeida, H.D.F.; Poellman, H. 2014. On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships. Journal of Geochemical Exploration. 146:58-74.

Mineração Rio do Norte. 2010. Estudo de background da qualidade das águas superficiais dos platôs da zona leste, em Porto Trombetas, Oriximiná, PA. Relatório Final.

Montes, C.R.; Lucas, Y.; Melfi, A.J.; Ishida, D.B. 2007. Systèmes sols ferrallitiques–podzols et genèse des kaolins. C. R. Geoscience. 339: 50–56.

Nascimento, N.R.; Bueno, G.T.; AstolFO, R.; Fritshe, E.; Melfi, A.J.; Piccolo, M.; 2001. Distribuição de alumínio, silício e Ferro bivalente nas águas dos solos de um sistema oxisol/espodosol na bacia do rio Negro - Amazônia Brasileira. Anais do VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa. Faro, Portugal.

Takeno, N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Geological Survey of Japan Open File Report N.419. 285pp.

Avaliação das modificações ambientais no estuário do Rio Goiana-PE, Brasil a partir de constituintes orgânicos

Josineide B. MIRANDA[1], Bruno V.M. COSTA[2]; Gilvan T. YOGUI[2], Eliete ZANARDI-LAMARDO[2]

[1]Doutoranda Programa de Pós-graduação em Geociências- UFPE josibraz@hotmail.com

[2]Doutorando Programa de Pós-graduação em Oceanografia- UFPE brunovmcosta@gmail.com

[2] Professor adjunto no departamento de Oceanografia UFPE gilvan.yogui@ufpe.br

[2] Professor adjunto no departamento de Oceanografia da UFPE eliete.zanardi@ufpe.br

Resumo

O objetivo desta pesquisa foi analisar as modificações ambientais atuais e pretéritas ocorridas no estuário do Rio Goiana, PE-Brasil, a partir da MO e da composição elementar e isotópica dos sedimentos. Para tanto, foi coletado um testemunho sedimentar de 1,18m, em 01 ponto de coleta no estuário e seccionados por intervalos de 3 cm. A determinação do teor da MO foi por calcinação e a composição elementar e isotópica foi determinada em um analisador elementar, acoplado ao espectrômetro de massa de razão isotópica. Verificou-se que os valores mais elevados da MO foram encontrados no topo do perfil, que corresponde aos últimos 25 anos, período de início das atividades de carcinicultura na região, que está relacionada com o desmatamento da área de mangue e mata ciliar e a implantação do polo industrial no município. A razão C/N demonstrou que a seção superior do perfil tende para valores em torno de 15, ou seja, de características tipicamente estuarinas. Os resultados de $\delta^{13}C$ no testemunho indicaram valores entre -19,21% e -26,14%, que são característicos de MO egressa de plantas superiores (plantas C3), como é o caso das arvores de mangue. Os resultados sugerem que não houve grandes desmatamentos na área para a implantação da extensiva cultura da cana-de açúcar (plantas C4), mas as atividades antrópicas ocorridas no ambiente ficaram marcadas no registo sedimentar através do aumento da MO.

Palavras-chave: Matéria orgânica, isótopos estáveis, sedimentos estuarinos

Abstract

The objective of this research was to investigate the environmental changes, throughout years, that occurred in the estuary of the Goiana River, PE-Brazil, analyzing the MO and the elemental and isotopic composition of sediments. A sedimentary testimony of 1,18m was collected in the estuary and sectioned at intervals of 3 cm. Determining the OM content was by calcination and elemental and isotopic composition was determined in an elemental analyzer coupled to mass spectrometer. The highest values of OM were at the top of the profile, which corresponds 25 years, early period of shrimp farming activities in the region, and it is related to the deforestation of the area swamp and riparian forests, besides the implementation of the industrial complex in

the city. The C/N ratio showed that the upper profile section tends to values around 15, namely, typically estuarine characteristics. The results indicated the witness δ13C values between -19.21% -26.14% that are characteristic from OM originated from higher plants (C3 plants), such as mangrove trees. Results suggest that there was no large-scale deforestation in the area for the extensive culture of cane sugar (C4 plants), but human activities in the area were marked in the sedimentary record, by the increased OM.

Keywords: Organic matter, stable isotopes, estuarine sediments

1. Introdução

A análise dos sedimentos acumulados revelam efeitos prolongados e representando um arquivo de informações de natureza biogeoquímica (MOZETO, 2004). Os sedimentos estuarinos recebem matéria orgânica de diversas fontes, dessa forma, a composição da matéria orgânica de um estuário inclui uma grande variedade de indicadores elementares, isotópicos e moleculares, os quais podem ser usados para reconstruir o ambiente do estuário, assim como o seu entorno (MEYERS, 2003).

A composição isotópica ($\delta^{13}C$) da matéria orgânica de sedimentos estuarinos é outro fator que pode refletir mudanças nos tipos de vegetação contribuintes para o acúmulo da matéria orgânica sedimentar. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi caracterizar as mudanças ambientais ocorridas no estuário do Rio Goiana-Pernambuco, Brasil, a partir da natureza dos seus registros sedimentares orgânicos traduzidos por diversos parâmetros

3. Metodologia

O sistema estuarino do Rio Goiana possui 475.000m^2 e uma extensão de 17km, da cidade de Goiana-PE até a sua foz (FIDEM, 1987).É um estuário relativamente pequeno, mas, de grande importância econômica para a região. A área estuarina abriga uma fauna rica em peixes, crustáceos e moluscos, cuja coleta assegura o sustento de grande parte da população dos aglomerados urbanos circunvizinhos.

A coleta do sedimento foi realizada em setembro de 2013, através da amostragem de um perfil de fundo do leito sedimentar, que atingiu 1,18m abaixo do assoalho fluvial, e seccionado por intervalos de 3 cm. Para a determinação do teor da matéria orgânica (MO) foi utilizado o procedimento de calcinação a 600ºC (4 horas), utilizando-se 4g de sedimento seco (60 ^{0}C por um período de 4 horas). A análise Elementar e Isotópica de carbono e nitrogênio foi realizada em um analisador elementar acoplado ao espectrômetro de massa de razão isotópica (EA-IRMS). Antes

da análise neste sistema as amostras de sedimento foram previamente acidificadas com HCl (1M) para dissolução do carbonato.

Para este estudo utilizou-se apenas os primeiros 50cm do testemunho coletado que, de acordo com a taxa de sedimentação obtida por Souza (2014), corresponde ao fim do século XIX e início do século XX.

4. Resultados e Discussão

4.1 Matéria Orgânica

Os valores mais elevados da MO (próximo de 13,0%) foram encontrados nos primeiros 15 cm de profundidade do testemunho (figura 01), que corresponde aos últimos 25 anos (Souza, 2014).Este período corresponde ao início das atividades de carcinicultura na região, cuja atividade está relacionada com o desmatamento da área de mangue e mata ciliar, que tem como consequência o assoreamento do rio; e o inicio da implantação do polo industrial que implica em maiores descargas de efluentes e aumento no aporte de nutrientes.

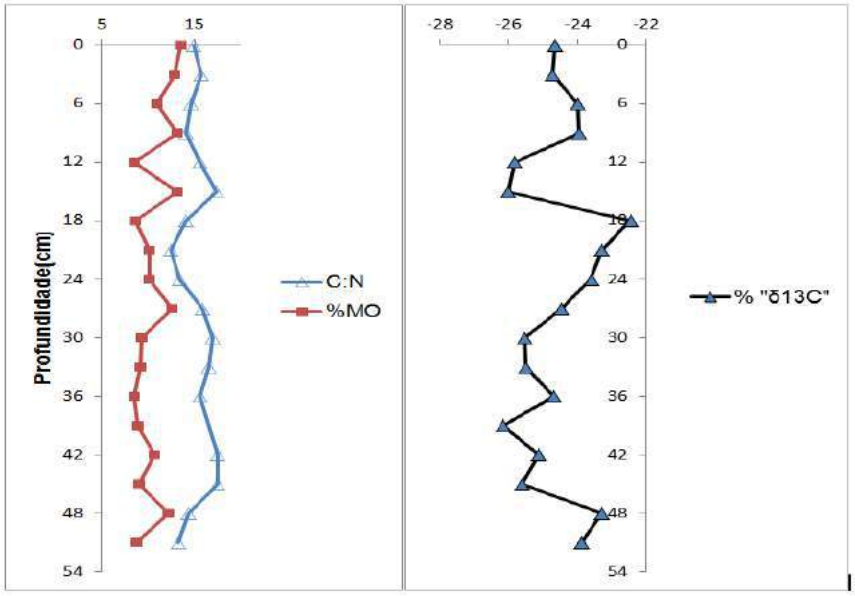


Figura 01: Variação da MO, Razão C/N e Isótopos de ^{13}C ao longo do perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana, PE

4.2 Razão C:N (Carbono: Nitrogênio)

A relação C/N é um dos métodos utilizados para identificar a origem das fontes da matéria orgânica nos sedimentos. Para Meyers (2003) as algas geralmente têm razão C:N entre 4 e 10, enquanto que plantas vasculares terrestres têm razão C:N próximas ou igual a 20. Na relação de Redfield (RUTTENBERG & GONI, 1997) valores

C:N entre 10 a 1000 caracterizam MO de origem terrígena; relação de 6,6,caracterizam MO de origem autóctone e valores entre 6,6 e 10, MO de origem terrígena e aquática. A razão C:N no testemunho do Rio Goiana (figura 01) apresentou valores em torno de 15. Os valores encontrados sugerem que a maior parte da matéria orgânica tem origem terrígena e antrópica (plantas terrestres de características estuarinas, madeira e efluentes domésticos)

4.3 Isótopos Estáveis de Carbono

As plantas podem ser classificadas, na sua maioria, em dois grupos principais: C3 e C4. Plantas com ciclo C3 têm valores de $\delta\ ^{13}C_{PDB}$ entre -32‰ a -22‰, com uma média de -27‰. A via fotossintética C3 inclui a maioria das árvores, arbustos, soja, arroz, trigo, cevada entre outros. A via C4 é encontrada no milho, sorgo, cana-de-açúcar e outras gramíneas tropicais. As Plantas C4 apresentam valores de $^{13}C_{PDB}$ entre -17‰ a - 9‰, com uma média de -13‰

Os resultados de $\delta^{13}C$ no testemunho indicaram valores entre -19,21% e -26,14%. Este valor é característico de MO egressa de plantas superiores (plantas C3), como é o caso das arvores de mangue, típico da região estuarina. Uma vez que não se verificou variações significativas nos valores de $\delta^{13}C$, isso indica que não houve grandes desmatamentos na área para a extensiva cultura da cana-de açúcar (plantas C4).

5. Conclusões

Neste estudo foram identificados variações na fonte dominante de matéria orgânica para o estuário do Rio Goiana, bem como, eventos (atividades antrópicas) cuja ocorrência ficou marcada no registo sedimentar e que podem causar o aumento deste parâmetro. A vegetação do estuário não sofreu grandes modificações ao longo do tempo, com presença de árvores de mangue, características deste ambiente, apesar do intenso cultivo de cana de açúcar na região,.

6. Referências

FIDEM. Região Metropolitana do Recife. Recife, **Governo do Estado de Pernambuco**, Secretaria de Planejamento do Estado de Pernambuco, Fundação de Desenvolvimento da Região Metropolitana do Recife, 108 p, 1987.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**. v. 34, p. 261–289, 2003.

RUTTENBERG, K. C.; GONI, M.A. **Marine Geology**. v.139, p.123 -143.1997

SOUZA, N.G.A. **Estudo geológico e geocronológico dos sedimentos de fundo do Sistema Estuarino Goiana- Megaó**, 2014. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade federal de Pernambuco,Recife,2014

Distribuição de mercúrio em sedimentos de área contaminada em Descoberto (MG)

Louise Aparecida MENDES[1], Jorge Carvalho de LENA[2], Peter Marshall FLEMING[3], Cláudia Carvalhinho WINDMÖLLER[1]

1 – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – louisemendes@yahoo.com.br, claudiaufmg@hotmail.com

2 – Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) – jorge.dilena@gmail.com

3 – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) – pmf@cdtn.br

Resumo

Em 2002 foi constada a presença de Hg^0 no solo de uma área na zona rural de Descoberto – MG localizada a 52 km de Juiz de Fora – MG. Essa área foi palco de explotação de ouro realizada pelos ingleses desde o século XIX até o século passado. Foi encontrado Hg metálico líquido enterrado nessa área e então vários estudos foram realizados a fim de se avaliar o grau de contaminação por Hg no local. Amostras de sedimento de um córrego que passa pelo local foram analisadas há mais de cinco anos e não existe um programa de monitoramento da área. Neste trabalho foram avaliadas novamente as concentrações de Hg total em sedimentos dos córregos próximos à área contaminada para fornecer dados para um estudo de metilação do metal nesses sistemas hídricos. As concentrações de Hg total nos sedimentos de caixas de sedimentação instaladas na área para evitar lixiviamento do solo para o córrego variaram de 5,02 a 37,9 mg kg^{-1} . Em sedimento do ribeirão do Grama a faixa encontrada foi de 0,041 a 0,049 mg kg^{-1} no e ao longo do córrego Rico de 0,071 a 0,29 mg kg^{-1}. As concentrações de Hg total nas caixas de sedimentação ultrapassam o valor de PEL (*Probable effects level*), cujo valor é 0,49 mg kg^{-1} e as demais amostras apresentaram concentrações de Hg total inferiores ou entre os valores de TEL (*Threshold effects level*) e PEL.

Palavras-chave: Mercúrio, Descoberto, Sedimento.

Abstract

In 2002 the presence of Hg^0 in the soil of a rural area in Descoberto, located 52 km from Juiz de Fora (MG) was observed. In this area was gold was exploited by the British during the nineteenth century until last century. Metallic Hg was found buried in that area and then a number of studies have been conducted in order to assess the degree of contamination of Hg. Sediment samples from a small stream that runs through the site were analyzed five years ago and there is no monitoring program in this area. In this work we evaluated again the total Hg concentrations in sediments from streams near the contaminated area to provide data for a metal methylation study in these water systems. Total Hg concentrations in sediments from sedimentation boxes installed in the area to prevent soil leaching into the stream ranged from 5.02 to 37.9 mg kg^{-1}. In the Grama stream to the range was 0.041 to 0.049 mg kg^{-1} and along the stream Rico 0.071 to 0.29 mg kg^{-1}. Total Hg concentrations in sedimentation boxes exceed the PEL (Probable effects level) value, (0.49 mg kg^{-1}) and the other samples showed total Hg concentrations lower or between TEL (Threshold effects level) and PEL values.

Keywords: Mercury, Descoberto City, Sediment contamination.

1. Introdução

A área do município de Descoberto, contaminada com Hg devido à explotação de ouro no século XIX (FEAM e CDTN, 2006) é um caso muito importante de ser estudado ainda na atualidade, não apenas para uma avaliação da situação atual e possíveis impactos para o meio ambiente como também para ser usado de exemplo para outros casos semelhantes de contaminação no Brasil e no mundo.

O procedimento de amalgamação foi muito utilizado para aumentar a eficiência de retirada do ouro. Consequentemente, parte do Hg metálico foi perdido para atmosfera com Hg gasoso no processo de queima da amálgama, parte foi perdida para os rios no momento de uso do amalgama para retirar o ouro do minério e parte acabou sendo simplesmente deixado e acabou ficando enterrado nesses locais, como no caso de Descoberto. Vários trabalhos foram realizados na área a fim de se avaliar o grau de contaminação por Hg em diversas matrizes.

A FEAM realizou uma campanha de coleta de amostras de sedimento ao longo do córrego Rico e ribeirão do Grama em 2003. As concentrações encontradas no córrego Rico variaram de 0,020 a 0,750 mg kg^{-1} e no ribeirão do Grama foram de 0,020 a 0,061 mg kg^{-1} (FEAM e CDTN, 2006). Em 2008, pesquisadores do CDTN, encontraram concentração máxima de Hg encontrada em amostras de sedimentos de 0,31 mg kg^{-1} (Palmieri *et al.,* 2009).

Tinôco (2008) também avaliou a contaminação por Hg em Descoberto – MG a fim de determinar a concentração de Hg total em amostras de água, peixe, solo e sedimento em novas áreas potencialmente contaminadas. As concentrações de Hg total encontradas em sedimentos foi de 0,13 a 0,61 mg kg^{-1}. Os teores encontrados nas amostras de solos e sedimentos foram considerados altos, pois ultrapassaram o limite recomendado pela CETESB e Legislação Canadense, respectivamente. Durão Júnior e colaboradores (2009) realizaram um trabalho de especiação, quantificação, distribuição e transporte de Hg em solos contaminados do município de Descoberto. Houve a confirmação da presença de Hg nos solos dessa área, com concentração de até 90 mg kg^{-1}, predominantemente na forma de Hg^{2+}. A oxidação do Hg foi estudada recentemente (Windmöller *et al.*, 2015) e ficou claro que ela acontece com facilidade, o que disponibiliza o metal para ser metilado, bioacumulado e biomagnificado. O objetivo deste trabalho foi fazer uma nova avaliação da distribuição de Hg em sedimentos desse local para subsidiar outro trabalho de estudos de metilação do metal nos tanques de retenção e nos sistemas aquosos próximos à área contaminada.

2. Metodologia

A coleta das amostras foi realizada dentro da área interditada na zona rural do município de Descoberto - MG em agosto de 2014 (período de seca). No total foram coletadas 10 amostras de sedimento, sendo duas amostras coletadas nas caixas de sedimentação, no qual a água da chuva é direcionada; duas amostras no ribeirão do Grama e seis amostras ao longo do córrego Rico. As amostras de sedimentos foram coletadas utilizando-se um trado de aço e uma pá de plástico, em seguida, as amostras foram peneiradas a 2 mm para separar o cascalho das demais frações granulométricas e, transferidas para frascos de vidro âmbar e armazenadas em caixas térmicas contendo gelo. A fração acima de 2 mm foi descartada. No laboratório, parte da amostra de sedimento foi destinada à secagem ao ar. Após secagem, as amostras foram encaminhadas para caracterização química (CHN e fluorescência de raios-x) e determinação de mercúrio total por analisador direto de mercúrio (DMA-80, marca Milestone, Itália).

3. Resultados

Nas caixas de sedimentação as concentrações de Hg total nos sedimentos variaram de 5,02 a 37,9 mg kg^{-1}, no ribeirão do Grama de 0,041 a 0,049 mg kg^{-1} e 0,071 a 0,29 mg kg^{-1} ao longo do córrego Rico. Os valores guias estabelecidos pela *Canada Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2001) denominados de TEL (*Threshold effects level*) e PEL (*Probable effects level*) foram utilizados para avaliar a qualidade dos sedimentos quanto à concentração de HgT. As concentrações abaixo do valor de TEL são raramente associadas a efeitos biológicos adversos e concentrações superiores do valor de PEL representa efeito adverso para os organismos, ou seja, são associadas a efeitos biológicos adversos. Entre os valores de PEL e TEL situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos. Os valores de PEL e TEL para o mercúrio em sedimento são de 0,49 mg kg^{-1} e 0,170 mg kg^{-1}, respectivamente. As concentrações de HgT das amostras A8 (0,29 mg kg^{-1}) e A12 (0,177 mg kg^{-1}) encontram-se entre o valor de TEL e PEL, região que pode ocasionalmente ocorrer efeito biológico adverso. É importante salientar que para as amostras das caixas de sedimentação, a concentração de Hg total está aproximadamente 75 e 10 vezes, respectivamente, acima do valor de PEL. Isso é preocupante, uma vez valores superiores ao de PEL representam efeito adverso ao organismo.

Algumas amostras coletadas ao longo do córrego Rico têm forte associação entre o Hg e matéria orgânica (CHN). Essa informação é importante, uma vez que os microorganismos presentes nos sedimentos podem converter às formas de Hg inorgânico em metil-mercúrio, sendo a última considerada a espécie mais tóxica desse metal. Essas mesmas amostras também apresentaram associação com Fe e Al.

4. Conclusão

Os resultados apresentados confirmam a presença de Hg na zona rural de Descoberto – MG, após 13 anos de afloramento. As concentrações encontradas de Hg nos sedimentos não podem ser negligenciadas, visto que ultrapassam o valor de qualidade dos sedimentos. A avaliação de metil-mercúrio nos sedimentos coletados é, portanto muito importante para se ter informação sobre o ciclo do metal no local e está sendo realizada para o entendimento do impacto ambiental na região.

5. Referências Bibliográficas

CCME, *Canadian Environmetal Quality Guidelines*. 2001.

Durão Júnior, W. A.; Palmieri, H. E. L.; Trindade, M. C.; Branco, O. E. A.; Carvalho Filho, C. A.; Flemimg, P. M.; Silva, J. B. B.; Windmöller, C. C. 2009. Speciation, distribution and transport of Mercury in contaminated soils from Descoberto, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 11, 1056 p.

FEAM & CDTN. 2006. *Diagnóstico da contaminação ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002.* Relatório final, Belo Horizonte, 199p.

Palmieri, H. E. L.; Fleming, P. M.; Mendes, L. A.; Carvalho, F. C. A.; Branco, O. E. A.; Fagundes, O. R.; Fortes, F. A.; Cordeiro, M. O. 2009. *Avaliação ambiental após seis anos do afloramento de mercúrio na zona rural do município de Descoberto, MG*. In: XII Congresso Brasileiro de Geoquímica e VII International Symposium on Environmental Geochemistry, 4p.

Tinôco, A. A. P. 2008. Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto – MG. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Dissertação de Mestrado, 89 p.

Windmöller, C. C.; Durão Júnior, W. A.; Oliveira, A.; Valle, C. M. 2015. The redox processes in Hg-contaminated soils from Descoberto (Minas Gerais, Brazil): implications for the mercury cycle. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 112, p. 201 p.

Heterogeneidade Espacial da *p*co_2 e sua relação com a temperatura e salinidade nas águas costeiras da Antártica marítima no início do verão (Dez-2013) (Estreito de Bransfield e Baía do Almirantado).

Ludmila CAETANO[1*] Ricardo C. POLLERY[2*], Humberto MAROTTA[3*] & Rosemary VIEIRA[4*].

[1,3,4] Laboratório de Processos Sedimentares e Ambientais (LAPSA), Instituto de Geociências/Universidade Federal Fluminense (UFF/RJ) ludmilla.caetano@gmail.com,. humbertomarotta@id.uff.br, rosemaryvieira@id.uff.br.

[2] Laboratório de Biogeoquímica/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ/RJ) pollery@hotmail.com.

Resumo:

Mensurações da *p*CO_2 foram feitas no Navio de Pesquisa Almirante Maximiano, durante o período de verão Austral (Dezembro/2013), sendo realizado sobre o escopo do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR).

O objetivo do presente trabalho foi analisar a relação entre a temperatura, salinidade e a distribuição espacial da *p*CO_2. Os dados observados de *p*CO_2 estão entre 384 á 494 µatm. A temperatura entre 0,2 a 1,8 °C e a salinidade entre 31.5 a 32.5 psu.. A persistência de supersaturação de CO_2 no Estreito de Bransfield e em algumas áreas da baía do Almirantado durante o verão de 2013 sugere que a heterogeneidade espacial da *p*CO_2 possa estar relacionado a outros condicionantes físicos, além da temperatura e salinidade. Variações de profundidade, participação relativa do substrato bentônico e influências dos meios terrestres ou de águas abertas, podem refletir em diferenciados mecanismos de regulação da ciclagem de carbono.

Palavras – Chave: Dióxido de carbono, Oceano Austral, aquecimento global.

1. Introdução

Os oceanos apresentam um papel fundamental na modulação do fluxo de C global, uma vez que podem apresentar importantes desequilíbrios da pressão parcial de CO_2 (*p*CO_2) em relação à atmosfera. Taxas de produção primária superiores às de degradação orgânica (balanço autotrófico) implicam em apreensão líquida de CO2, enquanto o oposto (balanço heterotrófico) em evasão desse gás ao meio atmosférico (Duarte & Agustí, 1998). Regiões oceânicas, especialmente em águas abertas quentes onde a escassez de nutrientes limita a produção primária há uma prevalência do balanço heterotrófico, subsidiada pelos aportes de substratos orgânicos terrestres (Duarte and others, 2001). Nesse contexto, os mares costeiros das altas latitudes podem apresentar uma complexa

amplitude de vias biológicas que direcionam a pCO_2 em suas águas (Masqué et. al. 2002). Além da atividade biológica frequentemente mais elevada nos meses mais quentes, indicando uma potencial sensibilidade metabólica à temperatura, as águas do oceano Austral se situam em uma região onde são registrados as maiores taxas de aquecimento em comparação à qualquer outra parte do hemisfério Sul (King and Comiso 2003, Meredith et. al. 2010). No entanto, ainda são pouco os dados que permitem avaliar a potencialmente importante heterogeneidade da pCO_2 nas águas superficiais costeiras do oceano Austral.

2. Objetivo

O presente estudo tem como objetivo analisar a heterogeneidade da pCO_2 na superfície das águas costeiras subpolares (baía do Almirantado e Estreito de Bransfield, Antártica Marítima) e sua relação com temperatura e salinidade no verão.

3. Materiais e métodos

3.1. Área de estudo

A área de estudo está compreendida, entre o paralelos 62° S e 63° S entre os meridianos 61° e 58° W. O Arquipélago das Shetlands do Sul está situado a oeste do continente Antártico e compreende 62 ilhas e 52 rochas emersas, separadas da Península Antártica pelo estreito de Bransfield. O estreito de Bransfield é um mar semifechado com cerca de 50 mil km^2 de extensão, o qual é delimitado pelas Ilhas Shetland do Sul e a Península Antártica. O litoral das ilhas Shetlands do Sul é altamente recortado, e sua linha de costa se alterna entre geleiras, costões rochosos e praias formadas por cascalhos, seixos e areias (Rakusa-Suszczewski, 1993). Particularmente o lado sul apresenta várias baías cobertas por finos campos de gelo (Curl, 1980) e praias periféricas rochosas.

3.2 - Delineamento do estudo e métodos analíticos

Este trabalho foi desenvolvido no escopo do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) durante o verão de Dez/2013 (OPERANTAR XXXII). E consistiu em mensurações contínuas de pCO_2, temperatura e salinidade nas áreas do estreito de Bransfield e baía do Almirantado. Os transectos se dividiram entre a área central da baía do Almirantado, Enseada de Martel e Mackellar, e o Estreito de Bransfield.

A aquisição dos dados foi realizada a bordo do navio de pesquisa Almirante Maximiano H41. As águas superficiais foram coletadas por meio de um sistema de bombeamento independente e contínuo desde o mar ao laboratório do navio.

A pCO_2 foi determinada durante o deslocamento do navio, com o uso de um degaseficador (Liqui-Cel /MINI MODULE ® 1.7 X 5.5 G542) em sistema fechado com um analisador infravermelho (LGR's Greenhouse Gas Analyzer) (Borges e Frankignoullee, 2002; Silva e Santos, 2008; Calleja et.al 2005). Os dados de temperatura e salinidade superficiais foram adquiridos em curso usando um Termosalinógrafo (SBE 21/ SeaCAT). As medidas foram realizadas a cada segundo, sendo integradas posteriormente em médias de 10 minutos.

4. Resultados

As águas superficiais estudadas entre o Estreito de Bransfield e a Baía do Almirantado mostraram uma heterogeneidade espacial mais intensa de pCO_2 e temperatura do que de salinidade. As amplitudes de variação de pCO_2 e temperatura alcançaram respectivamente 110 µatm (384 - 494 µatm) e 1,6 oC (0,2-1,8 oC) respectivamente, enquanto a salinidade apresentou valores em torno de 32,4 psu em todas as áreas, exceto no interior da baía do Almirantado onde as águas foram levemente menos salinas em torno de 31,5 psu (Fig. 1). Os maiores valores de pCO_2 (494 µatm) e menores de temperatura (0,2°C) foram observados no Estreito de Bransfield . Já os valores mínimos de pCO_2 (384 µatm) e máximos de temperatura (1,8°C) foram encontrados no interior da baía do Almirantado.

A pCO_2 apresentou aumento significativo desde a classe de temperatura mais baixa (0,0-0,3 °C) até a classe 1,2-1,5 °C, seguida por uma queda significativa em temperaturas mais elevadas (1,6-2,0 °C) (teste Kruskal-Wallis, nível de significância $p < 0,05$; Figura 6). Já em relação à baixa variação de salinidade comparando as diferentes classes estudadas, a pCO2 apresentou diferenças não significativas (teste Kruskal-Wallis, nível de significância $p > 0,05$).

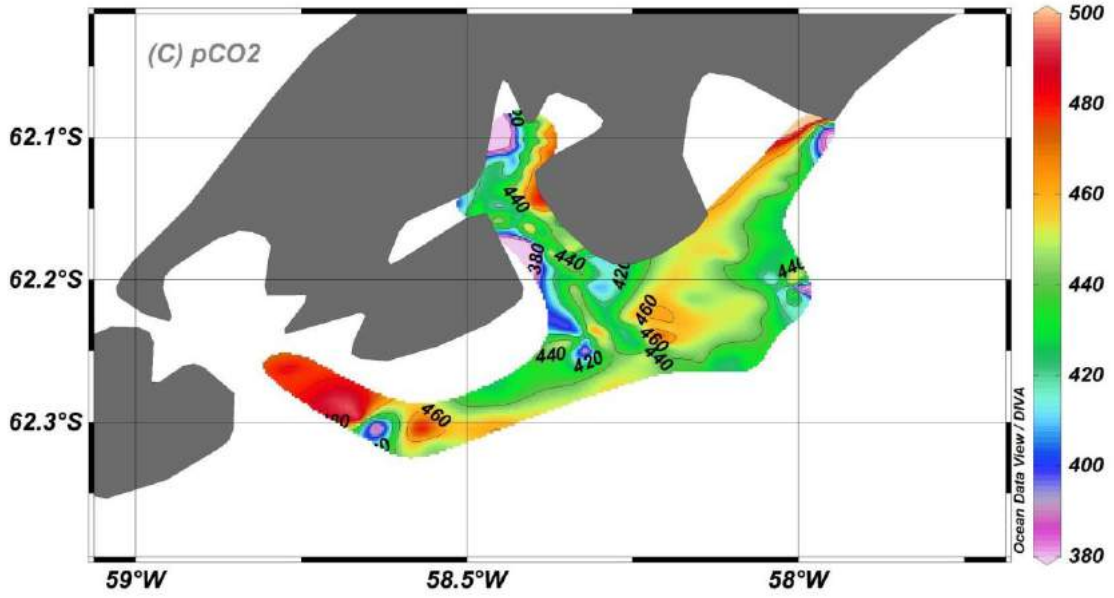


Figura 1: Gráficos de Isolinha mostrando a variação da temperatura (°C), ao longo da trajetória do navio (Imagem: Ocean Data View)

5. Discussão

A persistência de supersaturação de CO_2 no Estreito de Bransfield e em algumas áreas da baía do Almirantado durante o verão de 2013 apresentou valores entre 8,7 % mais elevados do que o equilíbrio com a atmosfera. As baixas temperaturas associadas aos aportes de C terrestre poderiam ter contribuído para essa predominância de emissão líquida de CO_2 à atmosfera aqui observada nas águas marinhas costeiras das altas latitudes. Sugerindo uma variação do papel do oceano costeiro na apreensão e liberação de CO_2, assim como uma possível fonte de C à atmosfera no início do verão austral. Esse resultado contrasta com conclusões prévias sobre a autotrofia líquida atribuída à maioria dos mares costeiros (Duarte & Agusti, 1998), bem como sobre a predominância da apreensão líquida de C nos oceanos frios nos meses mais quentes do ano (Fonseca, 2011). Nossos resultados demonstram um aumento de temperatura entre (0,2 ± 1,8 °C) e diminuição da salinidade entre (32,5 ±31,5) em direção ao interior da baía, que se torna mais evidente nas proximidades da Enseada de Martel. O que pode ser correlacionado ao aumento de temperatura atmosférica durante o verão, e, por conseguinte o degelo em zonas marginais a plataformas de gelo e regiões costeiras, alterando assim a salinidade e temperatura nas camadas superficiais.

5- CONCLUSÃO

- Heterogeneidade espacial da pCO_2 nos estratos superficiais, susceptíveis a intensas respostas biológicas frente ao aquecimento podem ser um relevante fator direcionador do fluxo desse gás à atmosfera;
- Fatores direcionadores como profundidade, características hidrológicas e hidroquímicas da pCO_2 ainda demandam ser melhor compreendidos;

BIBLIOGRAFIA

BORGES, A.V.,DELILLE,B., FRANKIGNOULLE, M..**Budgeting sinks and Sources of CO2 in the coastal ocean: diversity of ecosystemscounts**. GeophysicalResearch Letters 32,2005.

CURL, J.E. A **Glacial History of the South Shetland Islands, Antarctica:** Institute of Polar Studies, The Ohio University, Report n. 63, 129 p. 1980.

DUARTE, ET.AL**Evidence for a heterotrophic subtropical northeast Atlantic**. Limnol. Oceanogr., 46(2), , 425–428. 2001.

DUARTE CM, AGUSTÍ S. **The CO2 balance of unproductive aquatic ecosystems**. Science 281:234–6. 1998.

FONSECA, F.L. A. **Variação diurna do fluxo de CO_2 na interface ar-mar do oceano atlântico equatorial.** Dissertação de Mestrado. USP (2011).

MEREDITH ET. AL. **Changes in the freshwater composition of the upper ocean West of the Antarctic Peninsula during the first decade of the 21st century**. Progress in Oceanography 87 127–143.2010.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI S.; BATTKE, Z.; CISAK J. **Morphometry of the Admiralty Bay Shores and Basin.** In: RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S.; (Ed.). The Maritime Antarctic Coastal Ecosystem of Admiralty Bay, POLISH POLAR RESEARCH, Vol. 16(1-2): 27- 30. Warsaw. 1993.

TAKAHASHI, T., ET AL., 2009: **Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO2, and net sea-air CO2 flux over the global oceans**. Deep-Sea Res. Pt. II, **56**, 554–577.

PRODUÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA EM SEDIMENTOS DE CORRENTE

Luzia Cristina Valente RODRIGUES1, Cassio Roberto da SILVA1, Fernanda CUNHA1

1 Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM

Palavras-chave: Sedimento de corrente, Material de Referência, Produção.

1. Introdução

O Serviço Geológico do Brasil – CPRM vem desenvolvendo, desde 2008, o projeto "Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade no Brasil" com o objetivo de avaliar em todo território nacional as composições químicas do substrato rochoso, solos, sedimento de corrente e águas de superfície e subterrâneas, visando disponibilizar a multiusuários dados e informações para a pesquisa de novos depósitos minerais, fertilidade natural para a agricultura, fontes de contaminações naturais e antropogênicas de elementos químicos considerados nocivos à saúde humana. Quando na identificação e avaliação de possíveis áreas contaminadas, serão conduzidos estudos geoquímicos integrados com informações de saúde pública, visando apontar quais áreas e comunidades estão expostas aos efeitos adversos relacionados aos elementos e substâncias tóxicas. Um dos produtos finais do projeto é constituir e disponibilizar um banco de dados com os resultados analíticos, georeferenciados, de todo o território brasileiro.

Neste contexto, os sedimentos de corrente, que podem ser definidos como uma coleção de partículas minerais e orgânicas encontradas no fundo do rio, tornando-se fundamental o estudo de processos de assimilação, transporte e decomposição de vários tipos de contaminantes.

Análises de sedimento de corrente é uma demanda na rotina dos projetos desenvolvidos pela geoquímica da CPRM. Objetivando dar maior suporte aos tomadores de decisão, é fundamental que os dados analíticos gerados em tais projetos possuam um controle de qualidade. Para implementação de um controle de qualidade eficiente é necessário a utilização de materiais de referências e em alguns casos de materiais de referência certificado. Infelizmente, no Brasil além do INMETRO existem apenas cinco produtores de Materiais de Referência acreditados, sendo que nenhum deles é da matriz sedimento. Tais materiais são muito caros, tendo em vista que as etapas de certificação são demoradas e dispendiosas. A maioria são produzidos por países como os EUA, Inglaterra, Alemanha, Austrália entre outros (ALVES; MORAES, 2002).

A ISO reconhece duas classes de materiais, isto é, 'materiais de referência certificados' (MRCs), que é aquele Material de referência acompanhado duma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos.e 'materiais de referência' (MRs), que é um Material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas..

Alguns laboratórios utilizam MR para a verificação da qualidade dos dados obtidos nas suas rotinas analíticas. Esta aplicação não está prevista no ISO Guide 33 (2000) e é desaconselhada (Kane 2001) devido ao alto custo dos MRC, tanto de preparação e caracterização, como de aquisição e pelas quantidades limitadas disponíveis.

Os primeiros MR geológicos, o granito G-1 e o diabásio W-1, foram preparados no início da década de 1950 (Fairbairn, 1951), numa colaboração entre o Massachusets Institute of Technology (MIT), a Carnegie Institution (Washington, DC) e o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), com o objetivo de preparar padrões de calibração em espectrografia ótica de emissão para a determinação de elementos maiores. Estas amostras foram distribuídas a mais de trinta respeitados analistas e os resultados obtidos apresentaram discrepâncias além do esperado o que, segundo Chayes (1951), deveriam perturbar qualquer petrologista. A experiência com as amostras G-1 e W-1 mostrou a importância dos materiais de referência e a partir da década 1960 houve uma onda de preparação e distribuição de MR, liderada pelo USGS e outras instituições (Potts, 1992).

Atualmente há mais de 300 materiais de referência geológicos preparados por instituições internacionais diversas (Kane et al. 2003). Mas nem todos estes MR atendem às recomendações da International Organization for Standardization (ISO Guide 34). E nem todos possuem valores certificados atribuídos aos seus constituintes (ou parte deles), o que limita a sua aplicabilidade, principalmente em relação as suas funções mais importantes, acima citadas.

No Brasil, na década de 1970, houve uma iniciativa de preparação de dois materiais de referência geoquímicos, mas a sua caracterização incompleta, no que se refere às necessidades para um MR, limitou a sua utilização. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP) já preparou e distribui um número apreciável de MR geológicos, principalmente de matérias-primas minerais usadas em laboratórios do setor de produção. Os laboratórios de geoquímica analítica, especialmente os renovados ou criados na década de 1990, ressentem-se da ausência de materiais de referência preparados e distribuídos no Brasil, e tem que recorrer aos internacionais para suas necessidades.

Somando-se a esta realidade, o processo de globalização crescente e acelerado que a sociedade moderna atravessa, que demanda, imperativamente, a harmonização das relações de troca, que são atualmente muito mais intensas, complexas, e envolvem um grande número de grandezas, a serem medidas com comparabilidade e confiabilidade, o que requer necessariamente exatidão e rastreabilidade do resultado de medição. Inseridas neste contexto estão as barreiras técnicas ao comércio entre nações, que ao longo dos anos vêm substituindo as barreiras tarifárias. Tais barreiras técnicas envolvem, em sua maioria, especificidades nos processos de medição, principalmente aqueles relacionados às medições químicas. Como então garantir confiabilidade e comparabilidade em um universo diversificado de produtos, que se caracterizam por uma variedade de substâncias a serem medidas em uma infinidade de matrizes.

A aquisição desses materiais torna-se complicada, pois além do alto custo e das dificuldades de importação, muitas vezes este material não é o mais indicado ao seu propósito, pois nossas matrizes são bem diferentes. A busca cada vez maior por melhores resultados e o grande avanço tecnológico faz com que as demandas nesta área aumente consideravelmente.

Portanto, este projeto tem por objetivo a preparação, caracterização e certificação de um Material de Referência (MR) na matriz sedimento de corrente, numa colaboração entre pesquisadores da CPRM (Serviço Geológico do Brasil), cabe ressaltar, que a produção desses materiais está de acordo com a missão da CPRM, Agregando valor ao conhecimento geológico com produtos que sejam referência em termos de qualidade e credibilidade técnica.

2. Materiais e Métodos

Basicamente, são três etapas de trabalho para a produção de um MR: preparo do material; envasamento das amostras, com verificação da homogeneidade do material nos frascos; avaliação da estabilidade, que garantirá ao material embalado ser mantido íntegro durante estocagem por tempo pré-estabelecido e a certificação dos valores atribuídos às propriedades de interesse do material preparado.

2.1. Planejamento e estudo de viabilidade

Nesta etapa inicial, o planejamento, que visa o estudo da viabilidade que é utilizado como um ensaio prévio ao preparo do material, definindo a matriz, propriedades a serem certificadas. Esta etapa, é necessária para se verificar a quantidade do material, escolha das metodologias analítica adequadas, métodos de homogenização, e testes de estabilidade.

2.2. Desenvolvimento

O desenvolvimento consiste em:

- Amostragem;
- Preparação da amostra;
- Escolha dos métodos apropriados para caracterização;
- Estudo de homogeneidade;
- Estudos de estabilidade.

2.3. Certificação e envase

Certificação de um material de referência é totalmente dependente do preparo, da determinação analítica e das características físico-químicas do material.

A embalagem desse material também tem relevância, pois irá contribuir para manter sua integridade durante todo o período despendido no transporte e armazenamento.

3. Referências Bibliográficas

1- IAG 2001 Protocol for the operation of GeoPT^{TM} proficiency testing scheme. **www.geoanalyst.org** 12pp.

2 – ISO Guide 30 (1992) Terms and definitions used in conjunction with reference materials (2a. ed.) International Organization for Standardization (Genebra) 8 p.

3 - ISO Guide 31 (2000) Reference materials – Contents of certificates and labels (2a. ed.) International Organization for Standardization (Genebra) 7 p.

4 - ISO Guide 33 (2000) Uses of certified reference materials (2a. ed.) International Organization for Standardization (Genebra) 23 p.

5 - ISO Guide 35 (1989) Certification of reference materials – general and statistical principles. International Organization for Standardization (Genebra) 32 p.

6 - Kane J.S. (2001) The use of reference materials: A tutorial. Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis **25**: 7-22.

7 - Kane J.S.& Potts P. J. (2002) Traceability in geochemical analysis. Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis **26**:171-180.

8 - Kane J.S., Potts P.J., Wiedenbeck M., Carignan J., Wilson S. (2003) International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and environmental reference materials, Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis **27**: 227-244.

Gênese e significado geológico da paligorskita nos paleossolos da Formação Marília, Neocretáceo da Bacia Bauru

Márcio Luiz da SILVA[1], Alessandro BATEZELLI[2], Francisco Sergio Bernardes LADEIRA[3]

[1] Professor do IFSULDEMINAS e Doutorando em Geociências - UNICAMP: marcgeo10@yahoo.com.br
[2] Professor do Departamento de Geologia e Recursos Naturais - UNICAMP: abatezelli@ige.unicamp.br
[3] Professor do Departamento de Geografia - UNICAMP: fsbladeira@ige.unicamp.br

RESUMO
O avanço nas técnicas de identificação das condições geoquímicas e mineralógicas e seu emprego na paleopedologia têm propiciado cada vez mais a utilização dos paleossolos nos estudos de análise paleoambiental e de evolução de bacias sedimentares continentais. A qualificação e quantificação dos constituintes mineralógicos e suas condições geoquímicas são fundamentais para a reconstituição dos fatores, processos e ambientes de formação dos paleossolos. O reconhecimento da paligorskita em paleossolos tem sido frequentemente associado com processos em ambientes áridos e semiáridos, devido às condições de formação desse mineral. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi discutir o papel da gênese e quantificação do mineral paligorskita na evolução dos processos deposicionais e pedogenéticos da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Neocretáceo Bauru, sudeste do Brasil. Foram descritas três seções (A1, A2 e A3) da Formação Marília. Nessas seções foram identificados três litofácies, reconhecido paleossolos com horizontes Bkm, Btkm e Bt e coletado amostras para determinações analíticas (difratometria de raios-X, espectrometria de fluorescência de raios-X, análise de lâminas delgadas e microscopia eletrônica de varredura). Com exceção do quartzo, a calcita foi o segundo mineral mais abundante, seguido pela paligorskita e esmectitas. Os calcretes da Formação Marília são predominantemente pedogênico, com minerais autigênicos em sua maioria. A paligorskita ocorre via neoformação nos paleossolos com horizonte Bkm ou como produto do intemperismo da biotita nos com horizonte Bt. A quantificação do mineral paligorskita e sua associação com horizontes pedogênicos permitiu definir momentos de maior semiaridez ou umidade na evolução do Maastrichtiano da Bacia Bauru.

Palavras-chave: geoquímica, mineralogia, microanálise

1. Introdução

A presença da paligorskita em paleossolos tem sido frequentemente associada a ambientes áridos e semiáridos, onde a evapotranspiração potencial excede em muito a precipitação, indicando condições de baixa taxa de pluviosidade e pH alcalino (Birkeland, 1999; Singer, 2002). A origem dessa argila tem sido atribuída a herança de rochas sedimentares ou depósitos lacustres, e materiais eólicos associados; ou autigênese pedogênica (Allen & Hajek, 1992). A paligorskita pedogênica pode se formar através da transformação de esmectitas (Chahi et al., 1993; Sanchez & Galan, 1995) ou neoformação, através de precipitação em soluções ricas em magnésio e silício sob condições alcalinas (Watts, 1980; Paquet & Clauer, 1997; Singer, 2002). Condições vadosas para o desenvolvimento do calcrete são também favoráveis para a formação *in situ* da paligorskita e sepiolita (Grevenitz, 2006). Em calcretes, ela pode ser relacionada ao processo de intemperismo de minerais primários ricos em Mg (como piroxênio, biotita ou clorita), de minerais secundários (como esmectita) ou autigênese direta a partir de soluções do solo em condições de evaporação (Paquet & Clauer, 1997).

Através da análise quantitativa desse mineral se torna possível constatar variação vertical ao longo dos perfis de paleossolos, reconhecendo horizontes onde ocorreu maior concentração mineral (fruto de transformação, neoformação ou herança) ou lixiviação, apontando indiretamente processos ambientais que dominavam no decorrer da evolução pedogenética.

Assim, o objetivo desse trabalho foi discutir o papel da gênese e quantificação do mineral paligorskita na evolução dos processos deposicionais e pedogenéticos da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Bauru, sudeste do Brasil.

Na Formação Marília, os paleossolos desenvolvidos sobre arenitos apresentam distintos graus de cimentação carbonática, constituindo-se calcretes em sua maioria. A identificação e quantificação mineralógica evidenciaram que, com exceção do quartzo, a calcita foi o segundo mineral mais abundante, seguido pela paligorskita e esmectitas.

2. Materiais e Métodos

Foram descritas três seções (A1, A2 e A3) da Formação Marília (Figura 1). A caracterização foi realizada de acordo Retallack (2001). Horizontes carbonáticos (Bkm) e argílicos (Btkm e Bt) foram identificados nos paleossolos da área de estudo.

A mineralogia foi determinada pela difratometria de raios-X (DRX) e a quantificação, pelo refinamento Rietveld. Os elementos maiores, menores e traços das amostras totais foram discriminados pela espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).

Análises com microscopia óptica e eletrônica de varredura também foram efetuadas.

3. Resultados e Discussão

A paligorskita, além de ser o terceiro mineral mais abundante nos horizontes, apresentou especiação, indicativa de variações no ambiente de sua formação. A variação do teor de paligorskita nas seções (A1, A2 e A3) revelou um decréscimo sem progressivo aumento de calcita e cálcio nos horizontes Bt1 do perfil 4 (P4) e Bt2 do perfil 5 (P7), o que pode ser associado com aumento da taxa de precipitação, com maior lixiviação (Figura 1). No entanto, o aumento percentual do mineral paligorskita associado com o aumento da calcita e cálcio, representado pelo horizonte Bkm1 (P1) e pelos perfis 7 e 8 (P7 e P8), corrobora a tese de condições ambientais gerais semiáridas na formação dos perfis de paleossolos (Figura 1).

Nos paleossolos da Formação Marília, a paligorskita é predominantemente autigênica (Figuras 2 e 3), em ambiente pedogênico, principalmente pela não associação com a sepiolita.

Nos paleossolos com Bkm, a neoformação da paligorskita ocorre via soluções alcalinas na presença de magnésio e silício, associada com decréscimo da calcita micrítica (Figuras 1, 2 e 3). Nos paleossolos com Bt, em condições mais úmidas, ocorre um decréscimo da paligorskita (Figura 1), que começa a ser revestida juntamente com os carbonatos por argilas iluviadas. Nessas condições, episodicamente, paligorskita também são formadas pelo intemperismo da biotita, mineral presente nos horizontes Bt. Situações em que ocorrem feições de iluviação de argila recobrindo as de carbonato de cálcio são interpretadas como produto de mudanças climáticas de períodos mais secos para úmidos (Khormali et al., 2003).

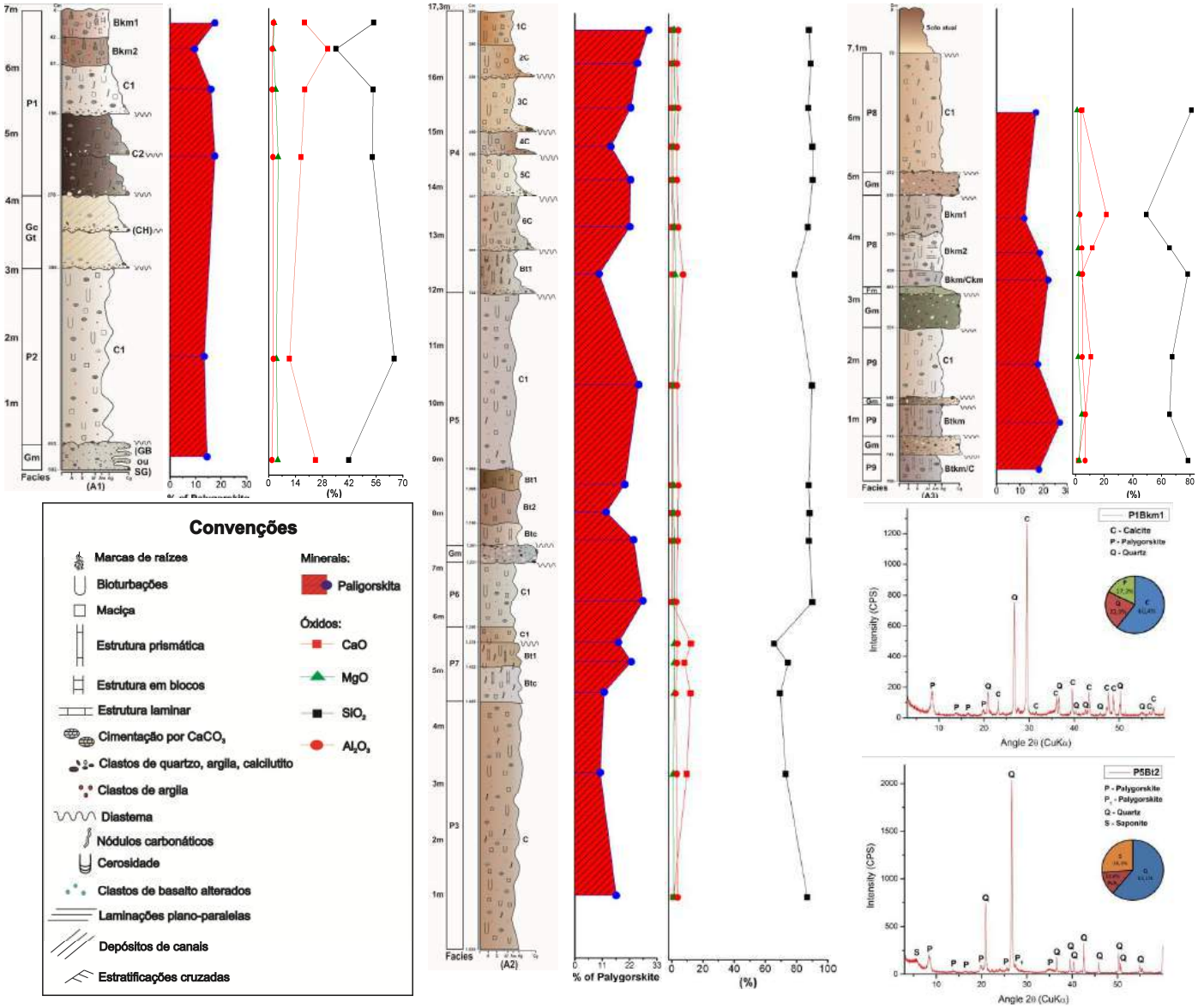


Figura 1. Variação do percentual da paligorskita e dos óxidos (CaO, MgO, SiO_2 e Al_2O_3) nos paleossolos da seção Botucatu (A1), Piratininga (A2) e Garça (A3). Difratogramas de horizontes Bkm e Bt (inferior direita).

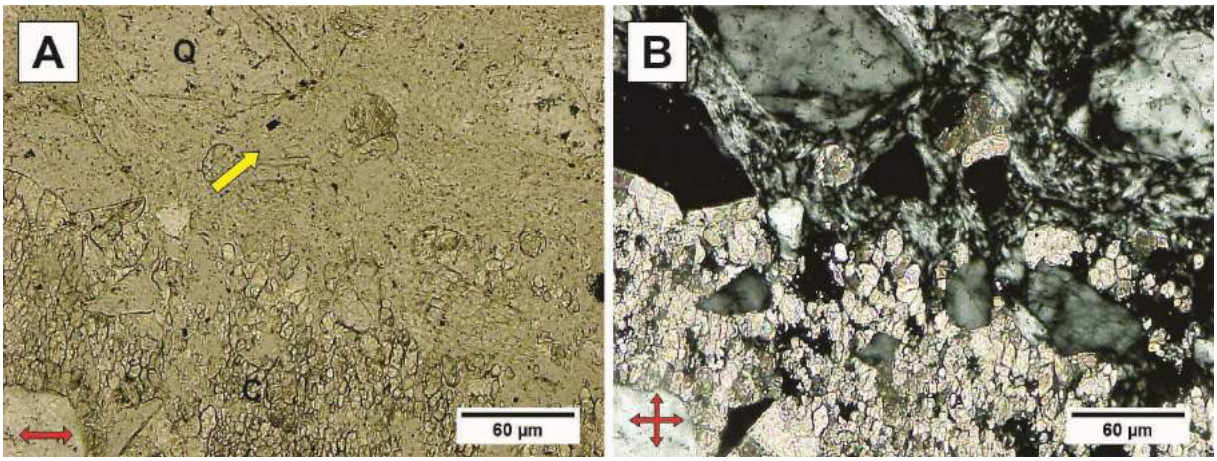


Figura 2. A) Precipitação da paligorskita (seta amarela) nos poros e revestindo o quartzo (Q) próximo da calcita (C) do horizonte Bkm1 do perfil 1). Microscópio óptico com luz natural (LN ou PPL); B) Idem com nicóis cruzados (NC, LP ou XPL).

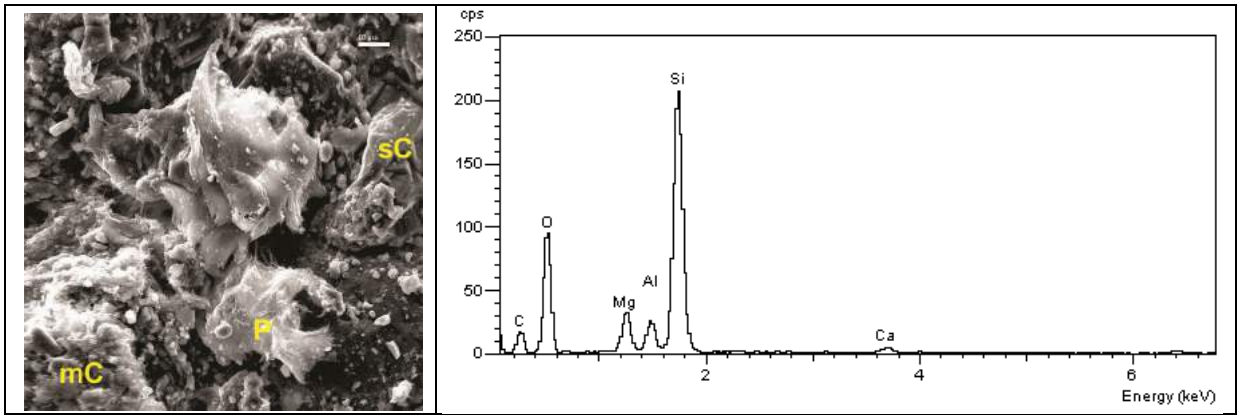


Figura 3. Autigênese da paligorskita (P) entre a calcita microesparítica (mC) e esparítica (sC) no P1Bkm1 e seu espectro com os elementos constituintes. A fórmula química da paligorskita é $(Mg, Al)_5(Si , Al)_8O_{20}(OH)_28H_2O$.

4. Conclusões

Nos paleossolos da Formação Marília a paligorskita é predominantemene autigênica, formada em condições hegemonicamente pedogênica. A quantificação do mineral apontou melhorias nas taxas de umidade sobre as condições preponderantemente semiáridas do Maastrichtiano da Bacia Bauru.

A autigênese da paligorskita, nos paleossolos com horizonte Bkm, ocorre por precipitação. Nos paleossolos com Bt, os menores teores do mineral são produtos de intemperismo de minerais primários como a biotita. A especiação desse mineral revelou, possivelmente, distintas concentrações de Mg, Si e Al em solução no momento de sua precipitação ou transformação, a partir da biotita.

5. Agradecimentos

Ao apoio do IFSULDEMINAS e ao apoio financeiro do IGE-UNICAMP e da FAPESP (Projeto 2010/19787-2 “Correlação Estratigráfica e Paleogeografia do Cretáceo Superior nas Bacias Bauru, Sanfranciscana e dos Parecis”).

6. Referências

ALLEN, B. L.; HAJEK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J. B. & WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Wisconsin: SSSA Book Series 1, 1992, p. 199-278.

BIRKELAND, P. W. **Soil and geomorphology**. 3. ed. New York: Oxford University Press, 1999. 430p.

CHAHI, A.; DUPLAY, J.; LUCAS, J. Analyses of palygorskiite and associated clays from Jbel Rhassoul (Marocco): chemical characteristics and origin of formation. **Clays and Clay Minerals**, v.41, n. 4, p. 401-411, 1993.

GREVENITZ, P. **The character and genesis of pedogenic calcrete in southern Australia**. 231 p. Tese (PhD) – School of Earth and Environmental Sciences, University of Wollongong, New South Wales, Australia, 2006.

KHORMALI, F.; ABTAHI, A.; MAHMOODI, S.; STOOPS, G. Argillic horizon development in calcareous soils of arid and semiarid regions of southern Iran. **Catena**, v. 53, p. 273-301, 2003.

PAQUET, H.; CLAUER, N. (Eds.). **Soil and sediments:** mineralogy and geochemistry. France: Springer, 1997, p. 21-48.

RETALLACK, G. J. **Soils of the past:** an introduction to paleopedology. Unwin Hyman: London, 2001.

SANCHEZ, C. & GALÁN, E. A. Approach to the genesis of palygorskite and associated clay minerals in the Pleistocene Calcretes Complex, Sde Boqer, Negev Desert. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n.3, p. 183-202, 1995.

SINGER, A. Palygorskite and sepiolite. In: DIXON, J. B. & SCHULZE, D. G. (Eds.). **Soil mineralogy with environmental applications**. 2. ed. Wisconsin: SSSA Book Series 7, 2002, p. 556-584.

WATTS, N. L. Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (southern Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. **Sedimentology**, n. 27, p. 661-686, 1980.

Índices de intemperismo dos paleossolos da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Neocretácea Bauru

Márcio Luiz da SILVA[1], Alessandro BATEZELLI[2], Francisco Sergio Bernardes LADEIRA[3]

[1] Professor do IFSULDEMINAS e Doutorando em Geociências - UNICAMP: marcgeo10@yahoo.com.br
[2] Professor do Departamento de Geologia e Recursos Naturais - UNICAMP: abatezelli@ige.unicamp.br
[3] Professor do Departamento de Geografia - UNICAMP: fsbladeira@ige.unicamp.br

RESUMO
O presente trabalho tem como objetivo determinar o índice de intemperismo médio (m) e de alteração geoquímica (CIA-K) para avaliar o grau de evolução dos paleossolos da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Bauru. Foram descritas três seções da Formação Marília (A1, A2 e A3), compreendendo nove perfis. Na caracterização das seções, horizontes carbonáticos (Bkm) e argílicos (Btkm e Bt) foram identificados nos paleossolos da área de estudo. Os índices de intemperismo médio e de alteração geoquímica foram determinados para os horizontes dos paleossolos. Os paleossolos com horizonte Bt foram os mais intemperizados, indicativos de períodos com maiores taxas de precipitação e lixiviação no Maastrichtiano da Bacia Bauru. Os paleossolos com horizonte Bkm apresentaram os menores índices sendo, portanto, testemunhos, vestígios de momentos de maior semiaridez da Formação Marília. No entanto, apesar de apresentarem baixos índices, esses podem ser considerados evoluídos em condições semiáridas, pois apresentaram estágios de cimentação carbonática IV e V.

Palavras-chave: geoquímica, horizontes Bkm, Btkm e Bt, mineralogia

1. Introdução

Os minerais variam em sua resistência ao intemperismo e alguns se intemperizam muito rapidamente (10^3 anos), enquanto outros o fazem bem devagar (10^5 a 10^6 anos) de modo que persistem por vários ciclos sedimentares (Birkeland, 1999). A resistência dos minerais ao intemperismo depende, essencialmente, da composição química, tamanho e estrutura (Fontes, 2012). Através da sequência de estabilidade dos minerais da fração areia e silte frente ao intemperismo, proposta por Goldich (1938), foi possível postular que os primeiros minerais formados são os mais susceptíveis ao intemperismo, enquanto os últimos a se formarem são os mais resistentes (Fontes, 2012). No entanto, Kämpf et al. (2009) ressaltam que a estabilidade de um mineral não depende somente das suas características estruturas, mas também do processo de intemperização atuante no ambiente em que está inserido, bem como do tamanho de partícula (área superficial do cristal). Segundo os autores, à medida que os solos evoluem, sua composição mineral começa a depender mais do ambiente de intemperização do que da composição do seu material de origem. Por essa razão, as associações de argilominerais nos solos são consideradas indicadoras do grau de desenvolvimento do solo (Kämpf et al., 2009).

Com a evolução dos estudos mineralógicos, principalmente da fração coloidal dos solos, foi possível perceber que a fração argila não se intemperizava de acordo com os conceitos já provados, isto é, de acordo com a série de estabilidade de Goldich (1938). Baseado nessas considerações, Jackson (1969) introduziu na ciência do solo as bases de uma seqüência de intemperização para os minerais da fração argila, constituídas por 13 estádios, em ordem crescente de estabilidade. Recentemente, Sheldon et al. (2002) propuseram o índice CIA-K, para avaliar o grau de alteração química em paleossolos.

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi determinar o índice de intemperismo médio (m) e de alteração geoquímica (CIA-K) para avaliar o grau de evolução dos paleossolos da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Bauru.

2. Materiais e Métodos

Foram descritas três seções (denominados de A1, A2 e A3) da Formação Marília (Figura 1). A caracterização foi realizada de acordo Retallack (2001). Horizontes carbonáticos (Bkm) e argílicos (Btkm e Bt) foram identificados nos paleossolos da área de estudo.

Para a determinação da mineralogia foi utilizada a difratometria de raios-X (DRX), refinada posteriormente pelo método Rietveld. O intemperismo médio (m) foi determinado de acordo com Jackson (1969). O índice de alteração química (CIA-K) foi calculado segundo Sheldon et al. (2002), após a determinação dos elementos maiores, menores e traços por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).

3. Resultados e Discussão

Os índices de intemperismo médio e de alteração geoquímica dos horizontes subsuperficiais (que são os últimos a se desenvolver e representam melhor a condição do ambiente) dos paleossolos da Formação Marília estão resumidos na tabela 1 e representados na figura 1.

Tabela 1. Índice médio de intemperismo (m) e de alteração química (CIA-K) dos horizontes Bt, Bkm e Btkm dos paleossolos.

A	PH	(%)								Índice	Índice
		Calcita	Quartzo	Paligorskita	Montmorilonita	Nontronita	Saponita	Haloisita	Total	m	CIA-K
1	P1Bkm1	60,3	22,2	17,5					100	4,113	7,186
1	P1Bkm2	73,9	16,5	9,6					100	3,332	3,326
2	P4Bt1		70,2	9,8		20			100	5,894	82,799
2	P5Bt1		79,2	20,1	0,7				100	6,624	85,11
2	P5Bt2		61,1	12,6			26,3		100	7,167	85,709
2	P7Bt1	33,8	43	22,7				0,5	100	5,349	18,831
3	P8Bkm1	54,1	34	11,9					100	4,193	7,574
3	P8Bkm2	37,4	44,2	18,4					100	5,056	17,238
3	P9Btkm	16,1	37,4	27,1			19,4		100	6,751	35,516

A: Afloramento; **PH:** Perfil e horizonte do paleossolo; **Índice de intemperismo médio: m = ∑(ps)/∑p**, onde **p** é o teor de um mineral no solo (%) e **s** é o estágio de intemperização do mineral; **Índice CIA-K: 100[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O)].**

Os paleossolos do afloramento 1 (A1) são os menos intemperizados, seguido pelos do afloramento 3 (A3) e do afloramento 2 (A2), que apresentaram os maiores índices intemperismo médio (Tabela 1). Paleossolos com horizonte Bkm foram os menos intemperizados e os com horizonte Btkm e Bt apresentaram variações quanto ao grau de intemperismo. Entretanto o horizonte Bt2 do perfil 5 foi o que apresentou o maior índice de intemperismo (Tabela 1, Figura 1). Vale ressaltar, no

entanto, que nesse contexto da intemperização de minerais, a evolução do solo não está relacionada com a idade temporal, mas com a quantidade de água que lixiviou através do perfil do solo (Kämpf et al., 2009).

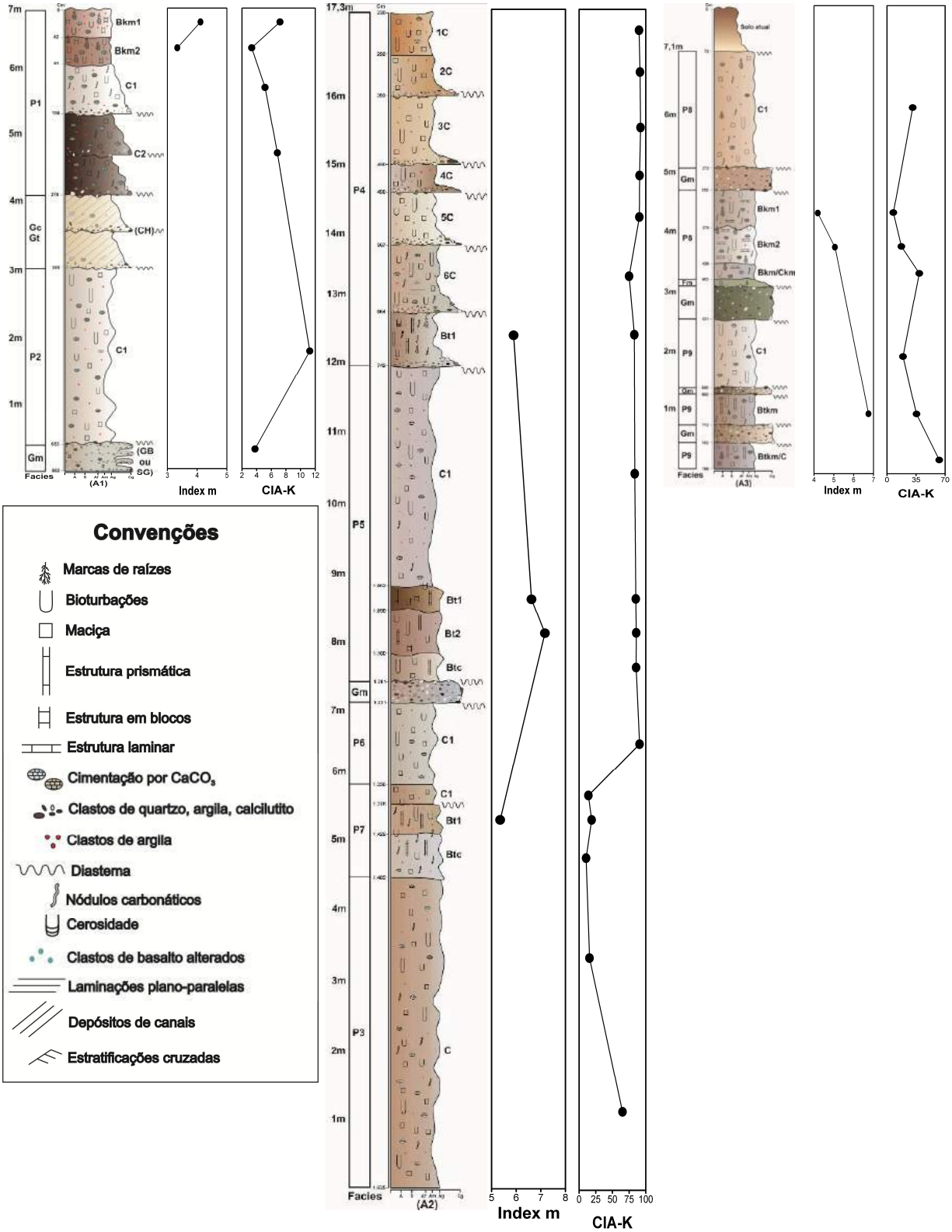


Figura 1. Associação de fácies, índice de intemperismo médio (m) e de alteração geoquímica (CIA-K) dos paleossolos da seção Botucatu (A1), Piratininga (A2) e Garça (A3).

Quanto ao índice de alteração geoquímica (CIA-K), os paleossolos mais lixiviados são os do afloramento 2 (A2) e os com as menores perda de bases, o do afloramento 1 (A1). O horizonte Bt2 do perfil 5 foi também o que apresentou o maior índice de alteração química (85,709), sendo portanto o mais lixiviação, indicativo do maior grau de drenagem e precipitação. Os menores valores de CIA-K ocorrem em solos de áreas de baixa pluviosidade, devido ao acúmulo de cálcio e magnésio nos horizontes Bk. O horizonte Bkm2 apresentou o menor valor (3,332), evidenciando uma ambiente muito seco, com alta concentração de carbonato. A formação de horizontes carbonáticos no solo está fortemente dependente da disponibilidade de umidade. Climas sazonalmente secos com precipitação média anual de 100 a 500 mm são mais propícios para a formação de horizontes calcários no solo (Birkeland, 1999).

4. Conclusões

Paleossolos com horizonte Bt são os mais intemperizados, indicativos de períodos com maiores taxas de precipitação e lixiviação no Maastrichtiano da Bacia Bauru. Os paleossolos com horizonte Bkm apresentaram os menores índices sendo, portanto, testemunhos, vestígios de momentos de maior semiaridez da Formação Marília. No entanto, apesar de apresentarem baixos índices e serem menos desenvolvidos do que aqueles que com horizonte Bt, esses podem ser considerados evoluídos em condições semiáridas, pois apresentaram estágios de cimentação carbonática IV e V (Gile, 1966).

A evolução dos paleossolos determinados pelos índices de intemperismo médio e de alteração geoquímica não está relacionada com a idade temporal, mas com a quantidade de água que lixiviou através do perfil durante o processo pedogênico.

5. Agradecimentos

Ao apoio do IFSULDEMINAS e ao apoio financeiro do IGE-UNICAMP e da FAPESP (Projeto 2010/19787-2 “Correlação Estratigráfica e Paleogeografia do Cretáceo Superior nas Bacias Bauru, Sanfranciscana e dos Parecis”).

6. Referências

BIRKELAND, P. W. **Soil and geomorphology**. 3. ed. New York: Oxford University Press, 1999. 430p.

FONTES, M. P. F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C. et al. (Eds.). **Pedologia:** fundamentos. 1. ed. Viçosa: SBCS, 2012, p. 171-205.

GILE, L. H.; PETERSON, F. F.; GROSSMAN, R. B. Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils. **Soil Science**, v. 101, p. 347-354, 1966.

GOLDICH, S. S. A study in rock-weathering. **J. Geol**., 46, p. 17-58, 1938.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1969. 895p.

KÄMPF, N.; CURI, N.; VIDAL-TORRADO, P. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Parte I – Conceitos básicos. 1. ed. Viçosa: SBCS, 2009, p. 333-380.

RETALLACK, G. J. **Soils of the past:** an introduction to paleopedology. Unwin Hyman: London, 2001.

SHELDON, N. D.; RETALLACK, G.; TANAKA, S. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the eocene-oligocene boundary in Oregon. **The Journal of Geology**, v. 110, p. 687-696, 2002.

Estimativas de paleoprecipitação e paleotemperatura dos horizontes carbonáticos e argílicos dos paleossolos da Formação Marília e suas implicações na evolução paleoclimática do Maastrichtiano da Bacia Bauru

Márcio Luiz da SILVA[1], Alessandro BATEZELLI[2], Francisco Sergio Bernardes LADEIRA[3]

[1] Professor do IFSULDEMINAS e Doutorando em Geociências - UNICAMP: marcgeo10@yahoo.com.br
[2] Professor do Departamento de Geologia e Recursos Naturais - UNICAMP: abatezelli@ige.unicamp.br
[3] Professor do Departamento de Geografia - UNICAMP: fsbladeira@ige.unicamp.br

RESUMO
O presente trabalho tem como objetivo determinar o grau de drenagem dos paleossolos, calcular suas taxas de paleoprecipitação e paleotemperatura e discutir a aplicabilidade dessas climofunções e índice na evolução paleoclimática da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Bauru. Foram descritas três seções da Formação Marília (A1, A2 e A3), compreendendo nove perfis. Os elementos maiores, menores e traços foram determinados pela espectrometria de fluorescência de raios-X e as estimativas de precipitação e temperatura se basearam em equações exponenciais e regressões lineares (Retallack, 2005; Sheldon et al., 2002; Sheldon & Tabor, 2009). O índice de morfologia foi inferido segundo a metodologia proposta por Kraus et al. (2013). Na Formação Marília, os paleossolos desenvolvimentos sobre arenitos apresentam horizontes argílicos (denominados de Btkm, Bt) e carbonáticos (Bkm) com distintos graus de cimentação, constituindo-se calcretes em sua maioria. Os paleossolos com horizonte Bt apresentaram os maiores valores de precipitação e drenagem, indicando momentos de maiores taxas de intemperismo e lixiviação na evolução paleoclimática do Maastrichtiano da Bacia Bauru.

Palavras-chave: calcrete, climofunções, índice de morfologia do solo

1. Introdução

Com o avanço da paleopedologia, o paleossolos vem se constituindo, cada vez mais, como uma eficaz ferramenta na análise paleoambiental e no estudo de evolução de bacias sedimentares continentais. Solos e paleossolos refletem complexa inter-relação entre sedimentação, erosão, não-deposição e pedogênese. Como o solo é um sistema aberto, resultado da atuação conjunta dos fatores de formação como material parental, relevo, tempo, clima e organismos (Jenny, 1941; Birkeland, 1999) e de processos específicos de formação como a latolização, hidromorfismo, halomorfismo, podzolização, calcificação (Breemen & Burmman 2002), é possível inferir o caminho inverso à sua origem. Assim, o paleossolo, definido como um solo que se formou em uma paisagem pretérita, pode revelar as condições ambientais dos fatores e processo que o formou, sendo possível identificar o material parental, estimar o tempo de formação, reconstituir paleossuperfícies, condições paleobigeográficas e paleoclimáticas (Birkeland, 1999; Retallack, 2001; Sheldon & Tabor, 2009). Nas reconstituições de paleoclimas várias climofunções vem sendo apresentadas com objetivo de estimar as taxas de paleoprecipitação e paleotemperaturas (Retallack, 2005; Sheldon et al., 2002; Sheldon & Tabor, 2009). Diferentes índices também têm sido utilizados na tentativa de inferir ou determinar condições mais úmidas ou mais secas no ambiente de formação do paleossolo (Kraus et al., 2013).

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi determinar o grau de drenagem dos paleossolos, calcular suas taxas de paleoprecipitação e temperatura e discutir a aplicabilidade dessas climofunções e índice na evolução paleoclimática da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Bauru.

2. Materiais e Métodos

Foram descritas três seções (denominados de A1, A2 e A3) da Formação Marília e coletada amostras dos noves perfis. A caracterização foi realizada de acordo Retallack (2001) e Santos et al. (2005). Horizontes carbonáticos (Bkm) e argílicos (denominados de Btkm e Bt) foram identificados nos paleossolos da área de estudo.

Os elementos maiores, menores e traços das amostras totais, sem separação granulométrica, foram determinados pela espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).

Para paleossolos com horizonte Bkm, a estimativa da precipitação média anual (MAP) se baseou na relação entre profundidade e índices de precipitação, descrita pela primeira vez por Jenny (1941). Essa relação foi revista e expandida por Retallack (2005), que a aplicou a horizontes cálcicos a partir da equação indicada na Tabela 1. Essa equação vem sendo utilizada em estudos que procuram estabelecer estimativas de paleoprecipitação em paleossolos que apresentam horizonte Bkm (Cleveland et al., 2008; Sheldon & Tabor, 2009). Para a estimativa da MAP em paleossolos com horizonte Bt, o método empregado consiste na aplicação de uma equação exponencial que relaciona os índices de precipitação (MAP) com os índices de alteração química (CIA-K), proposta por Sheldon et al. (2002) (MAP_1 da Tabela 2). Uma alternativa, com relação linear (MAP_2 da Tabela 2) foi também proposto por Sheldon et al. (2002). Altos valores de CIA-K refletem altos valores de precipitação, indicando que os solos foram submetidos a intensos processos de alteração química.

O índice de temperatura média anual (MAT) foi determinado somente para paleossolos com Bt, segundo a proposta de Sheldon & Tabor (2009). A equação relaciona, de maneira inversamente proporcional, salinização e temperatura (Tabela 2), e tem sua aplicação restrita a paleossolos de planícies e com tempo relativo de formação menor que 100 ka (Sheldon & Tabor, 2009).

A determinação do índice de morfologia (IM), para identificar paleossolos com maior ou menor grau de umidade, foi quantificada segundo a metodologia proposta por Klaus et al., (2013), com índices que variam de 0 (mais úmido) a 18 (mais seco).

3. Resultados e Discussão

Os resultados estão sintetizados nas tabelas 1, 2, 3 e 4. Os paleossolos com horizonte Bkm apresentaram valores médios de 420 e 500 mm/ano, e média de índice de morfologia 10 e 9,8, respectivamente para as seções Botucatu (A1) e Garça (A3) (Tabelas 1 e 3, Figura 4). Nos paleossolos com Bt a média de paleoprecipitação foi 881 mm/ano com desvio padrão de 182 mm e a média de paleotemperatura foi de 10 ºC/ano com desvio padrão de 4.4ºC, além de apresentar o menor índice de morfologia (8,5), indicando maior umidade no paleossolo Bt1 do perfil 4 (Tabela 2, Figura 1). Os paleossolos com Btkm apresentaram valores intermediários (Tabela 4, Figura 2).

Os paleossolos com horizontes carbonáticos são, portanto, testemunhos, vestígios de momentos de maior semiaridez durante a evolução do Maastrichtiano da Formação Marília.

Tabela 1. Estimativa da média de paleoprecipitação e índice de morfologia para os horizontes Bkm da seção Botucatu (A1).

PH	P (cm)	E (cm)	MAP (mm)	IM
P1Bkm1	0-42	42	431,072	10
P1Bkm2	42-81	39	408,563	10

PH: Perfil e horizonte; **P:** Profundidade; **E:** Espessura (D); **MAP:** Precipitação média anual; **IM:** Índice de morfologia; MAP = 137,24 + 6,45D + 0,013D², com R^2 = 0,52 e SE = ±147 mm.

Tabela 2. Estimativa da média de paleoprecipitações, paleotemperatura e índice de morfologia para os horizontes Bt da seção Piratininga (A2).

PH	PM (cm)	CIA-K	MAP_1 (mm)	MAP_2 (mm)	S	MAT (°C)	IM
P4Bt1	1153	82,8	1129	1143	0,36	10,6	8,5
P5Bt1	1530	85,1	1182	1176	0,44	9,23	10
P5Bt2	1579	85,7	1196	1185	0,41	9,74	10
P5Btc	1630	85,5	1190	1181	0,41	9,65	13
P7Bt1	1850	18,8	320	231	0,4	9,89	10
P7Btc	1903	10,4	271	111	0,39	10,2	12

PM: Profundidade média; **CIA−K** = $100[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O)]$; **S** = (Na+K)/Al; **MAT:** Temperatura média anual; MAP1 = $221e^{0,0197(CIA-K)}$, com R^2 = 0,72 e SE = ± 182 mm; MAP2 = 14,265(CIA-K) – 37,632, com R2 = 73; MAT= -18,516(S) + 17,298, com R^2 = 0,37 e SE = ± 4.4ºC.

Tabela 3. Estimativa da média de paleoprecipitação e índice de morfologia para os horizontes Bkm da seção Garça (A3).

PH	P (cm)	E (cm)	MAP (mm)	IM
P8Bkm1	200 - 265	65	611,415	10
P8Bkm2	265 - 326	61	579,063	10
P8Bk/Ck	326 - 353	30	342,44	10
P9Btkm	550 - 603	53	515,607	8,5
P9Btk/C	633-678	45	453,815	10

MAP = 137,24 + 6,45D + 0,013D², com R^2 = 0,52 e SE = ±147 mm.

Tabela 4. Estimativa da média de paleoprecipitações e paleotemperatura para os horizontes Bt da seção Garça (A3).

PH	PM (cm)	Índice CIA-K	MAP_1 (mm)	MAP_2 (mm)	S	MAT (°C)
P9Btkm	576	35,516	444,89	469	0,3	11,8
P9Btkm/C	656	63,002	764,56	861,1	0,36	10,56

Os valores encontrados para os paleossolos com horizonte “Bt” refletem um momento distinto de evolução da Formação Marília, com maiores graus de drenagem, maiores taxas de precipitação (Figura 3), intemperismo e lixiviação.

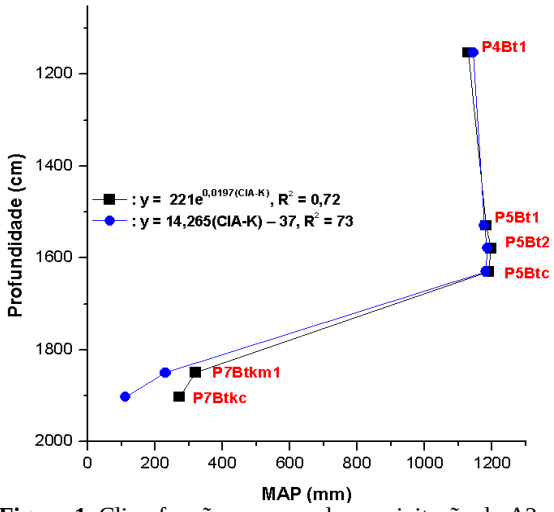


Figura 1. Climofunções para a paleoprecipitação do A2.

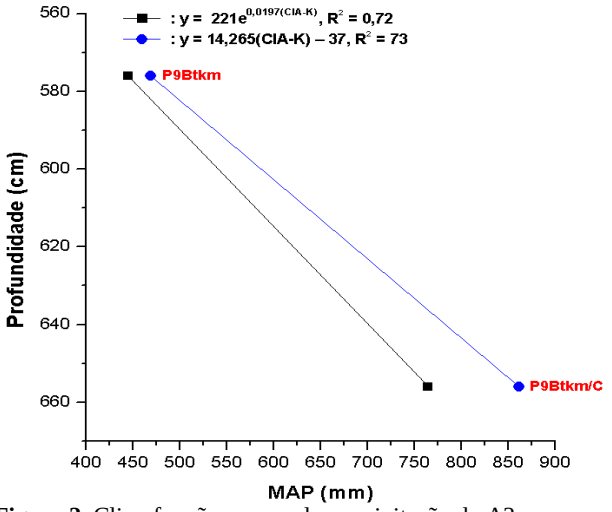


Figura 2. Climofunções para paleoprecipitação do A3.

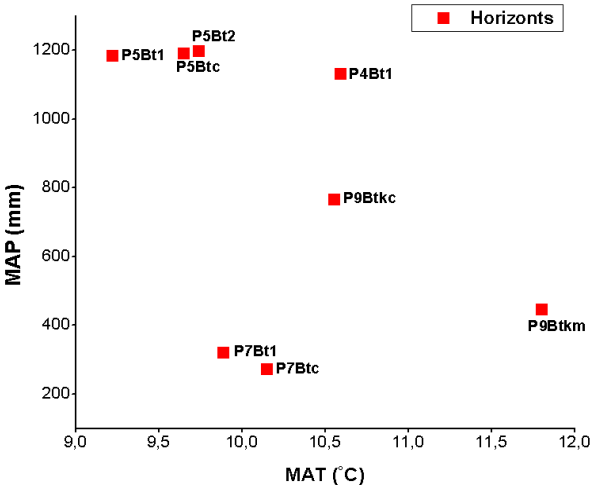


Figura 3. Relação entre as taxas de precipitação e temperatura para os horizontes "Bt" e "Btk" das seções Piratininga e Garça (A2 e A3).

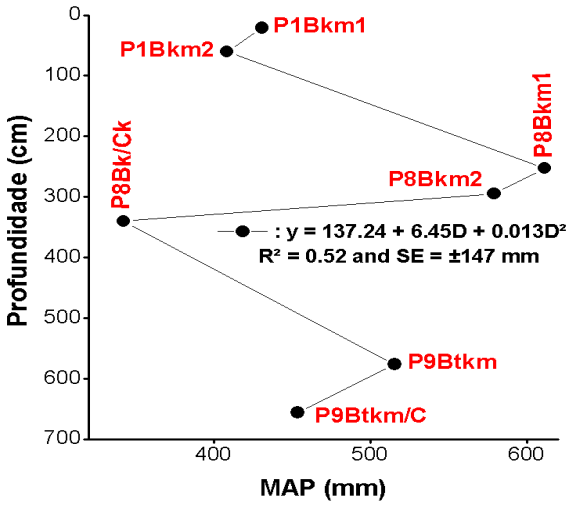


Figura 4. Climofunções para paleoprecipitação do A1 e A3.

4. Conclusões

Os paleossolos com horizonte Bkm apresentaram os menores índices de precipitação (408 mm), enquanto os com Bt tiveram as maiores taxas (1196 mm), a menor temperatura média (9,26 ºC) e o menor índice de morfologia (8,5), acusando aumento da drenagem e momentos de maiores graus de intemperismo e lixiviação na evolução paleoclimática do Maastrichtiano da Bacia Bauru.

5. Agradecimentos

Ao apoio do IFSULDEMINAS e ao apoio financeiro do IGE-UNICAMP e da FAPESP (Projeto 2010/19787-2 "Correlação Estratigráfica e Paleogeografia do Cretáceo Superior nas Bacias Bauru, Sanfranciscana e dos Parecis").

6. Referências

BIRKELAND, P. W. Soil and geomorphology. 3. ed. New York: Oxford University Press, 1999. 430p.
BREEMEN, N. V.; BUURMAN, P. Soil Formation. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
CLEVELAND, D. M.; NORDT, L. C.; ATCHLEY, S. C.Paleosols, trace fossils, and precipitation estimates of the uppermost Triassic strata in northern New Mexico. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 257: 421-444, 2008.
JENNY, H. Factors of soil formation. New York: McGraw-Hill, 1941. 281p.
KRAUS, M. J.; et al. Paleohydrologic response to continental warming during the paleocene–eocene thermal maximum, Bighorn Basin, Wyoming. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 370:196-208, 2013.
RETALLACK, G. J. Soils of the past: an introduction to paleopedology. Unwin Hyman: London, 2001.
RETALLACK, G. J. Pedogenic carbonate proxies for amount and seasonality of precipitation in paleosols. Geology, 33:333-336, 2005.
SANTOS, R. D. et al. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 5. ed. Viçosa: SBCS, 2005.
SHELDON, N. D.; RETALLACK, G.; TANAKA, S. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the eocene-oligocene boundary in Oregon. The Journal of Geology, v. 110, p. 687-696, 2002.
SHELDON, N. D. & TABOR, N. J. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. Earth-Science Reviews, v. 95, n, 1-2, p. 1-52, 2009.

Avaliação da contaminação histórica e recente em área de mineração de cobre desativada: o caso das Minas do Camaquã, Caçapava do Sul, RS

Maria Heloisa D. PESTANA[1], Eduarda M. GOMES[2] e Milton L. L. FORMOSO[3]

1 – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) – pestana@cpovo.net; 2 – Bolsista de Iniciação Científica do Projeto PIBIC/CNPq/FEPAM 2014-2015 – eduarda.gomes@ufrgs.br; 3- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – milton.formoso@ufrgs.br;

Resumo

Monitoramentos realizados em 1996, ano do encerramento da mineração de cobre nas Minas do Camaquã, mostraram contaminação de águas e sedimentos do Arroio João Dias, e outros mais recentes, uma contaminação secundária adicional. Os objetivos deste trabalho foram: identificar a possível causa desta última; acompanhar alterações temporais na contaminação histórica; e avaliar sua extensão espacial nos sedimentos do Arroio João Dias. Amostras superficiais de sedimento de fundo foram feitas de forma composta em sete pontos, em fevereiro de 2014, onde também foram medidos, na água superficial, condutividade, pH, oxigênio dissolvido e temperatura. Extrações totais e subseqüente determinação por ICP-AES de diversos metais, S e de COT foram efetuadas na fração silto-argilosa das amostras. Os locais afetados pela contaminação secundária apresentaram condutividade de até 377 µmhos/cm e, nos sedimentos, concentrações elevadas para Cr (50,7 µg/g), Ni (19,4µg/g), Pb (152µg/g) e Zn (135µg/g), que podem estar relacionadas com depósito de lixo encontrado dentro da área da mineradora. Já nos pontos diretamente impactados pela mineração, os contaminantes principais, que atingem de forma atenuada a foz do Arroio João Dias, foram Cu (24313µg/g) e Fe (4,05%), coincidindo com valor máximo de S (1707 µg/g) e pH mínimo de 6,5.

Palavras chave: mineração de cobre, sedimentos de fundo, metais pesados, geoquímica ambiental

Abstract

Studies carried on in 1996, the year of closure of copper mining at the Camaquã Mines, showed water and stream sediments contamination of the João Dias Stream, and more recent studies showed an additional secondary contamination. This work aimed to identify the possible cause of the latter contamination, to temporally follow the historic one and to evaluate its spatial extension on the sediments of the João Dias Stream. Compound samples of surface bottom sediments were taken from seven sites in February 2014, where conductivity, pH, dissolved oxygen and temperature were also measured in the surface water. Total extractions and subsequent ICP-AES analyzes for several metals, S and COT were performed in the silt-clay fraction of the samples. The sites affected by the secondary contamination presented conductivity reaching 377 µmhos/cm, and sediment high concentrations of Cr (50,7 µg/g), Ni (19,4µg/g), Pb (152µg/g) and Zn (135µg/g) that can be related with a waste deposit found inside the area of the mining company. Yet, at the sites directly impacted by mining, the main contaminants atenuatelly reaching the mouth of the João Dias Stream were Cu (24313µg/g) and Fe (4,05%), coinciding with a maximum value for S (1707 µg/g) and a minimum pH of 6,5.

Keywords: copper mining, bottom stream sediments, heavv metals, environmental geochemistry

1. Introdução

A exploração de cobre nas Minas do Camaquã teve início no final do século XIX e encerrou em maio de 1996. Desde então, foram realizadas diversas amostragens pela FEPAM para avaliação da contaminação por cobre e outros metais pesados em sedimentos de fundo do Arroio João Dias, diretamente impactado pela mineração e afluente do Rio Camaquã. Nas amostragens de 1996, 2005, 2011 e 2012, a maior contaminação foi encontrada no trecho próximo às Minas Uruguai e São Luiz representado, na época, pelo ponto JD1 (Pestana & Dames, 2006; Pestana, Dames, Formoso, 2011). Além disso, os

dados daqueles dois últimos anos mostraram: aumento nas concentrações de metais no ponto C1JD, considerado ponto branco até a primeira amostragem de 2012; e uma possível nova fonte de contaminação situada dentro da área de mineração (ponto C7), a montante de C1JD (Pestana & Formoso, 2013). Uma vistoria de campo em setembro de 2012 e imagens atuais de satélite comprovaram a existência de depósito de lixo existente dentro da área da empresa de mineração, em local topograficamente acima do ponto C7. Assim, este trabalho objetivou acompanhar alterações temporais nas contaminações já conhecidas; avaliar a extensão do trecho impactado para montante e jusante de JD1, e verificar eventual contribuição do ponto C7 no aumento das concentrações de metais em C1JD.

2. Materiais e métodos

A amostragem composta de sedimentos superficiais de fundo foi feita em fevereiro de 2014 pelo Serviço de Amostragem da FEPAM, em sete pontos da sub-bacia do Arroio João Dias: BR (novo ponto branco), C7, C1JD, JD1, JD1M e JD1P (para avaliar a extensão da pluma de contaminação, respectivamente a montante e a jusante de JD1), e JD2 (na confluência com o Rio Camaquã). Em todos os locais foram medidos os valores de temperatura, condutividade e pH da água, bem como as coordenadas geográficas. As amostras foram mantidas a temperatura próxima a 4°C até os procedimentos feitos no laboratório do CPGq/IG/UFRGS, que consistiram em peneiração a úmido para a obtenção da fração < 63µm, secagem desta a temperatura ambiente e sua subseqüente solubilização total, em triplicata, através de sucessivos ataques em chapa quente com HF, $HClO_4$, HNO_3 e H_2O_2. A determinação analítica dos elementos químicos foi realizada em ICP-AES pelo Laboratório de Solos/Agronomia/UFRGS. Utilizou-se padrão de referência CANMET STSD-4 e obtiveram-se exatidões aproximadas de: 100% para Pb, Co; 90% Cu, Ni; 80% Zn, Mn; 70% Fe; e 60% Cr. A precisão das triplicatas foi, em média, acima de 95%. O Carbono Orgânico Total (COT) foi analisado nas amostras de sedimento pelo Laboratório de Solos da UFRGS, conforme o método da combustão úmida/Walkey Black / 0,01% (Tedesco et. al. 1995).

3. Resultados

3.1 Dados de campo

Em relação a dados obtidos em 2012, índices de pluviosidade importantes poucos dias antes da amostragem de fevereiro de 2014 podem ter contribuído para valores elevados de OD, principalmente no ponto C7. Este, porém, continuou apresentando valor bem mais elevado de condutividade do que os demais pontos, enquanto os valores de pH foram relativamente menores nos pontos JD1, JD1M e JD1P, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Dados de campo da amostragem de fevereiro de 2014; OD – Oxigênio dissolvido

Ponto	Coordenadas Geográficas		Condutividade	OD	pH	Temperaturas (ºC)	
	Latitude (°)	Longitude (°)	µmhos/cm	mg OD/L	unid pH	Água	Ar
BR	-30,87512°	-53,44042°	30,8	6,5	6,9	26,2	34,5
C7	-30,92250°	-53,44834°	377,2	7,7	6,8	29,2	34,0
C1JD	-30,88688°	-53,44523°	237,9	6,1	6,6	24,6	35,0
JD1M	-30,89598°	-53,42847°	36,8	6,7	6,5	26,3	30,0
JD1	-30,89696°	-53,42520°	35,9	6,9	6,5	25,4	28,5
JD1P	-30,89891°	-53,42523°	36,4	6,6	6,5	29,1	31,0
JD2	-30,96428°	-53,41700°	45,0	6,7	6,6	27,8	35,0

3.2. Resultados obtidos em sedimentos

As concentrações de Co, Cr, Cu, Fe e Mn, e de Ni, Pb, Zn, S e COT são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 2A e 2B, Com relação a dados anteriores, verificou-se aumento nas concentrações de Cr, Cu, Fe, Ni e Pb no ponto C1JD, que coincidiram com valores semelhantes obtidos em C7. Neste último, foi observado também o valor máximo para Zn. Os pontos mais contaminados pela atividade mineira foram JD1P e secundariamente, JD1, como mostraram as concentrações de Cu e Fe. Em JD1M, embora menores, esses valores foram superiores aos encontrados em JD2. Também os valores de S foram mais elevados nesses três pontos. Já os pontos C1JD e C7 salientaram-se pelas elevadas concentrações de Cr e Ni, e ainda, de Zn e COT (C7) e de Pb (C1JD).

Tabela 2A – Concentrações de Co, Cr, Cu, Mn (todos em µg/g), e Fe (%;), nas amostras de sedimentos coletadas em fev/14; DP - desvio padrão de triplicatas.

	Co ± DP	Cr ± DP	Cu ± DP	Fe ± DP	Mn ± DP
BR	8,29±0,23	23,39±0,21	12,62±0,56	1,49±0,02	325,92±2,19
C7	14,12±0,41	49,13±2,58	702,15±16,34	2,90±0,04	314,49±13,90
C1JD	20,04±0,26	50,65±2,51	884,19±13,79	2,88±0,11	785,64±22,88
JD1M	12,12±0,42	24,60±0,73	1178,05±1,09	2,83±0,05	362,35±7,39
JD1	30,13±0,17	38,02±0,62	9984,46±302	4,03±0,08	2271,07±15,57
JD1P	33,53±0,87	42,30±1,67	24313,09±1028	4,05±0,09	2753,53±30,86
JD2	23,40±0,22	33,33±0,36	535,39±11,17	2,70±0,05	2303,00±43,74

Tabela 2B – Concentrações de Ni, Pb, Zn (todos em µg/g), S (µg/g) e COT (%) nas amostras de sedimentos coletadas em fev/14; DP - desvio padrão de triplicatas.

	Ni ± DP	Pb ± DP	Zn ± DP	S ± DP	COT ± DP
BR	8,28±1,38	35,87±0,06	50,67±5,53	64,25±2,18	0,91±0,01
C7	19,40±0,70	31,86±0,79	135,22±7,56	769,40±17,31	2,41±0,01
C1JD	18,92±0,48	152,42±9,01	115,52±1,25	305,88±23,31	1,04±0,08
JD1M	9,50±0,22	28,03±0,80	41,10±1,93	1604,1±46,89	0,57±0,01
JD1	14,28±0,16	78,11±0,93	65,24±3.68	1496,5±44,88	2,04±0,01
JD1P	16,05±0,69	125,95±3,76	59,25±1,09	1707,4±82,03	2,22±0,01
JD2	14,85±0,11	50,76±1,38	61,13±1,25	329,71±11,39	0,50±0,01

4. Conclusões

A pluma de contaminação dos sedimentos do Arroio João Dias, devido à atividade mineira, persiste mesmo após quase 20 anos do encerramento desta, e estende-se de JD1M até JD2 na foz, sendo JD1 e, principalmente, JD1P os pontos mais contaminados por Cu, Fe e S, conforme mostram os dados deste trabalho. Contribuem para a sua sensível atenuação, observada em JD2, a provável mistura com sedimentos e águas do Arroio Marmeleiro, livres da influência mineira, cujo ponto de confluência situa-se a jusante da antiga barragem de rejeitos de finos. Os valores apresentados nos pontos C7 e C1JD para concentrações de Cr, Ni, Pb e Zn, contaminantes diferenciados da atividade mineira, parecem ter uma origem comum, que pode estar relacionada ao lixo depositado dentro da área da empresa mineradora, principalmente, tratando-se de local de rochas sedimentares, fraturadas, situado topograficamente acima do ponto C7. Medidas de gerenciamento ambiental na área das Minas do Camaquã são imprescindíveis e urgentes, como a retirada imediata do depósito de lixo, e o monitoramento da qualidade da água de sangas e arroios a jusante do local onde o mesmo se encontra, com o agravante de que esses drenam para a barragem de abastecimento de água daquela pequena localidade.

5. Referências Bibliográficas

Pestana, M.H.D.; Dames, J.S. 2006. Passivos Ambientais e Remediação: identificação de contaminações antropogênicas históricas e recentes em áreas de mineração de minerais metálicos no Escudo Sul-rio-grandense – Relatório Final – Projeto PROBIC FEPAM/FAPERGS. 39p.

Pestana, M.H.D.; Dames,J.S.; Formoso, M.L.L. 2011. Minas do Camaquã: avaliação da mobilidade de metais em sedimentos de corrente, após o encerramento da mineração. XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, outubro, 2011.

Pestana, M.H.D.; Formoso, M.L.L. 2013. Contaminação por metais em águas superficiais e sedimentos de corrente após década e meia do encerramento de mineração de cobre no RS.. XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Diamantina, outubro, 2013.

Tedesco, M. J. et. al. Análises de solo, plantas e outros materiais – 2 ed. ver. ampl. – Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995, p. 68-70.

MÉTODO DE ROCHAGEM: RELAÇÃO COM A AGRICULTURA FAMILIAR ECOLÓGICA

João Gomes ILHA[1,2], Maximiliano ALBERS[1,3], M. Lidia VIGNOL-LELARGE[1,4], Marcia E. Boscato GOMES[1,5], Roberto VERDUM[1,6], Rualdo MENEGAT[1,7] & Carla C. PORCHER[1,8]

[1] Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Porto Alegre, RS – Instituto de Geociências, CEP 91501-970.

[2]joao.gomes.ilha@gmail.com, [3]max.albers14@gmail.com, [4]lidia.vignol@ufrgs.br, [5]marcia.boscato@ufrgs.br, [6]verdum@ufrgs.br, [7]rualdo.menegat@ufrgs.br, [8]carla.porcher@ufrgs.br

Resumo: No decorrer das últimas décadas, com o aumento dos estudos sobre agroecologia, tem se questionado os métodos atuais de manejo de solo e cultivo para consumo próprio e venda. Com isso, diversos problemas surgem. Como sustentar uma plantação que produza o suficiente para atender às demandas? Como fazer o manejo do solo de forma a não utilizar insumos que agridam o ambiente? São questões muito pertinentes e que precisam de esclarecimentos para o produtor. Tendo em vista esse cenário, a rochagem apresenta-se como alternativa ecológica e econômica para insumos prejudiciais à saúde, utilizando rochas, como o basalto, para remineralizar o solo. O estudo aprofundado dessa metodologia se faz muito importante e, para isso, a elaboração de um questionário para aplicação junto aos produtores rurais, de forma a saber o que a agricultura familiar sabe e tem feito a respeito disso, é uma forma de iniciar o contato entre a metodologia científica e a prática. Levamos em conta os dados composicionais do basalto da região de Frederico Westphalen/RS para correlacioná-los com a fertilidade do solo e a produção dos agricultores familiares questionados já que os mesmos utilizam pó de rocha proveniente de basaltos.

Palavras-chave: rochagem, basalto, agricultura familiar, produção ecológica.

Abstract: Over the past decades, with the rise of studies on agroecology, there had been questioned the current methods of soil management and cultivation for personal consumption and sale. Thus, several problems arise. How to sustain a crop that produces enough to meet the demands? How to keep the soil management in order to avoid inputs that harm the environment? This are very relevant questions that need to be clarified to the producer. Given this scenario, the stonemeal method presents itself as an ecological and economical alternative to unhealthy inputs, using rocks, such as basalt, to remineralize the soil. The deepening of studies on this methodology is very important and, therefore, the preparation of a questionnaire to be applied on producers in order to know what family farming knows and has done about it, is a way to initiate contact between scientific methodology and practice. We take into account the basalt composition from Frederico Westphalen/RS to correlate them with the soil fertility and the farmers production, since most farmers already questioned use basalt stonemeals with similar compositions.

Keywords: Stonemeal, , basalt, family farmers. ecological agriculture

1. Introdução

A agricultura e a mineração podem ser consideradas como dois grandes setores produtivos de base da economia brasileira. Entretanto, estes são setores

produtivos que modificam e impactam profundamente o meio. No Brasil, já há alguns anos, têm sido propostas algumas alternativas para tentar sanar os problemas causados ao meio por estas atividades. Dentre as diversas alternativas existe uma especialmente adequada: a tecnologia da rochagem. A tecnologia da rochagem baseia-se no uso de pó de rocha, ou farinha de rocha para compor ou substituir os fertilizantes e nutrientes utilizados em agricultura. Desta forma, a tecnologia da rochagem é uma prática na qual os rejeitos da mineração se transformam em fertilizantes potenciais para a agricultura, constituindo-se em uma tecnologia de baixo impacto ambiental e que incorpora os princípios da agroecologia. O objetivo geral do projeto é conhecer as práticas dos produtores rurais de base familiar, com o uso de rochagem, sejam elas agricultura, piscicultura e/ou pecuária, assim como caracterizar o pó de rocha, especificamente, aquele oriundo do basalto. Devido ao caráter agroecológico da pesquisa, fez-se a escolha para a aplicação do questionário, aos agricultores da Feira dos Agricultores Ecologistas (FAE) que se utilizam de práticas sustentáveis para o cultivo e que promovem a comercialização dos seus produtos na região metropolitana de Porto Alegre/RS. Como objetivos específicos se propôs realizar: a) enquetes junto aos produtores rurais que o utilizam, para avaliar seu uso potencial, assim como obter informações sobre as vantagens e desvantagens deste uso; b) caracterizações física, química e mineralógica do pó de rocha utilizado pelos produtores, ou seja, o basalto.

2. Metodologia:

Foi realizada uma primeira saída de campo com o objetivo de coletar dados dos produtores rurais, através de questionários. O questionário visou abranger metodologias de cultivo, culturas produzidas, tipos de farinhas de rocha empregadas no cultivo, resultados qualitativos obtidos pré e pós o uso das farinhas de rocha, formas de manejo agroecológico utilizadas, utilização da farinha de rocha em outras aplicações como suplemento alimentar pecuário, diversificação da produção, continuidade do fluxo produtivo, qualidade biológica dos alimentos (em níveis sanitário e nutricional), otimização do balanço energético e se a família que produz alimentos, também, utiliza essa produção para o seu consumo próprio, no sentido de avaliar o quanto ela é autossuficiente. Os dados coletados por meio do questionário foram analisados e apresentados em gráficos que permitem vislumbrar como a técnica de rochagem está sendo utilizada e em que escala (espacial e temporal). A caracterização do basalto foi realizada através de análises granulométricas e por ICP-OES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente), segundo Gomes (1996).

3. Resultados

3.1. A aplicação do questionário

Em 30 de maio de 2015 o questionário foi aplicado, a 16 famílias de agricultores da feira de produtos orgânicos (FAE) localizada na Rua José Bonifácio, em Porto Alegre/RS. Os diagramas da figura 1 apresentam os resultados preliminares desta enquete. Do questionário aplicado pode-se concluir que 62% dos produtores usam o pó de basalto. O tempo de experiência dos agricultores com a utilização do pó varia de 6 meses, há mais de 15 anos, sendo que a periodicidade de uso na propriedade rural varia entre 2-3 anos, para aqueles que já conhecem o produto. Todos os utilizadores do pó de basalto atestam o benefício do uso do produto, relatando obter uma melhor qualidade dos alimentos produzidos, em termos de sabor, peso e crescimento. Todos os entrevistados usam seus produtos para consumo próprio, em porcentagens variadas e em função do tipo de produção.

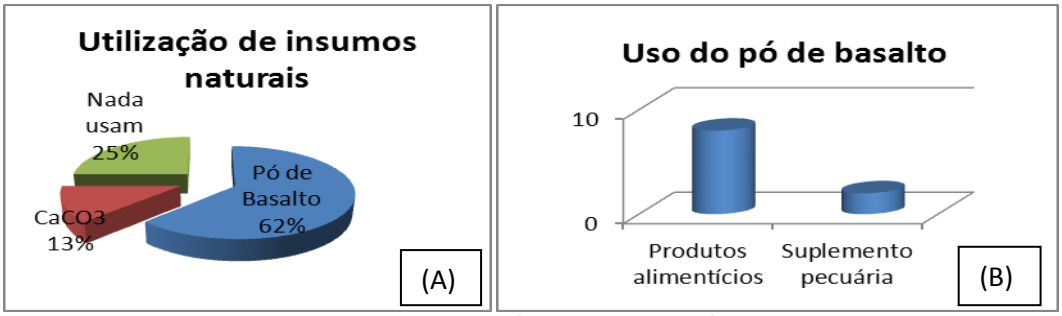


Figura 1- Em (A) porcentagens de uso de insumos (pó de basalto ou calcário) por parte dos produtores e em (B) tipos de uso do basalto.

3.2. Resultados da caracterização do basalto.

Este basalto tem como mineralogia primária: piroxênio, plagioclásio e Ti-magnetita, ocorrendo argilominerais do tipo esmectita e localizadamente celadonita, zeolita e calcita como minerais secundários. O pó de basalto utilizado como insumo apresenta granulometria compreendida entre fração argila e areia grossa (0,062 e 2 mm). A composição química elementar determinada por ICP-OES é apresentada na tabela abaixo:

Tabela 1 – Composição principal do basalto

Elementos Maiores	%	Elementos Maiores	%	Elementos Traço	PPM
SiO2	48,91	LOI (Lost of ignition)	1,9	Ba	489
Fe2O3	15,53	K2O	0,93	V	432
Al2O3	12,36	P2O5	0,55	Sr	408
CaO	8,24	MnO	0,25	Zr	246
MgO	4,44	TOT/C (carbono total)	0,05	Cu	133
TiO2	3,55	TOT/S (enxofre total)	0,03		
Na2O	2,93	Cr2O3	0,006		

4. Conclusão

Os elementos do basalto de maior interesse no que se refere à fertilidade do solo são K, Ca e Mg. O basalto não somente apresenta minerais com esses elementos como, também possui argilominerais que auxiliam na retenção desses elementos nos solos. Caner et al. (2014) realizaram um estudo sobre o comportamento dos elementos químicos presentes ao longo de um perfil de solo desenvolvido a partir de basalto e mostraram que a maior disponibilidade deles estaria igualmente associada à presença de alguns argilominerais e de outras propriedades físico-químicas do solo, tais como, a alta CTC (capacidade de troca de cátions) e os altos teores de matéria orgânica. Como já foi observado por Theodoro et al. (2006) a granulometria tem um papel importante no que se refere a disponibilidade dos elementos porque assim podem ser solubilizados em taxas variadas. Esta variação das taxas de solubilização e disponibilidade dos elementos é traduzida por uma economia de aplicação do pó de rocha. Dessa forma ao contrário dos insumos tradicionais, altamente solúveis, não é necessária a aplicação a cada plantio, mas sim a cada 2 ou 3 anos, como foi relatado pelos próprios agricultores familiares. Face aos inúmeros trabalhos realizados na área de rochagem e dos relatos e experiências dos agricultores da FAE, a aplicação do pó de rocha traz benefícios incontestáveis para a agricultura familiar e ecologicamente sustentável. Sugerimos que em uma próxima etapa aplique-se a metodologia da rochagem em escala maior, de sorte a testar o potencial de substituição dos fertilizantes e insumos sintéticos, sobretudo, na perspectiva de aproveitamento de material de rejeito da mineração e da alternativa econômica que ele oferece, em relação àqueles sintéticos.

Referências

CANER Laurent, RADTKE Leopoldo M., VIGNOL-LELARGE Maria Lidia, INDA Alberto V., BORTOLUZZI Edson C. & MEXIAS André S. - Basalt and rhyo-dacite weathering and soil clay formation under subtropical climate in southern Brazil. (2014) Geoderma 235–236 100–112.

DREIER, Cláudia. A paisagem construída na produção alternativa praticada por integrantes da feira dos agricultores ecologistas em Porto Alegre. Porto Alegre: UFRGS/IGEO. **Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Geografia**. 2010. Disponível em: http://hdl.handle.net/10183/28505

GOMES, Márcia E. B. Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do paraná - região de Frederico Westphalen (RS - Brasil), Tese de doutorado, UFRGS, Ano de obtenção: 1996.

THEODORO, Suzi Huff, LEONARDOS, Othon, ROCHA, Eduardo Lyra & REGO, Kleysson Garrido . Experiências de uso de rochas silicáticas como Fonte de nutrientes. 2006. **Espaço & geografia**, vol.9, no 2 263:292

Caracterização de cátions e Aníons solúveis presentes em MP_{10} na atmosfera do Cluster cerâmico de Santa Gertrudes SP

Meyre OLIVEIRA[1], Filipe Goulart LIMA[1], Michele de Lima SOUZA[2], Sebastião Gomes de CARVALHO[3], Antenor ZANARDO[3],

[1]Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente IGCE, UNESP, Rio Claro (SP) e Coordenadora EAD-UNIP Rio Claro SP, [2]Departamento de química analítica, Instituto de química Unesp Araraquara (SP), [4]Departamento de Petrologia e Metalogenia IGCE, UNESP, Rio Claro (SP). Meyre.oliveira@uol.com.br, filipeglima@yahoo.com.br, michelelsouza@gamil.com, carvalho@rc.unesp.br, azanardo@rc.unesp.br.

Resumo: As reservas de argilas illiticas aflorantes no entorno das cidades de Rio Claro e Santa Gertrudes, região centro leste do estado de São Paulo, foram determinantes para implantação do Cluster Cerâmico de Santa Gertrudes, que responde por mais de 60% da produção nacional de pisos e revestimentos cerâmicos**.** Trabalhos de monitoramento contínuo visando coletar amostras de MP_{10} referentes à atmosfera desse Cluster, foram realizados durante o período de setembro de 2013 a dezembro de 2014. A fração solúvel em água desse material particulado foi analisada para obtenção de concentrações de sódio, potássio, magnésio, fluoretos, nitratos, sulfatos e fosfatos. Os resultados mostraram que as maiores concentrações desses elementos no material particulado atmosférico ocorreram em períodos de baixa umidade do ar, forte incremento nas atividades relacionadas com explotação, industrialização do minério de argila, e com atividades agropecuárias envolvendo gradeamento, adubação de solo, plantio, queima de biomassa e colheita.

Palavras chaves: Material particulado, cluster cerâmico, mineração de argila, análises químicas.

Abstract: Ilíticas clays reserves outcropping of Rio Claro and Santa Gertrudes, were instrumental in the deployment of an industrial Mining specialized in the manufacture of flooring and glazed ceramic tiles, which currently account for over 60% of national production. Continuous monitoring Work to collect samples of PM10 regarding Ceramic Cluster atmosphere of Santa Gertrudes, east center of São Paulo, were conducted during the September 2013 to December 2014. The water-soluble fraction of this material was analyzed to obtain the sodium, potassium, magnesium, fluorides, nitrates, sulfates and phosphates. The results showed that the highest concentrations of these elements in the atmosphere occurred in periods of low humidity, strong increase in activities related to exploitation, the clay ore industrialization, and agricultural activities involving railing, soil fertilization, planting, biomass burning and harvesting.

Key words: Particulate Matter, ceramic cluster, clay mining, chemical analysis

1. Introdução

Como resultado de atividades antropogênicas e naturais, diariamente são emitidos para a atmosfera consideráveis volumes de materiais particulados como poeiras fumos, vapores, cinzas, nevoas e spray (Proclira, 2010). A depender da concentração, esses materiais podem se constituir em poluentes que são nocivos à biodiversidade no planeta, razão pela qual, a legislação ambiental, aprimora-se cada vez mais impondo severas

restrições aos níveis quantitativos e qualitativos que os materiais particulados podem atingir na atmosfera, inclusive determinando padrões de emissões para as fontes antrópicas. Nesse sentido o presente trabalho visa caracterizar a composição iônica solúvel em água no MP_{10} presentes na atmosfera do Cluster Cerâmico de Santa Gertrudes e mostrar a importância da umidade relativa do ar no processo de remoção desses materiais da atmosfera.

2. Materiais e métodos.

As amostras para análises químicas e gravimétricas do material particulado foi realizada por um amostrador Partsol2025i. A coleta com duração de 72 horas para cada amostra de MP10 foi feita utilizando filtros de teflon (PTFE 46,00 mm de diâmetro e poros equivalentes a 1µm), durante os meses de outubro de 2013 a dezembro de 2014. Simultaneamente à coleta de material particulado foi realizada a aquisição dos dados meteorológicos de interesse. Utilizando como critério os resultados de analises gravimétricas contrastantes em períodos com alternância de elevada umidade relativa do ar com períodos de baixa umidade, foram selecionadas 19 amostras para a análise da composição iônica. Para cada amostra foram analisados os ânions e cátions solúveis, determinados através de cromatografia iônica (Dionex/Thermo Scientific ICS-5000) no laboratório do departamento de química da UNESP de Araraquara.

3.Resultados

As maiores concentrações da fração MP_{10} são observadas em períodos de atividades agrícolas envolvendo principalmente queima de biomassa e preparo do solo para plantio de lavouras, durante períodos com baixo índice pluviométrico como é o caso para mês de dezembro de 2013 e para os meses de junho, agosto e novembro de 2014 (Figura 1). Oliveira (2015) discute ainda que nesses períodos ocorre um sensível aumento de tráfego de caminhões transportando minério, cana de açúcar e na produção industrial cerâmica que se somam para produzirem e emitirem mais material particulado.

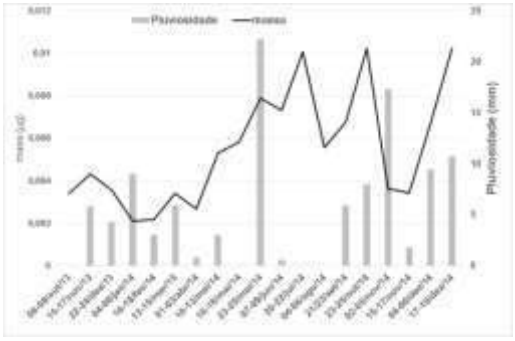


Figura 1. Variação da massa total de MP_{10} (linha cheia) em função da pluviosidade.

Com relação a composição iônica avaliada verificou-se que há coerência entre as intensidades de suas concentrações em relação a concentração mássica (Tabela 1). E também em relação aos parâmetros meteorológicos como umidade relativa discriminados

pelas maiores concentrações de MP_{10} e menores índices de umidade relativa do ar (Figura 2) avaliando a variação ao longo dos períodos de tempo.

Tabela 1- Concentrações iônicas presentes no MP_{10} solúvel.

Concentração	Fluoreto (µg/m³)	Nitrato (µg/m³)	Sulfato (µg/m³)	Fosfato (µg/m³)	Potássio (µg/m³)	Magnésio (µg/m³)
Mín.	<LQ	13,80x 10^{-5}	25,50x 10^{-5}	3,19 x10^{-5}	15,60 x10^{-5}	278,60 x10^{-5}
Max.	11,6 x10^{-5}	244,80 x10^{-5}	383,90 x10^{-5}	6,41 x10^{-5}	85,10 x10^{-5}	186 1,10 x10^{-5}
Med.	3,09 x10^{-5}	70,90x 10^{-5}	142,30 x10^{-5}	4,68 x10^{-5}	41,80 x10^{-5}	839,20 x10^{-5}
Desv. Pad.	2,59 x10^{-5}	44,00x 10^{-5}	54,70x 10^{-5}	6,13 x10^{-6}	19,10 x10^{-5}	356,00 x10^{-5}

4. Discussão e conclusão

O perfil da composição iônica solúvel presente no MP_{10} da região em relação à umidade do ar apresentam uma boa correlação com a precipitação conforme pode ser observado nos gráficos que compõem a figura 2. Neles os teores de potássio, magnésio e fosfato apresentam suas maiores concentrações nos períodos de 07 a 09 de junho, 04 a 06 de agosto e 23 a 25 de outubro, que são períodos que em 2014 foram caracterizados por atividades agrícolas, de transporte e períodos de baixa umidade do ar por se tratar de um período seco ocorre concentração desses compostos na atmosfera já que não são eliminados por deposição úmida. Essa constatação corrobora com outros estudos realizados na região que indicam que tais concentrações estão associadas à processos de queima de biomassa, ressuspensão de solo durante o período de preparação, fertilização, plantio e colheita de lavouras principalmente de cana de açúcar (Oliveira *et al.*, 2011).

Comportamento similar também é observado para o nitrato e para o sulfato que são marcadores de queima de combustíveis fósseis na região (Cardoso, 2004). Seus principais períodos de concentração ocorrem nos intervalos de tempo de 21 a 23 de setembro de 2013 e de 25 a 26 de outubro de 2014, que como mencionado correspondem a época de intensa movimentação de veículos na região. A presença de fluoreto na atmosfera local ocorre principalmente no período de 07 a 09 de junho de 2014. Sua origem tem sido atribuída a emissão de gases pelas chaminés das indústrias cerâmicas durante o processo de fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos (Ferrari, 2003; Carvalho, 2004; Carvalho *et al*., 2006).

Trabalhos de ressuspensão em laboratórios realizados recentemente por Oliveira (2015) são concordantes com os resultados prévios obtidos por esses autores, mas sugerindo que a atual concentração de fluoreto é complementada por pelo menos mais uma fonte de origem antrópica representada por mais de 23 km de estradas vicinais, que, na região são pavimentadas com cacos de material cerâmico. Esses cacos são reduzidos a pó pela passagem de mais de 1200 caminhões dia, que, simultaneamente provocam a ressuspensão sucessiva desse material que atingem valores superiores a 125,905 x10 $^{-6}$ µgm^3.

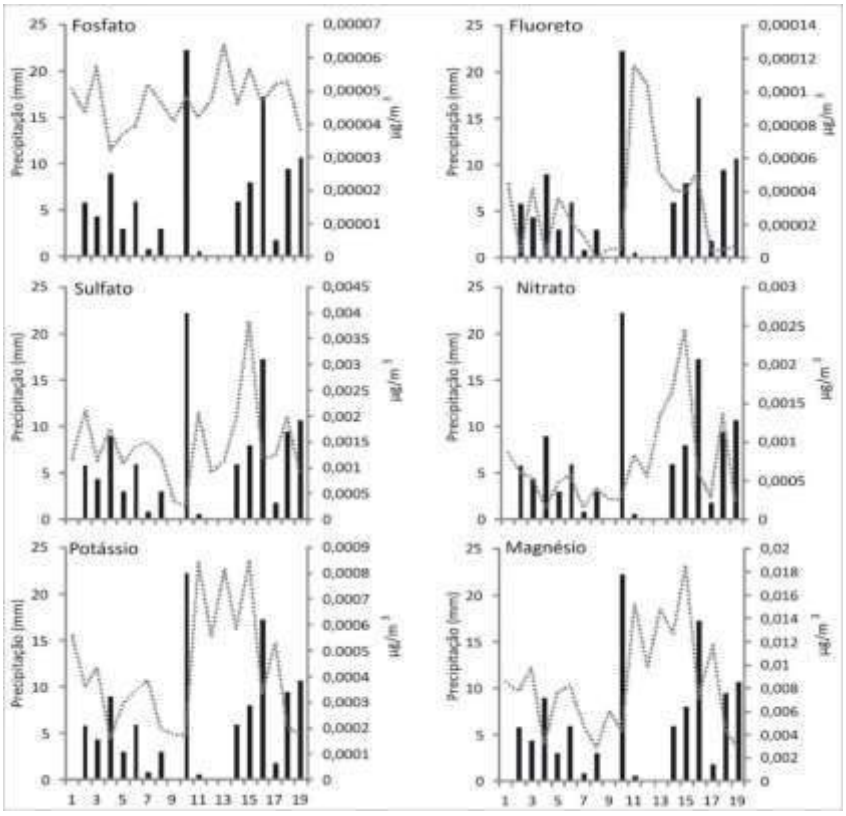


Figura 2- Variação das concentrações de sódio, potássio, magnésio, fluoreto, nitrato, sulfato e fosfato presentes no MP_{10} (linhas tracejadas) relacionados com a pluviosidade (Barras verticais). Data de amostragem. **1**= 06-08/out/13; **2**=15-17/nov/13; **3**=22-24/dez/13; **4**=04-06/jan/14; **5**=16-18/fev./14; **6**=13-15/mar/15; **7**=01-03/abr/14; **8**=10-13/mai/14; **9**=16-18/mai/14; **10**=23-25/mai/14; **11**=07-09/jun/14; **12**=20-22/jul/14; **13**=04-06/ago./14; **14**=21-23/set/14; **15**=23-25/out/14; **16**=02-05/nov/14; **17**=15-17/nov/14; **18**=04-06/dez/14;**19**=17-19/dez/14.

Referências

Proclira Clima e Ambiente 2010 disponível em <www.proclira.uevora.tp > acesso em 15 jun. 2013.

Oliveira, M. *Correlação mineralógica e química entre as potenciais fontes emissoras de poeira (MP_{10}) para a atmosfera do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP)*. Tese. UNESP Rio Claro, 2015.

Oliveira, P.; Figueiredo, B.R.; Cardoso, A. A. Atmospheric pollutants in São Paulo state, Brazil and effects on human health – a review. *Geochimica Brasiliensis*, Ouro Preto, 25(1) 17 - 24, 2011.

Cardoso, A.A.; Rosa, A.H.; Rocha, J.C. *Introdução a Química Ambiental* - Arnaldo Alves Editora: Artmed, 2004.

Carvalho, E.F. Desenvolvimento de um adsorvedor inorgânico sólido para reduzir a emissão de fluoreto na indústria cerâmica. Tese de Doutorado, IPEN. 2004.

Carvalho, E.F.; RIELLA, H.G. *Desenvolvimento de um adsorvedor inorgânico sólido para reduzir a emissão de fluoreto na indústria cerâmica*. 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau SC, 2006

FerrarI, K.R.; Figueiredo Filho, P.M.; Almeida, E.B; Roveri, C.; Carvalho, S.G.; Boschi, A.O; Almeida, M.; Frade, A.M; Sousa Correa, A.M; Zanardo, A. Determinação das Emissões de Fluoreto Durante a Queima de Amostras de Massas Cerâmicas, *Cerâmica Industrial*, 8 (5/6) setembro/dezembro, 2003

Análise da qualidade geoquímica ambiental e biológica das águas superficiais do Córrego da Prata no município de Diamantina-MG

Natália BENINI Silva[1], Hernando BAGGIO Filho[2]

[1] Departamento de Ciências Biológicas/UFVJM, Diamantina, Brasil - natalia.benini@gmail.com

[2] Departamento de Geografia/UFVJM, Diamantina, Brasil

RESUMO

Este trabalho busca interpretar as influências geológica, geomorfológica e geoquímica ambiental sobre a qualidade da água de uma bacia hidrográfica. Para tal, utilizou-se como área de estudo a bacia hidrográfica do Córrego da Prata, inserida no município de Diamantina/MG, por desempenhar importante papel ao drenar uma importante província geológica e geomorfológica, de intenso uso da terra. Os 12 parâmetros de qualidade de água tomados como base e comparados com a legislação ambiental vigente.

Palavra Chave: Recursos hídricos, saneamento, poluição

1. INTRODUÇÃO

A área de estudo, Córrego da Prata, está inserida na Serra do Espinhaço Meridional, localizada no nordeste do estado de Minas Gerais, mais especificamente, no município de Diamantina (Figura 1), coordenadas geográficas 18º14'58"S e 43º36'01"O. A sub-bacia drena uma importante província geológica e geomorfológica, de intenso uso da terra e está diretamente relacionada com o abastecimento de água do município.

A Serra do Espinhaço, definida recentemente como Reserva da Biosfera (GONTIJO, 2008), apresenta geoambientes frágeis e de grande biodiversidade. Sua porção Meridional, apresenta pesquisas principiantes no que se refere à análise geoquímica ambiental de águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha. Diante deste cenário, esta pesquisa objetiva analisar a condição atual, geoquímica ambiental e biológica, em que se encontra a água superficial na sub-bacia hidrográfica do Córrego da Prata.

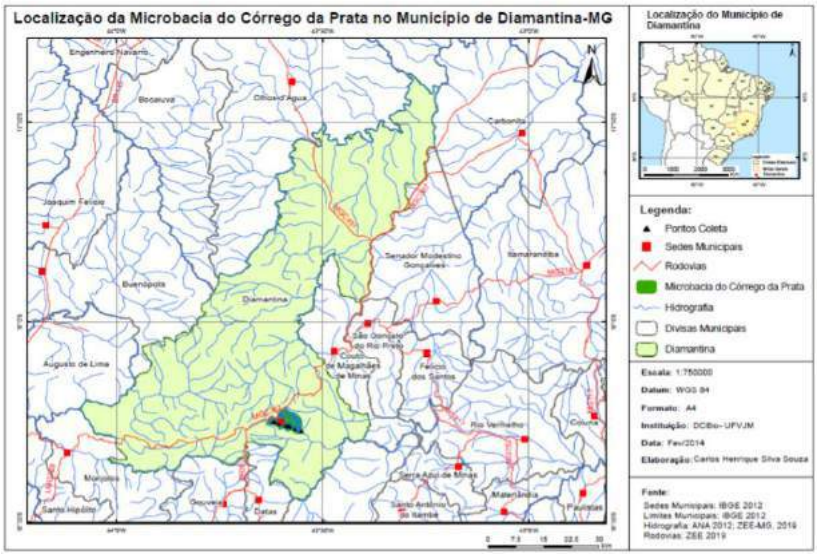


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo sub-bacia do Córrego da Prata inserido dentro dos limites do município de Diamantina. Fonte: Elaborado por SOUZA, C. H. S

2. METODOLOGIA

Analisou-se a qualidade da água e comparou-se com o que preconiza a legislação ambiental, Resolução CONAMA, n° 357/05, 274/00 e 430/11 e Portaria MS nº 2.914/11. Utilizando-se para isso, doze parâmetros relevantes para a caracterização da qualidade da água. Sendo estes parâmetros físicos (Cor Aparente, Temperatura, Turbidez), químicos (Condutividade Elétrica, Oxigênio Dissolvido, pH, e Salinidade), físico-químicos (Potencial Óxido-Redução, Total de Sólidos Dissolvidos) e biológicos (Coliformes totais, Coliformes termotolerantes e *Escherichia coli*).

Coletou-se dez amostras d'água em dois períodos climáticos (chuvoso e seco). Utilizou-se, para análise dos parâmetros físico-químicos, a sonda multiparâmetros HANNA HI9828, o Medidor de Cor Aparente Microprocessador (ALFAKIT) e Turbidímetro (HANNA HI 98703), no Laboratório de Geoquímica Ambiental/UFVJM. Os parâmetros biológicos foram analisados em parceria com o Laboratório de Microbiologia do DCBio/UFVJM, através da técnica de tubos múltiplos, que permite a quantificação por "número mais provável" (NMP) de microrganismos.

3. RESULTADOS

Comparando os resultados dos doze parâmetros com as legislações ambientais, constatou-se que os níveis dos parâmetros biológicos estão acima do permitido para enquadramentos do tipo classe 2 da Resolução CONAMA nº357/05. A água, ao longo de

todo o Córrego da Prata, apresentou confirmação de presença de bactérias *E. coli*, estando inadequada para o uso, e tornando-se um risco à saúde pública.

Considerando o enquadramento atual do Córrego da Prata como sendo do tipo Classe 2 pela Resolução CONAMA nº357/05, os níveis de OD estão, em sua maioria, abaixo do limite permitido. Assumindo na estação seca, condição de anaerobiose e na estação úmida níveis abaixo do padrão mínimo para a sobrevivência dos peixes mais exigentes, apesar de estes serem encontrados. Os níveis de pH, turbidez e salinidade estão dentro do padrão, mas turbidez extrapola o limite estabelecido para potabilidade pela Portaria MS 2.914/11. Os níveis de cor aparente estão muito acima do permitido, principalmente nos pontos P7 ao P9, sugerindo não somente a presença de material detrítico em suspensão como resultado do inadequado lançamento de efluentes urbanos e rurais. E os parâmetros CE, temperatura, ORP e TSD não possuem padrões estabelecidos pela legislação ambiental. Sendo estes capazes de caracterizar a sub-bacia, quanto às inter-relações fisiográficas, hidrográficas, geológicas, geomorfológicas, vegetacionais e atividades antrópicas pelo uso e ocupação da terra.

Diante dos resultados dos parâmetros físico, químicos, físico-químicos e biológicos, a qualidade geoquímica e biológica do Córrego da Prata apresentou-se satisfatória na estação úmida e degradada na estação seca. A qualidade do curso principal sofre influência direta de seus afluentes. Contribuindo, no médio curso, para a redução da qualidade da água, por estes drenarem a zona urbana de Diamantina, em quanto que no baixo curso, os tributários drenam principalmente áreas preservadas, contribuindo assim, para a melhora da qualidade da água da sub-bacia Córrego da Prata.

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que a sub-bacia encontra-se com alta degradação de seus recursos hídricos e meio ambiente aquático, devido, principalmente, ao lançamento ilegal de esgoto *in natura* no corpo d'água. Os resultados também sugerem contaminação generalizada de efluentes sanitários e domésticos indicando um grave risco à saúde da população. As evidencias de altas taxas de CE, turbidez e cor aparente, no médio curso do Córrego da Prata, associadas com a redução dos níveis de OD, tornam o meio adverso à sobrevivência da fauna aquática. Consequentemente gera impactos negativos ao ecossistema do Córrego da Prata

Diante dos resultados obtidos torna-se necessário o desenvolvimento de projetos de intervenção na sub-bacia objetivando a sua melhoria visto que se trata de uma região frágil e de grande biodiversidade.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de janeiro de 2011. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, n.92 de 16 abr. 2011, p.89.

BRASIL. Resolução CONAMA n ° 274, 29 de novembro de 2000*. Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo Brasília, DF, 2001.

GONTIJO, B. M. Uma geografia para a Cadeia do Espinhaço. *Megadiversidade*. v 4, 2008.

DIAGNOSTICO DO MEIO FÍSICO E AMBIENTAL DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA DA SERRA DO ESPINHAÇO MERIDIONAL-MG/BRASIL

Natália BENINI Silva[1], Hernando BAGGIO Filho[2]

[1] Departamento de Ciências Biológicas/UFVJM, Diamantina, Brasil - natalia.benini@gmail.com
[2] Departamento de Geografia/UFVJM, Diamantina, Brasil

RESUMO

Este trabalho busca interpretar as influências geológica, geomorfológica e geoquímica ambiental sobre a qualidade da água de uma bacia hidrográfica. Para tal, utilizou-se como área de estudo a bacia hidrográfica do Córrego da Prata, inserida no município de Diamantina/MG, por desempenhar importante papel ao drenar uma importante província geológica e geomorfológica, de intenso uso da terra. Além da caracterização do meio físico outros 12 parâmetros de qualidade de água foram utilizados como base e comparados com a legislação ambiental, vigente no Brasil.

Palavras-chave: Recurso hídrico; Mineração; Geoquímica Ambiental.

1. INTRODUÇÃO

A Serra do Espinhaço, representa uma região de grande importância nos contextos geológico, ecológico e biogeográfico no Brasil. Ela é um importante divisor de águas do sudeste-nordeste brasileiro, possuindo mais de 1.200 km de extensão e é considerada o orógeno pré-cambriano mais extenso do território brasileiro, alongando-se em direção N-S, partindo desde a região de Belo Horizonte/MG até o norte do estado da Bahia. É considerada reserva mundial da biosfera, por ser uma das regiões mais ricas do planeta, graças sua grande diversidade biológica.

A área de estudo, sub-bacia do Córrego da Prata, encontra-se integralmente inserida no planalto da Serra do Espinhaço Meridional (SdEM), localizada mais especificamente, no município de Diamantina, coordenadas geográficas 18º14'58"S e 43º36'01"W. A bacia hidrográfica drena uma importante província geológica e geomorfológica, de intenso uso da terra e está diretamente relacionada com o abastecimento de água do município. O uso e ocupação do solo influenciado pelo crescimento exacerbado e desordenado da população têm interferido na qualidade das águas superficiais. Diante deste cenário, e pela existência de poucos trabalhos na área de estudo, esta pesquisa objetivou realizar um levantamento ambiental e do meio físico da bacia hidrográfica do Córrego da Prata, para diagnosticar a condição em que se encontra a bacia hidrográfica, além de caracteriza-la do ponto de vista geomorfológico e da geoquímica ambiental.

2. METODOLOGIA

A metodologia utilizado para a pesquisa dividiu-se em atividades realizadas em gabinete e em campo, sendo estas: pesquisas bibliográfico, cartográfico, fotográfico e de

imagens aéreas; campanhas de campo e de amostragens de água e tabulação e interpretação dos dados obtidos.

A compartimentação geológicas e geomorfológicas baseou-se na interpretação de imagens de satélite disponibilizadas pelo software Google Earth. As análises das condições topomorfológicas e a identificação das unidades geológicas/litológicas basearem-se na interpretação da carta topográfica Diamantina SE.23-Z-A-III, escala 1:100.000 e no Mapa Geológico da Folha de Diamantina, MG, escala 1:100.000, elaborado pelo Projeto Espinhaço (COMIG, 1997). Para averiguação e validação das interpretações obtidas em gabinete realizou-se campanhas de campo na área de estudo.

O diagnóstico ambiental baseou-se no trabalho de Benini, 2014 e seguiu os procedimentos de amostragens compostas por duas campanhas, *Campanha Seca* e *Campanha Úmida* para inferir quanto a influência da precipitação sobre os parâmetros e o comportamento da bacia hidrográfica. Estas campanhas foram realizadas nos períodos de junho-agosto e dezembro-fevereiro, respectivamente, de acordo com o sazonalidade da região. O plano de amostragem compreendeu 11 pontos, distribuídos ao longo do segmento fluvial do Córrego da Prata.

Os procedimentos envolvidos nas análises basearam-se na *American Public Health Association* (APHA, 2005) e na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2011). Analisou-se os seguintes parâmetros físico-químicos, de qualidade da água, *in situ*: temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), total de sólidos dissolvidos (SDT), potencial óxido-redução (ORP) e salinidade, através do equipamento portátil Sonda Multiparâmetros HANNA HI9828. Enquanto que, turbidez e cor aparente foram determinados no Laboratório de Geoquímica Ambiental LGA/UFVJM através dos equipamentos Turbidímetro HANNA HI 98703 e Medidor de Cor Aparente Microprocessador da ALFAKIT, respectivamente. Já para os parâmetros biológicos, coliformes totais, coliformes termotolerantes e *E. coli*, utilizou-se a técnica de tubos múltiplos, que permite a quantificação por “número mais provável” (NMP) de microrganismos, realizado no Laboratório de Microbiologia/UFVJM.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises identificou-se que devido às características específicas geradas pela evolução da SdEM, o bioma apresenta uma alta riqueza de espécies e endemismos e padrões de distribuição que sugerem eventos passados de especiação por vicariância ou isolamento. A vegetação é composta por diversas fitofisionomias que compõem o bioma do Cerrado e remanescentes de Mata Atlântica (Figura 1). As condições especiais do clima e do solo na SdEM favorecem ao desenvolvimento de uma flora típica, não encontrada em

nenhuma outra parte do Brasil, tendo a predominância de campos rupestres, interrompidos por manchas de cerrado e floresta de galeria e montanha.

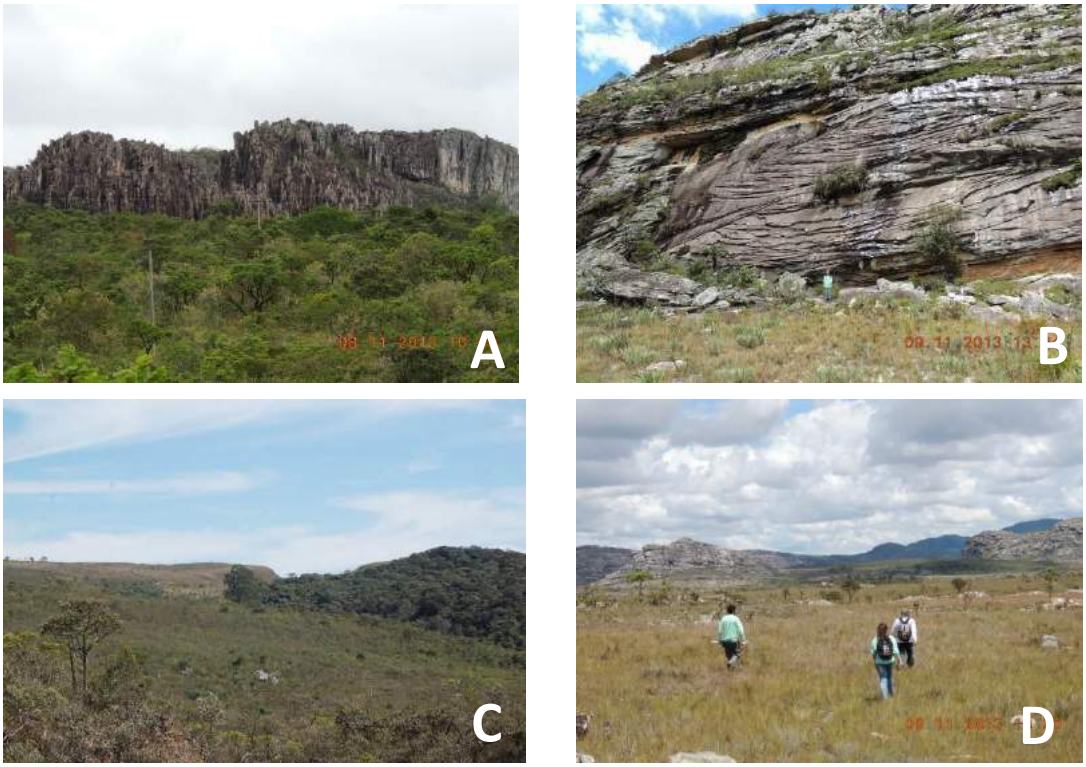


Figura 1. Características fisiográficas da área de estudo. (A) Vista frontal do maciço - Gruta do Salitre, apresentando dissolução química da rocha. (B) Maciço quartizítico apresentando estratificações cruzadas de grande porte. (C) Visada N-S, vegetação típica presente na área de estudo, em primeiro plano campo sujo, ao fundo enclave de mata semidecidual. (D) Visada N-S, vegetação típica de campos rupestres (altitude).

O clima é condicionado pelo gradiente orográfico, sendo classificado como Cwb (Mesotérmico), segundo classificação Köppen (1918). Apresenta duas estações bem marcadas, a estação chuvosa, que coincide com o verão e vai de novembro à janeiro, enquanto que, a estação seca coincide com o inverno e aproxima-se de junho à agosto. Devido ao fator da altitude, as temperaturas possuem média anual de 18ºC a 19ºC.

A litoestratigrafia da região abrange o supergrupo Espinhaço (Paleo-Mesoproterozóico), e seus litótipos, formação São João da Chapada e formação Sopa Brumadinho. Sendo uma unidade geológica, de natureza metassedimentar, composta, em sua maioria por quartzitos, filitos, metassiltitos e metaconglomerados. O quartizito, componente predominante em toda extensão do compartimento, torna a cobertura rígida, mas pela SdEM ser datada com 1, 7 bilhões a.a. esta cobertura encontra-se densamente fraturada e cisalhada.

As análises geoquímicas indicam uma preocupação quanto a qualidade dos cursos d'águas. Estes sofrem impacto negativo dos efluentes urbanos e domésticos. Constatou-se que, em alguns pontos de amostragem, os níveis dos parâmetros biológicos estão acima do permitido para enquadramentos do tipo classe 3 da Resolução CONAMA nº357/05. Sendo a

presença de bactérias *E. coli*, ao longo de todo o córrego da Prata, um desequilíbrio ambiental de maior risco à saúde pública. Em quanto que, os níveis de OD, por assumirem na estação seca, condição de anaerobiose afetam a sobrevivência da ictiofauna, tornando o curso fluvial impróprio para a sobrevivência de até os peixes mais exigentes de oxigênio. Em parte, esta condição está associada ao consumo do OD disponível no meio, durante o processo de degradação da matéria orgânica, via metabolismo das bactérias, oriundos de dejetos domésticos e sanitários.

4. **CONCLUSÃO**

A partir dos resultados obtidos no presente estudo foi possível diagnosticar o meio físico e ambiental da bacia hidrográfica e avaliar a condição ambiental na qual ela se encontra tendo como referência a legislação brasileira. Constatou-se que a área de estudo encontra-se com alta degradação de seus recursos hídricos e meio ambiente aquático. Além disso, a bacia hidrográfica sofre influência dos compartimentos geológica, geomorfológica exercem uma influência acentuada nas características dos corpos hídricos.

Em conjuntos, estes fatores interferem nas variáveis ambientais, no aumento da perda de solo por erosão, no aumento da concentração dos sólidos dissolvidos na água, no aumento do teor de elementos em suspensão, como a sílica e o ferro. Portanto, o estado em que se encontra a bacia hidrográfica é resultado das alterações no espaço e tempo provenientes das interações bióticas e abióticas. Para mitigar o impacto causado pela expansão urbano-rural de Diamantina /MG é necessário planejar esta expansão utilizando como unidade planejadora a bacia hidrográfica no qual a cidade está inserida.

REFERÊNCIAS

APHA. American Public Health Association (2005) – *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 21ª Edição, American Public Healt Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), New Yotk.

BENINI, N. S. (2014) – *Análise da qualidade geoquímica ambiental e biológica das águas superficiais do córrego da prata no município de Diamantina-MG*. Monografia de Graduação, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde, Diamantina.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2011) – *Guia Nacional de Coletas e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.* São Paulo.

COMIG, Companhia Mineradora de Minas Gerais (1997) – Mapa Geológico da Folha de Diamantina, Minas Gerais. *Projeto Espinhaço.* CD-ROM. Coordenadores e editores: Grossi-Sad, J. H.; Lobato, L. M.; Pedrosa-Soares, A. C.; Soares-Filho, B. S. Belo Horizonte.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005) – *Resolução nº 357, de 17 de março e 2005.* Diário Oficial da República Federativa do Brasil http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=16/05/2011&jornal=1&pagina=89&totalArquivos=132 [acedido em: 25 maio 2015].

Caracterização Mineralógica dos Rejeitos do Beneficiamento do Minério de Cobre da Mina do Sossego (Canaã dos Carajás/PA).

Natasha CORAL[1], Juliane NASCIMENTO[2], Elizabeth RODRIGUES[3], Jean Michel LAFON[1].

[1]Programa de Pós-Graduação em geologia e Geoquímica (PPGG - UFPA), [2]Instituto de Tecnologia (ITEC - UFPA), [3]Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN - UFPA).

RESUMO: Este trabalho teve como foco principal a caracterização mineralógica de rejeitos (bacia de Rejeitos) oriundos do processo de beneficiamento do minério de cobre, de precipitados da barreira geoquímica de calcário das pilhas de Misto e sedimentos localizados após a barreira, na área da Mina do Sossego (Canaã dos Carajás), a fim de que no futuro possam ser utilizados como materiais de partida na síntese de ecomateriais (vidros, cerâmicas, carvões ativos e argilas aniônicas). As amostras selecionadas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS). Os resultados indicam a presença nos sedimentos da barragem dos minerais: Quartzo (SiO_2), Albita ($NaAlSi_3O_8$), Clinocloro ($(Mg,Fe)_6(SiAl)_4O_{10}(OH)_8$), Biotita ($KFeMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) e Actinolita ($Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)$) enquanto que nos precipitados da barreira geoquímica detectou-se, principalmente, os elementos Cu e S na forma dos minerais: Posnjakita ($Cu_4(SO)_4(OH)_6H_2O$) e Brochantita ($Cu_4(SO)_4(OH)_6$). Esses resultados são promissores, visto que esses resíduos podem ser bons precursores de metais di e trivalentes na síntese dos ecomateriais (cerâmicas, argilas aniônicas e outros).

Palavras Chaves: Cobre, Rejeitos e Ecomateriais.

1- Introdução:

O Brasil é um dos principais países exportadores de minério de cobre. As reservas totais de minério de cobre do país, predominantemente formadas por minerais sulfetados, distribuem-se por nove estados. Entretanto, é no estado do Pará que se concentram mais de 85% dessas reservas e os maiores e os mais importantes depósitos econômicos de cobre do país, como a mina de cobre do Sossego (Província Mineral de Carajás) [1].

Os riscos de contaminação por metais são particularmente pronunciados, nessa área, onde minerais sulfetados sofrem processos de dissolução formando a Drenagem Ácida de Mina - DAM [2], processo no qual esses minerais entram em contato com o oxigênio atmosférico e a água da chuva gerando um efluente com elevada acidez e altas concentrações de metais como Al, Cu, Pb, Fe, Mn e Zn, e de ânions, SO_4^{2-} por exemplo [3].

O monitoramento químico das águas ácidas que efluem de áreas de mineração e dos metais por elas carreados começa, necessariamente, pela caracterização mineralógica

e química do material submetido à oxidação (minério, rejeitos, rochas encaixantes e outros). A identificação da proveniência dos metais e o monitoramento de sua dispersão nas águas, solos e sedimentos são parâmetros fundamentais para a quantificação dos níveis de concentração de metais e a avaliação dos processos de atenuação no ecossistema em área sob influência de mineração.

Este trabalho tem como objetivo a caracterização mineralógica de rejeitos da bacia de rejeitos e de precipitados verdes e sedimentos da barreira geoquímica de calcário da Pilha de Misto, visando uma reutilização sustentável dos rejeitos produzidos na mina do Sossego, como, por exemplo, na síntese de ecomateriais como hidrotalcitas (argila aniônica-HDL), zeólitas e outros.

2- Materiais e Métodos:

As amostras foram coletadas em 2 etapas, sendo um total de 6 amostras: 4 de rejeitos da bacia de rejeitos (2 próximas a área de descarte da usina e 2 em pontos afastados), 1 de precipitado da barreira geoquímica de calcário da Pilha de Misto e 1 de sedimento localizado após a barreira. A caracterização destes materiais foi realizada por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).

As análises de DRX (LCM-UFPA) foram realizadas em um difratômetro de pó X PERT-PRO-PW 3050 PAN analytical, nas seguintes condições: CoKa (λ=1,78897), monocromadores de níquel (Ni), 2θ de 5-70°, 2°/min, 8s e fenda 1/8, 40 mA e 40 kV. E as análises de MEV/EDS (LABMEV-UFPA) foram realizadas em um equipamento LEO-1430 nas seguintes condições: 90 µA, 10 kV e 15 mm e metalização Pt.

3- Resultados e Discussão:

Os difratogramas das 4 amostras de rejeito da bacia de rejeitos (Figura 1), apresentaram mineralogia muito semelhante entre si, tendo como fases principais minerais de quartzo, feldspatos e micas (Tabela 1).

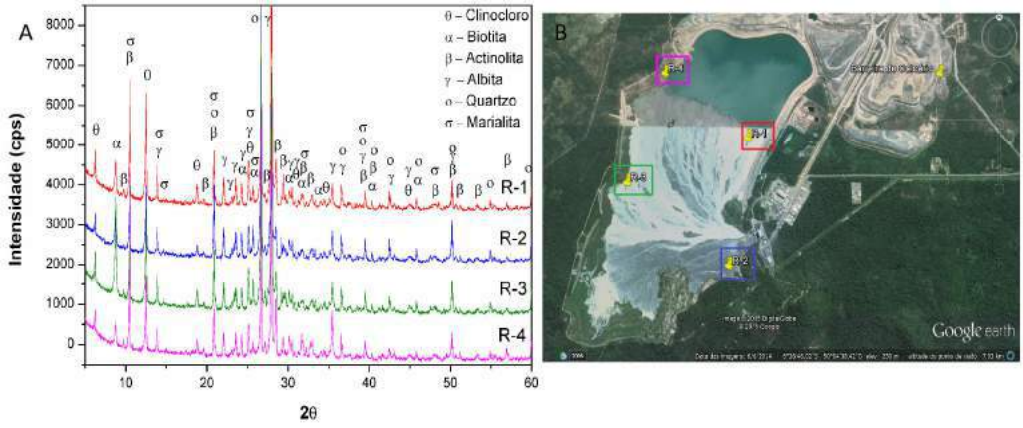


Figura 1: (A) Difratograma das amostras de rejeitos da bacia de rejeitos (B) Imagem de satélite da bacia de rejeitos da Mina do Sossego.

A mineralogia do rejeito refleti a paragênese mineral das rochas encaixantes das mineralizações, uma vez que esse rejeito advém do beneficiamento do minério de cobre (Calcopirita - $CuFeS_2$) das cavas Sossego e Sequeirinho (mina do Sossego).

Tabela 1: Fases mineralógicas presentes nas amostras de rejeitos da bacia de decantação.

ICDD[4]	Minerais	Fórmula	R-1 (%)	R-2 (%)	R-3 (%)	R-4 (%)
01-080-0521	Actinolita	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)$	20	17	19	20
01-083-1609	Albita	$Na(AlSi_3O_8)$	26	22	21	24
01-080-1107	Biotita	$KFeMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	15	15	15	14
01-079-1270	Clinocloro	$(Mg_{2.96}Fe_{1.55}Fe_{.136}Al_{1.275})(Si_{2.622}Al_{1.376}O_{10})(OH)_8$	23	29	28	25
01-085-1172	Marialita	$(Na_{0.752}K_{0.06}Ca_{0.144})4Si_{8.32}Al_{3.52}O_{24}Cl_{0.92}(CO_3)_{0.08}$	5	6	6	7
01-085-0797	Quartzo	SiO_2	11	11	11	10

As fases minerais identificadas no difratograma do precipitado verde da barreira de calcário (Figura 2a), são principalmente brochantita e posnjakita, além de calcita, gipsita e whitmoreite (Tabela 2). Após a barreira de calcário, a amostra de sedimento forneceu um difratograma (figura 2b) no qual foram identificados vários silicatos (quartzo, biotita, albita, etc.), gipsita e apenas uma fase subordinada de sulfato de cobre, (posnjakita).

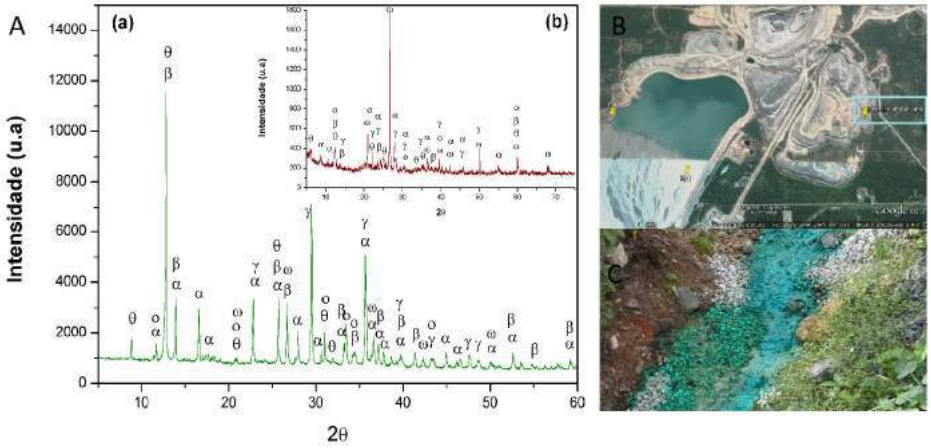


Figura 2: (A) Difratograma das amostras de (a) precipitado verde na barreira de calcário (α=Brochantita, β= Posnjakita, γ= Calcita, θ= Whitmorita, o= Gipsita, ω= Quartzo) e (b) sedimento depois da barreira de calcário calcário (α=Biotita, β= Posnjakita, γ= Albita, θ= Clinocloro, o= Gipsita, ω= Quartzo). (B) Imagem de satélite da bacia de rejeitos e da Barreira de Calcário da Mina do Sossego. (C) Imagem da Barreira de Calcário.

O objetivo principal da armadilha de calcário é a neutralização da drenagem ácida de mina (DAM - pH=5) da pilha de misto, atuando de forma eficaz na correção do pH (pH=7 após a barreira), um dos principais problemas da DAM. Entretanto, o processo parece também ter atuado eficientemente na retenção do cobre carregado pelas águas provenientes das pilhas de misto, uma vez que grande parte do cobre tem precipitado na forma de brochantita e posnjakita. A presença do mineral posnjakita ainda foi observada no sedimento localizado depois da barreira de calcário. Isto é provavelmente decorrente das limitações desta aplicação com o bloqueio dos poros entre as partículas de calcário e a simultânea passivação deste reagente pelos precipitados metálicos. Com isso, a DAM pode

fluir pela superfície do leito de calcário sem penetrá-lo impedindo a completa neutralização e precipitação dos metais por ela carreados [5,6,7].

Tabela 2: Fases mineralógicas presentes na amostra de precipitado verde da barreira de calcário.

ICDD[4]	Nome	Formula Química	Quantificação (%)
01-087-0454	Brochantita	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	44
01-083-1410	Posnjakita	$Cu_4(SO_4)(OH)_6(H_2O)$	12
01-072-1652	Calcita	$CaCO_3$	25
01-070-2076	Whitmoreite	$(Fe_{0.95}Mn_{0.27})Fe_2(PO_4)_2(OH)_2(H_2O)_4$	14
00-036-0432	Gipsita	$CaSO_4.2H_2O$	4
01-085-0795	Quartzo	SiO_2	1

As fases gipsita e calcita, também presentes no precipitado verde, são provenientes em grande parte do calcário da armadilha e de sua reação com a DAM ($H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$).

As análises de MEV/EDS nas amostras de rejeito permitiram visualizar, principalmente, a presença dos minerais albita, quartzo e clinocloro, ratificando assim a presença desses minerais já identificados nas análises de DRX.

4- Conclusões:

As técnicas analíticas utilizadas, neste trabalho, permitiram verificar que as amostras de rejeitos de cobre estudadas, da bacia de rejeitos da Mina do Sossego, e a amostra de sedimento após a barreira de calcário da pilha de misto apresentam composições química e mineralógica semelhantes entre si e ricas em metais como Ca, Na, Al, Fe, Mg e Si, e ânions como Cl^-, OH^-, SO_4^{2-} e CO_3^{2-}. A amostra de precipitado verde da barreira de calcário da pilha de misto é rica em Cu e ânions SO_4^{2-}. As caraterísticas químicas qualificam esses resíduos como material de partida para a síntese de adsorventes químicos e/ou catalisadores heterogêneos.

Este trabalho faz parte do projeto de pesquisa intitulado “Do minério ao sub-produto; um estudo de monitoramento ambiental e aproveitamento de resíduos e rejeitos” ICAAF Nº 033/2011 em parceria com a Vale/FAPESPA.

5- Agradecimentos:

Os autores agradecem à Vale, FAPESPA, CAPES e CNPQ pelo apoio para desenvolver este trabalho.

6- Referências Bibliográficas:

[1] GAROY – Gerência de Processo do Cobre. RJ, Vale, 2007. 69p.
[2] Kimball B.E., Mathur R., Dohnalkova A.C., Wall A.J., Runkel R.L., Brantley S.L. 2009. Geochim. Cosmochim. Acta. 73: 1247–1263.
[3] Bifano M.A. 1993. In: I Jornada de Iniciação Científica – CETEM, RJ, 1993.
[4] ICDD - International Centre for Diffraction Data.
[5] Caraballo M.A, Rötting T.S., Macías F., Nieto J.M, Ayora C. 2009. Appl. Geochem. 24: 2301–2311.
[6] Moraes N.C. 2010. Dissertação. Departamento de Engenharia de Minas, UFOP, MG, 206p.
[7] Trindade R.B.E. & Soares P.S.M. 2004. CETEM. RJ. ISSN 0103-7374.

Avaliação de variações paleohidrológicas associadas à distribuição de n-alcanos em turfeira na região sul brasileira

Paola HUNGERBUHLER[1], Sandro FROEHNER[1], Irani dos SANTOS[2], Juan SANEZ[3]

1. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná
paola.hungerbuhler@gmail.com; sandro.froehner@gmail.com
2. Departamento de Geografia, Universidade Federal do Paraná
irani69@ufpr.br
3. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental
Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná
sanez.juan@gmail.com

Resumo: As mudanças climáticas observadas ao longo das últimas décadas são percebidas principalmente através das variações hidrológicas, que provocam secas onde havia abundância de recursos hídricos e enchentes em locais de rara ocorrência de chuvas intensas. As regiões de turfeiras são consideradas ideais para avaliar registros de variações hidrológicas, devido a sua formação em ambiente de clima quente estar associada à topografia e ao regime hídrico local. Estas características preservam o material orgânico e tornam possível avaliar mudanças paleovegetais associadas a diferentes distribuições de compostos do tipo n-alcanos. Esta associação é possível porque o tipo de molécula produzida pelas plantas é dependente de fatores ambientais relacionados ao clima, como temperatura e umidade. Neste trabalho, foi avaliada a distribuição de n-alcanos em um testemunho de uma turfeira no município de Rio Negrinho – SC, região sul-brasileira. Resultados preliminares mostram variações bruscas na distribuição dos n-alcanos, os quais estão relacionadas à variações climáticas e hidrológicas da região. A razão entre os compostos (n-alcanos) C_{23}/C_{25} identificou variações inter-espécies de *Sphagnum,* indicando, assim, momentos de maior e menor volume de chuvas.

Palavras chave: variações hidrológicas, n-alcanos, estresse hídrico, turfeira.
Key words: climatic changes, n-alkanes, hydrological stress, peatbogs.

1. Introdução

As turfeiras são consideradas como importantes arquivos das mudanças ambientais, pois são sensíveis às variações do regime hidrológico local. A composição geoquímica reflete a formação da matéria orgânica e suas subsequentes transformações. Nas camadas superficiais, menos úmidas, as transformações seguem um regime aeróbio, enquanto nas camadas inferiores, com maior humidade seguem um regime anaeróbio. Desta forma, variações na temperatura do ar, assim como quantidade de água disponível são refletidas tanto na composição da matéria orgânica depositada, como nas transformações posteriores (McClymont et al., 2010). A formação de substâncias húmicas durante os processos de

degradação da matéria orgânica pode ser interpretada e associada com as variações hidrológicas. É sabido que o teor de carbono total e nitrogênio estão associados à disponibilidade de água. Em condições com escassez de água o material orgânico em decomposição permanece por mais tempo nas camadas superficiais, sendo o nitrogênio liberado preferencialmente (McClymont et al., 2008). Muitos estudos têm demonstrado que a distribuição de macrofósseis em turfeiras são dependentes da composição vegetal e da hidrologia daquele momento (Schellekens e Buurman, 2011). Todavia, biomarcadores químicos podem ser mais apropriados para a reconstrução paleovegetal e consequentemente associar com variações hidrológicas. Triterpenóides, ésteres de ácidos graxos e demais compostos atendem a tais requisitos para esta interpretação. Geralmente, a distribuição de n-alcanos em testemunhos tem sido quantitativamente relacionada com *Sphagum*, tipicamente encontrada em turfeiras, a qual, portanto, reflete mudanças na vegetação (Yamamoto et al., 2010). O n-alcano C_{29} é característico de *Sphagnum*. Assim, mudanças na vegetação das zonas iniciais são refletidas nas camadas mais profundas como consequência dos processos microbiológicos envolvidos, portanto estas variações podem ser usadas na interpretação de mudanças ou tendências do ciclo hidrológico.

Neste trabalho, foi avaliado a distribuição de n-alcanos e as respectivas razões entre carbono total e nitrogênio total (CT/NT) em um testemunho de turfeira. Variações na distribuição, na razão entre determinados n-alcanos, bem como predominância de determinados n-alcanos mostraram confiabilidade para montar cenários passados envolvendo variações abruptas no regime hidrológico.

2. Materiais e Métodos

A amostra de testemunho foi coletada em agosto de 2014 no interior do município de Rio Negrinho - SC. Este local foi escolhido por estar inserido nas bacias experimentais do Laboratório de Hidrogeomorfologia (LHG–UFPR), cujas pesquisas envolvendo monitoramento e modelagem demostram a importância da dinâmica atual das áreas saturadas nos mecanismos de geração de escoamento. Na região predomina o clima do tipo Cfb da classificação de Köppen. A temperatura média anual varia de 15,5ºC a 17,0ºC, e a precipitação pluviométrica total anual pode variar de 1.360 a 1.670 mm, com o total anual de dias de chuva entre 138 e 164 dias. A umidade média relativa do ar varia de 80 a 86%. O substrato da região é formado por rochas sedimentares pertencentes aos grupos Itararé e Guatá, do super Grupo Tubarão. Esta unidade litoestratigráfica compreende um pacote sedimentar formado por rochas originadas em ambiente glacial e periglacial, que se estendeu do Carbonífero Superior ao Permiano Médio (435 a 225 milhões de anos). Os solos predominantes na região de estudo são os Cambissolos com baixa fertilidade e

elevados teores de matéria orgânica, com horizonte B incipiente, definido pelo baixo gradiente textural, pela média e alta relação silte/argila ou pela presença de minerais primários de fácil decomposição (Santos et al., 2008).

A amostra foi coletada com auxílio de um tubo PVC (50 mm de diâmetro), sendo retirado um testemunho com 80 cm. No laboratório, o testemunho foi fracionado e as amostras foram congeladas e liofilizadas para posterior extração conforme procedimento descrito em Froehner et al. (2010). As amostras, após extração e *clean up*, foram analisadas por cromatografia gasosa (FID) (Froehner et al., 2010).

3. Resultados e Discussão

As regiões de turfeiras são consideradas ideais para avaliar registros de variações paleohidrológias, devido a sua composição biogeoquímica no perfil ser resultado em grande medida do regime de precipitação. Esta característica torna possível avaliar mudanças paleovegetais, na qual a presença de determinadas plantas resultam na deposição de diferentes distribuições de compostos do tipo n-alcanos, sendo o comprimento da cadeia diretamente associado à disponibilidade hídrica no momento de formação da vegetação. Esta associação é possível porque o tipo de molécula biosintetizada é dependente de fatores ambientais relacionados ao clima, como temperatura e umidade.

Resultados preliminares indicam uma distribuição irregular de n-alcanos ao longo do perfil coletado. Variações bruscas na composição dos n-alcanos podem estar associadas ao estresse hídrico, ou seja, aos períodos de chuva e seca em que a região foi submetida ao longo do tempo. Ainda que os resultados não foram tratados e analisados totalmente, o perfil mostra variações dos compostos C_{29} e C_{31} (Figura 1), porém não de uma forma contínua. É sabido que ambientes úmidos com predominância de plantas típicas, como musgos do gênero *Sphagnum*, tendem a apresentar abundância do n-alcano C_{29}, enquanto ambientes secos tem maior predominância de plantas vasculares, portanto mostram maior concentração de C_{31}. Já a razão C_{23}/C_{25} é utilizada para identificar variações interespécies de *Sphagnum,* enquanto a razão C_{23}/C_{31}, que representa a predominância das espécies de *Sphagnum* sobre as demais, indicando, assim, momentos em que a ocorrência de chuva foi maior.

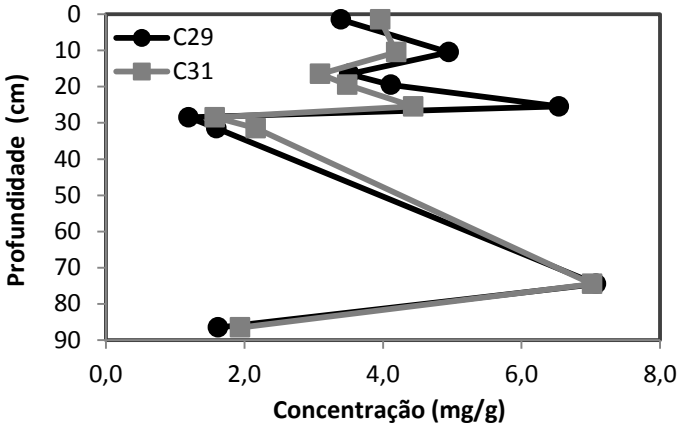


Figura 1: Concentração dos n-alcanos C29 e C31 ao longo do perfil de profundidade do testemunho de turfa coletado.

4. Referências Bibliográficas

Froehner, S., Souza, D. B., Scapulatempo, C. F., Machado, K. S., Bleninger, T. (2011) Distribution of n-alkanes in lacustrine sediments from subtropical lake in Brazil. Chemie der Erde – Geochemistry 71(2) 171-176.

McClymont, E. L., Pendall, E., Nichols, J. (2010) Stable isotopes and organic geochemistry in peat: Tools to investigate past hydrology, temperature and biogeochemistry. Pages News 18(1), 15-18.

McClymont, E. L., Mauquoy, D., Yeloft, D., Broekens, P., van Geel, B., Charman, D. J., Pancost, R. D., Chambers, F. M. (2008) The disappearence of Sphagnum imbricatum from Butterburn Flow, UK. The Halocene 18, 991-1002.

Schellekens, J., Buurman, P. (2011) n-Alkane distributions as palaeoclimatic proxies in ombrotrophic peat: The role of decomposition and dominant vegetation. Geoderma 164, 112-121.

Yamamoto, S., Kawamura, K., Seki, S., Meyers, P. A., Zheng, Y., Zhou, W. (2010) Paleoenvironmental significance of compound-specific d13C variations in n-alkanes in the Hongyuan peat sequence from southwest China over the last 13 ka. Organic Geochemistry, 41, 491-497.

Santos, I., Kobiyama, M., Braga, S. M., Marangon, F. H. S., Delarizza, R. A., Lopes, F. C. A., Souza, R. M., Grison, F., Chaffe, P. L. B. (2008) Monitoramento geobiohidrológico em microbacia experimental de segunda ordem, no município de Rio Negrinho-SC, Brasil. In: VII Simpósio Nacional de Geomomorfologia e II Encontro Sul-Americano de Geomorfologia, Belo Horizonte. Dinâmica e Diversidade de Paisagens. Belo Horizonte, UFMG, 2008. p. 1-10.

Paleolimnologia do Lago Iznik (Turquia) e implicações climáticas para a Região de Marmara desde o último glacial

Patricia ROESER[1], Sven O. FRANZ[1], Thomas LITT[1]

[1]*Rheinische Friedrich Wilhelms- Universität Bonn*, *Steinmann Institut für Geologie, Mineralogie und Palaeontologie*; Nussallee, 8; 53115; Bonn; Alemanha; patricia.roeser@uni-bonn.de

Resumo

A Região de Marmara é considerada chave para rotas de migração humana no passado, principalmente durante o Neolítico. Surge daí a importância de se entender as mudanças de estado do complexo clima regional. A síntese de resultados aqui apresentada baseia-se em estudos litológicos, geoquímicos, e mineralógicos de testemunhos sedimentares recuperados do Lago Iznik. Os sedimentos apresentam distintas variações litológicas, que por si já são correlacionáveis com distintas fases climáticas. As composições geoquímicas e mineralógicas obtidas em resolução decadal à secular permitem uma interpretação detalhada do funcionamento deste sistema lacustre desde aproximadamente 31 ka calBP até o Holoceno médio. A dinâmica do lago Iznik pode ser claramente correlacionada com eventos climáticos regionais e com o estabelecimento das primeiras ocupações humanas nesta bacia hidrográfica.

Palavras-chave: carbonatos, intemperismo, granulometria, dinâmica lacustre, *interstadials*, *stadials*

1.Introdução e Área de Estudo

A Região de Marmara se localiza entre quatro entidades geográficas distintas, a saber: a costa do Mar Negro; o Mar Egeu; a Península Balcânica e o elevado platô da Anatolia Central (French, 1967). A região hoje apresenta clima tipicamente Mediterrâneo, sendo que a queda de chuvas se concentra no inverno. A distribuição geográfica das chuvas na Turquia é fortemente influenciada por fatores locais, e.g. orografia, e as variações sazonais são principalmente influenciadas por ciclones de origem mediterrânea (Sariş et al., 2010). Os padrões de circulação atmosférica regional estão intimamente ligados ao Atlântico Norte (Kwiecien et al., 2009; Lamy et al., 2006).

O lago Iznik, inserido nesta região, possui águas alcalinas, área superficial de cerca 300 km^2, e durante o verão, carbonatos são precipitados na coluna d'água (Franz et al., 2006, Viehberg et al., 2012). O nível de água no lago é sensível às variações hidrológicas. Isto é observado para um ciclo anual. Também, a bacia apresenta terraços aéreos e submarinos que registram níveis passados de preenchimento de água (Ikeda et al., 1991; Oztürk, et al., 2009). Um aumento da precipitação de carbonatos foi correlacionado através de dados metereológicos a fases de menor humidade durante os últimos 80 anos (Franz et al., 2006).

Durante o Holoceno médio, aumentos da concentração de carbonatos, são associados à níveis de água mais baixos no lago (Ülgen, et al 2012).

Espera-se que a acumulação de carbonatos endógenos, e.g. aragonita, assim como outros marcadores geoquímicos e sedimentológicos permitam a reconstrução de climas passados para escalas de tempo mais longas, e.g. o último glacial e a transição do Pleistoceno ao Holoceno (Roeser et al., 2012).

A fim de diferenciar entre sinais específicos do lago e respostas à forçantes climáticas, é necessário um entendimento em detalhe sobre o sistema limnológico. Registros geoquímicos e mineralógicos foram documentados para um perfil sedimentar contínuo recuperado do centro do lago, em escala de tempo decadal a secular.

2.Métodos

A composição elementar dos sedimentos foi obtida utilizando fluorescência de raios X, aplicada diretamente aos testemunhos ainda úmidos (Itrax scanner). Uma quantificação dos elementos maiores e traço foi obtida através da fluorescência de raios X para amostras discretas. Um analisador *elemental* vario el cube foi utilizado para a determinação dos teores de carbono orgânico e inorgânico, e nitrogênio. A composição mineralógica dos sedimentos foi obtida por difração de raios X para a fração pó total e argila. A granulometria foi determinada por difração à laser. Os sedimentos foram datados principalmente através da determinação dos teores de radiocarbono. As composições de dados geoquímicos e mineralógicos foram tratadas com o uso de análises estatísticas apropriadas (Aitchison, 2003). Maiores detalhes sobre os métodos aplicados são descritos na literatura (Roeser, 2014).

3.Resultados e Discussão

Um novo modelo de idades mostra que o perfil sedimentar alcança até ~31.5 ka cal BP. O uso da análise de dados composicionais (*Compositional Data – CoDa*) permitiu a identificação de três grupos de elementos que reagem de maneira similar às condições hidrogeoquímcias. O uso da análise CoDa também permitiu a caracterização geoquímica das unidades lito-estratigráficas.

Análises granulométricas foram realizadas a fim de determinar o nível de energia do ambiente físico deposicional. O detalhamento das análises de granulometria permitiu estimar um parâmetro que mede variações relativas da concentração de sílica amorfa. A partir da análise granulométrica siliciclástica, a razão silte coarso/argila foi identificada como indicator sensível para inferir mudanças na profundidade da coluna d'água. Esta razão foi calibrada para o regime deposicional moderno.

A produção de carbonatos endógenos se mostrou um indicator sensível para variações climáticas. Mudanças na concentração de carbonatos estão associadas temporalmente com as mudanças inferidas para a profundidade da coluna d'água. As concentrações de aragonita estão associadas à temperatura regional, hidrologia da bacia e à dinâmica de mistura do lago. A dinâmica dos processos físicos de mistura lacustre se reflete (a) no comportamento de elementos móveis em diferentes condições de oxidação/anoxia, e (b) padrões geoquímicos para elementos ligados à carbonatos em lagos alcalinos, e (c) estabilidade de diversos minerais.

A partir de ~31 ka cal BP, até a deglaciação em ~18 ka cal BP, o lago Iznik é caracterizado por baixa produtividade e grande aporte terrígeno, em associação com baixa acumulação de carbonatos. Maior profundidade de epilímnio e menores estados de supersaturação podem ser inferidos em conjunto com uma maior profundidade geral da coluna d'água do lago. Durante o último glacial, i.e. de ~26 ka cal BP até ~18 ka cal BP, o lago Iznik passa por prolongados estágios de mistura incompleta da coluna d'água, sendo que o nível do lago provavelmente é mantido durante este período. Em adição, a estrutura cristalina dos carbonatos reflete instabilidade mineral. Durante o último máximo glacial (~22 ka cal BP) a acumulação de carbonatos no lago é praticamente ausente.

Durante a deglaciação, começando em ~18 ka calBP, se inferem variações dinâmicas e pronunciadas do nível do lago. Uma queda do nível de água é inferida em ~ 16.5 ka cal BP, e uma coluna d'água rasa é identificada para o período entre ~14 e ~9 ka cal BP. Em geral, o Estágio isotópico marinho 1 (MIS 1) é marcado por um aumento nas concentrações de aragonita, e intemperismo químico elevado. O aporte orgânico terrígeno aumenta gradualmente, e é acompanhado pelas condições tróficas do lago.

A estratigrafia de eventos climáticos do lago Iznik pode ser claramente correlacionada com o registro geológico regional. A acumulação de carbonatos endógenos ocorre em fase com a variabilidade climática do Hemisfério Norte, por exemplo é possivel diferenciar entre os *interstadials* quentes e os *stadials* frios. Em sincronia com os *interstadials* Dansgaard-Oeshger, os sedimentos do lago Iznik acumulam mais aragonita. Em sincronia com os *stadials* Heinrich, os sedimentos do lago Iznik passam por uma curta fase de preservação de calcita magnesiana, após a qual em geral teores mais elevados de calcita prevalecem. Em geral as fases frias estão associadas à maior aporte de calcita detrítica, da mesma maneira durante o evento Younger Dryas (~12 ka cal BP).

O início do Holoceno (de ~12 até ~9 ka cal BP) é caracterizado por pronunciada estratificação da coluna d'água durante o verão e elevada supersaturação do epilímnio, acompanhados por uma coluna d'água rasa. O Holoceno médio é geralmente mais úmido, como indicado por um aumento do intemperismo químico e por dois aumentos marcantes do

nível do lago. O primeiro destes aumentos ocorreu em ~9.3 ka cal BP, e está relacionado à reconexão da via aquática entre os mares Negro e Mediterrâneo. Este evento geológico foi seguido pelo estabelecimento das primeiras comunidades na bacia do lago Iznik.

4.Conclusões

Este estudo estabelece o conhecimento atual sobre a evolução geoquímica do lago Iznik desde o último glacial. Além disso, este trabalho é uma contribuição para o entendimento da evolução paleoclimática na região de Marmara em escala temporal milenar, sendo possível associar mudanças na composição sedimentar às principais oscilações climáticas nesta escala temporal, esperadas para o Hemisfério Norte.

5.Referências

Aitchison, John. 2003. The Statistical Analysis of Compositional Data. 2nd ed: The Blackburn Press.

Franz, S. O., L. Schwark, C. Bruchmann, B. Scharf, R. Klingel, J. D. Van Alstine, N. Cagatay, and U. B. Ulgen. 2006. Results from a multi-disciplinary sedimentary pilot study of tectonic Lake Iznik (NW Turkey) - geochemistry and paleolimnology of the recent past. Journal of Paleolimnology 35 (4):715-736.

French, D. H. 1967. Prehistoric Sites in Northwest Anatolia: I. The İznik Area. Anatolian Studies 17 (ArticleType: research-article / Full publication date: 1967 / Copyright © 1967 British Institute at Ankara):49-100.

Kwiecien, O., H. W. Arz, F. Lamy, B. Plessen, A. Bahr, and G. H. Haug. 2009. North Atlantic control on precipitation pattern in the eastern Mediterranean/Black Sea region during the last glacial. Quaternary Research 71 (3):375-384.

Ikeda, Yasutaka, Erdal Herece, Toshihiko Sugai, and Ahmet Mete Isikara. 1991. Postglacial Crustal Deformation Associated with Slip on the Western Part of the North Anatolian Fault Zone in the Iznik Lake Basin, Turkey. Bulletin of the Department of Geopgraphy - University of Tokyo 23 (December):13-23.

Lamy, F., H. W. Arz, G. C. Bond, A. Bahr, and J. Patzold. 2006. Multicentennial-scale hydrological changes in the Black Sea and northern Red Sea during the Holocene and the Arctic/North Atlantic oscillation. Paleoceanography 21.

Öztürk, Kurultay, Cenk Yaltirak, and Bedri Alpar. 2009. The relationship between the tectonic setting of the Lake İznik Basin and the Middle Strand of the North Anatolian Fault. Turkish Journal of Earth Sciences 18:209-224.

Roeser, Patricia Angelika, Sven Oliver Franz, Thomas Litt, Umut Barış Ülgen, Alexandra Hilgers, Sabine Wulf, Volker Wennrich, Sena Akçer Ön, Finn A. Viehberg, M. Namık Çağatay, and Martin Melles. 2012. Lithostratigraphic and geochronological framework for the paleoenvironmental reconstruction of the last ~36 ka cal BP from a sediment record from Lake Iznik (NW Turkey). Quaternary International 274 (0):73-87.

Sariş, Faize, David M. Hannah, and Warren J. Eastwood. 2010. Spatial variability of precipitation regimes over Turkey. Hydrological Sciences Journal-Journal Des Sciences Hydrologiques 55 (2):234-249.

Ülgen, Umut Barış, Sven Oliver Franz, Demet Biltekin, M. Namık Çagatay, Patricia Angelika Roeser, Lisa Doner, and Jean Thein. 2012. Climatic and environmental evolution of Lake Iznik (NW Turkey) over the last ~4700 years. Quaternary International 274 (0):88-101.

Viehberg, Finn A., Umut Baris Ülgen, Emre Damcı, Sven Oliver Franz, Sena Akçer Ön, Patricia Angelika Roeser, M. Namık Çağatay, Thomas Litt, and Martin Melles. 2012. Seasonal hydrochemical changes and spatial sedimentological variations in Lake Iznik (NW Turkey). Quaternary International 274 (0):102-111.

Relações entre radionuclídeos e variáveis sedimentológicas na Margem Continental do Atlântico Sul

Paulo A. L. FERREIRA[1], Rubens C. L. FIGUEIRA[1]

[1] Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo (IO-USP) (Endereço: Praça do Oceanográfico, 191, sala 161A, Butantã, 05508 120, São Paulo, SP, Brasil) (Endereços eletrônicos: paulo.alves.ferreira@usp.br, rfigueira@usp.br)

Resumo

Há uma lacuna no conhecimento sobre radioatividade marinha nos sedimentos da Margem Continental do Atlântico Sul. As atividades de ^{137}Cs e ^{40}K e variáveis sedimentológicas foram determinadas em amostras de sedimento superficial. Verificou-se que ^{40}K é um bom indicador da granulometria dos sedimentos, enquanto que ^{137}Cs possui uma boa correlação com sua composição química. Além disso, identificou-se, pelos dados radiométricos, a entrada de material alóctone no compartimento brasileiro da margem continental ao sul da Ilha de São Sebastião, proveniente este do Estuário do Rio da Prata, fenômeno previamente reportado na literatura.

Palavras-chave: ^{137}Cs, ^{40}K, granulometria, São Sebastião.

Abstract

There is a lack of information regarding marine radioactivity in sediments of the Continental Margin of the South Atlantic. ^{137}Cs and ^{40}K radioactivity and sedimentological variables were determined in superficial sediment samples. It was demonstrated that ^{40}K is a good indicator for sediment granulometry, whilst ^{137}Cs presents a good correlation with its chemical composition. Moreover, it was identified through the radiometric data the occurrence of input of allochtonous matter to the Brazilian southernmost compartment from the Rio de La Plata estuary, as previously reported in the literature.

Keywords: ^{137}Cs, ^{40}K, grain size, São Sebastião.

1. Introdução

Por terem essencialmente o mesmo comportamento ambiental que suas formas estáveis, radionuclídeos (átomos instáveis emissores de radiação) também podem ser encontrados nas diversas matrizes da Terra. Com o descobrimento da existência da radioatividade e com o desenvolvimento de suas técnicas de medição, surgiu a possibilidade de uso de radionuclídeos como traçadores de processos ambientais.

Processos relacionados ao balanço sedimentar marinho foram observados usando-os como traçadores em diversas localidades no mundo (Heldal et al., 2002; Ligero et al.,

2001; Park et al., 2004). No Brasil, há uma lacuna no conhecimento relativo à radioatividade marinha e como se relacionam com variáveis sedimentológicas.

Assim sendo, este estudo realizou a construção de um modelo de distribuição de ^{137}Cs e ^{40}K nos sedimentos da Margem Continental do Atlântico Sul e analisou as relações entre os níveis de radioatividade, variáveis sedimentológicas e padrões geográficos de distribuição dos sedimentos.

2. Materiais e métodos

As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas com um box-corer entre 1997 e 2010. As atividades de ^{137}Cs e ^{40}K foram determinadas através de espectrometria gama de alta resolução (espectrômetro HPGe ORTEC, modelo GMX50P) conforme Ferreira (2011). Esta metodologia apresenta exatidão e alta precisão altas, com desvios inferiores a 5%. A análise granulométrica foi feita através do método de peneiramento e pipetagem (Suguio, 1973) e utilizada em termos de diâmetro médio dos grãos conforme Folk e Ward (1957). Os teores de carbono orgânico (C_{org}) e nitrogênio total (N_{tot}) sedimentar foram determinados por espectrometria de massa (IRMS, modelo CN).

3. Resultados e discussão

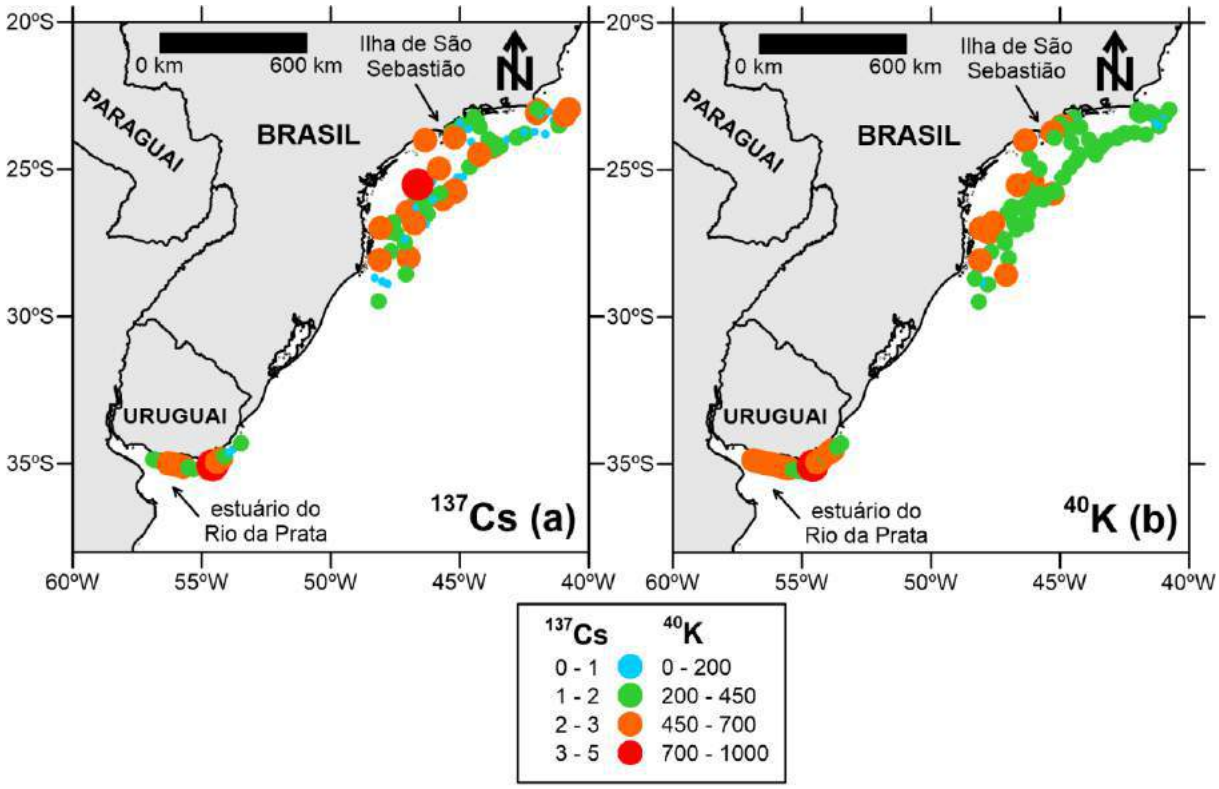


Figura 1. Modelo de distribuição espacial de ^{137}Cs e ^{40}K (em Bq kg^{-1}) na Margem Continental do Atlântico Sul.

A Figura 1 apresenta o modelo de distribuição de ^{137}Cs e ^{40}K. De forma geral, pode-se observar que as áreas de maior atividade de ^{40}K correspondem às mesmas de ^{137}Cs, e isso é corroborado por uma elevada e estatisticamente significativa correlação linear entre suas atividades (Tabela 1). A Tabela 1 mostrou que as variáveis apresentaram relações esperadas, já que sedimentos mais finos (dominantes na região) têm grãos com maior área de superfície de contato e de adsorção de radionuclídeos que sedimentos mais arenosos.

As atividades de ^{137}Cs e ^{40}K também foram maiores em sedimentos com maiores conteúdos de matéria orgânica (C_{org}), devido à grande afinidade entre matéria orgânica e radioisótopos. Em suma, pode-se verificar que há grande correlação entre a atividade de ^{40}K e o diâmetro médio (medida granulométrica), enquanto que a atividade de ^{137}Cs teve uma boa relação com medidas da composição química do sedimento.

Tabela 1. Análise de correlação de Pearson (r) (α = 5%) entre as atividades de ^{137}Cs e ^{40}K e as variáveis sedimentológicas.

	^{137}Cs	^{40}K	Diâmetro médio	Teor de C_{org}	Teor de N_{tot}
^{137}Cs	-	0,56 (p < 0,05)	0,56 (p < 0,05)	0,66 (p < 0,05)	0,69 (p < 0,05)
^{40}K	0,56 (p < 0,05)	-	0,77 (p < 0,05)	0,48 (p < 0,05)	0,49 (p < 0,05)

Através de uma análise de variância (ANOVA) (α = 5%) com teste de Tukey *a posteriori* (Tabela 2), observou-se que as médias das atividades dos nuclídeos são estatisticamente distintas entre as áreas ao norte e ao sul da Ilha de São Sebastião (ISS) (p < 0,05), e que são similares à região de influência direta do estuário do Rio da Prata (RP). Isso mostra que estes elementos sofrem uma diferenciação geográfica dentro da Margem Continental do Atlântico Sul, também reportada por Mahiques et al. (1999), que evidencia indícios de uma intrusão sazonal de uma pluma de baixa salinidade e grandes volumes de material terrígeno proveniente do Estuário do Prata na Margem Continental Sudeste do Brasil.

Tabela 2. Teste de Tukey (α = 5%) para os níveis médios de ^{137}Cs e ^{40}K (média ± IC) dos sedimentos dos compartimentos da Margem Continental do Atlântico Sul. Grupos de amostra que não tem letra de agrupamento em comum diferem estatisticamente.

Compartimento	^{137}Cs (Bq kg^{-1})	^{40}K (Bq kg^{-1})	Grupo do teste de Tukey	
			A	B
Margem ao norte da ISS	1,20 ± 0,57	287,88 ± 24,41	X	
Margem ao sul da ISS	1,81 ± 0,63	379,45 ± 28,74		X
Margem ao largo do RP	1,88 ± 1,02	516,14 ± 26,20		X

Como os níveis de ^{137}Cs da região do estuário do Rio da Prata (Figura 1) são estatisticamente similares (p < 0,05) aos encontrados na região ao sul da ISS, e não há

outra fonte de radionuclídeos artificiais para a região fora o *fallout* atmosférico pretérito, este é um indicador deste fenômeno de importação de material terrígeno para a margem continental sudeste brasileira oriundo de águas argentinas/uruguaias.

4. Conclusões

O modelo de distribuição das atividades de ^{137}Cs e ^{40}K na Margem Continental do Atlântico Sul foi avaliado quanto às suas relações com variáveis sedimentológicas. Pode-se verificar que há grande correlação entre a atividade de ^{40}K e as medidas granulométricas, e entre a atividade de ^{137}Cs teve com medidas da composição química do sedimento. Percebeu-se que há uma diferenciação geográfica entre as regiões ao norte e ao sul da Ilha de São Sebastião causada por padrões sedimentares diferenciados. Um ponto a ser destacado é a identificação de entrada de materiais alóctones provenientes de águas do estuário do Rio da Prata para a parte brasileira da área estudada, comprovada pela análise das médias dos níveis de ^{137}Cs dentro da área estudada. Isso ressalta a resposta de radioisótopos aos processos sedimentares da região.

Referências

FERREIRA, P. A. L. 2011. *Modelo de distribuição de K-40 e Cs-137 nos sedimentos da Margem Continental Sudeste do Brasil como ferramenta em estudos sedimentológicos*. Monografia de bacharelado. Universidade de São Paulo. 100 p.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. 1957. Brazos river bar: a study of significance of grain size parameters. *J. Sediment. Petrol.*, 27: 3-26.

HELDAL, H. E.; VARSKOG, P.; FØYN, L.. 2002. Distribution of selected anthropogenic radionuclides (^{137}Cs, ^{238}Pu, ^{239,240}Pu and ^{241}Am) in marine sediments with emphasis on the Spitsbergen–Bear Island area. *Sci. Total Environ.*, 293: 233-245.

LIGERO, R. A., RAMOS-LERATE, I., BARRERA, M., CASAS-RUIZ, M. 2001. Relationships between sea-bed radionuclide activities and some sedimentological variables. *J. Environ. Radioac.*, 57: 7-19.

MAHIQUES, M. M.; MISHIMA, Y.; RODRIGUES, M. 1999. Characteristics of the organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian Margin. *Cont. Shelf Res.*, 19: 775-798.

PARK, G.; LIN, X. L.; KIM, W.; KANG, H. D.; LEE, H. L.; KIM, Y.; DOH, S. H.; KIM, D. S.; YUN, S. G.; KIM; C. K. 2004. Properties of ^{137}Cs in marine sediments off Yangnam, Korea. *J. Environ. Radioac.*, 77: 285-299.

SUGUIO, K. 1973. *Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Edgard Blücher/EDUSP. 317 p.

Disposição terrestre de sedimentos dragados de sistemas estuarinos do Estado do RJ: uma abordagem ecotoxicológica com base em bioensaios com minhocas

Ricardo G. CESAR[1], Bianca R. CARNEIRO[2], Ana Paula C. RODRIGUES[3], Christiane MONTE[3], Wilson MACHADO[3], Zuleica CASTILHOS[2,3], Simone DEALTRY[4], Tácio M. de CAMPOS[4]

1 – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Departamento de Geografia. Laboratório de Ecologia e Ecotoxicologia de Solos. Email: ricardogc.geo@gmail.com. 2 – Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI. Coordenação de Processos Minerais. 3 – Universidade Federal Fluminense, UFF. Departamento de Geoquímica. 4 – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio. Departamento de Engenharia Civil.

Resumo: O presente trabalho trata da avaliação da toxicidade de sedimentos dragados da foz do Saco de Engenho (Baía de Sepetiba, RJ), Canal de São Francisco (Baía de Sepetiba, RJ) e Rio Meriti (Baía de Guanabara, RJ), em cenários de disposição terrestre. Para tanto, bioensaios agudos (14 dias) com *Eisenia andrei* foram realizados segundo protocolo padrão (ISO). As doses de sedimento aplicadas aos solos artificiais variaram entre 0% (solo puro) e 30%. A dose de sedimento capaz de causar a morte de 50% dos animais (CL50) foi estimada através da análise de PriProbit. Os resultados revelaram os mais altos níveis de mortalidade para os sedimentos do Saco do Engenho (CL50 = 16,26%), seguido do Rio Meriti (17,46%). O sedimento do Canal do Francisco não causou morte significativa aos animais. Estas constatações estão possivelmente associadas às mais elevadas concentrações de metais pesados e baixos teores de matéria orgânica no Saco de Engenho. No caso do Rio Meriti, altas concentrações de matéria orgânica (oriunda de esgoto doméstico não tratado) possivelmente atenuaram a toxicidade de metais. No caso do Canal de São Francisco, as concentrações de metais são baixas em relação às outras áreas estudadas. A avaliação da biomassa indicou, para o Saco do Engenho, a existência de uma correlação positiva entre o aumento de dose de sedimento no solo e o emagrecimento progressivo dos organismos. No caso do Rio Meriti, os organismos incrementaram sua biomassa em baixas dosagens de aplicação de sedimento no solo, mas reduziram para doses letais. No caso do Canal de São Francisco, os organismos incrementaram progressivamente sua biomassa com aumento de dose de sedimento no solo, sugerindo ausência de stress ambiental.

Palavras-chave: *Eisenia andrei*, biodisponibilidade, dragagem, solo, bioensaios.

Abstract: Ecotoxicity levels associated with terrestrial disposal of dredged sediments (DS) from the Guanabara bay (mouth of the Rio Meriti) and Sepetiba Bay (mounths of the Saco do Engenho and Sao Francisco river) were studied through acute bioasays with *Eisenia andrei*. Mixtures of DS with artificial soil were investigated. The doses of DS applied to the soils varied between 0 and 30%. The dose of DS that was able to cause the mortality of 50% of the organisms (LC50) were estimated by PriProbit analysis. The highest toxicity level was detected for the Saco do Engenho (LC50 = 16,26%), followed by Meriti River (16,26%). The DS from Sao Francisco River did not cause significant mortality on the organisms. These results are possibly associated with high concentrations of metals and low contents of organic matter in the Saco do Engenho. In the Meriti River, high contents of organic matter might have reduced metal toxicity, while the contributions of domestic and metallic wastes are low in the Sao Francisco if compared to the other studied areas. In the Saco Engenho, the organisms reduced progressively their biomass with the increase of DS amount in the soil. In the Meriti River, the organisms increased their biomass when exposed to low doses of DS, but they reduced their biomass

for lethal doses. In the Sao Francisco River, the organisms increase progressively their biomass, suggesting the absence of toxicity.

Key-words: *Eisenia andrei*, bioavailability, ferralsol, chernosol, bioassays.

1. Introdução

A expansão urbano-industrial tem produzido crescentes cargas de resíduos não tratados, os quais durante décadas foram lançados em corpos hídricos da região costeira do Rio de Janeiro. No caso do Estado do RJ, é urgente a necessidade de dragagem: (i) de rios e canais da região da baixada fluminense; (ii) de áreas portuárias e seus acessos; (iii) e de áreas assoreadas da baía de Guanabara e Sepetiba para facilitar a circulação/renovação das águas (p.ex., Canal do Cunha). Essa urgência se verifica também em outras áreas do RJ (Ex. Lagoa Rodrigo de Freitas, Lagunas da Barra e Jacarepaguá) e do litoral brasileiro.

A periculosidade e, portanto, os cuidados de disposição exigidos pela Resolução CONAMA N^{o} 344/2004, que normatiza essa questão (usando padrões do hemisfério norte), tornam os custos de dragagens (via de regra na ordem de milhões de m^3) extremamente elevados. Além disso, o referido documento não reflete a influência das propriedades de solos tropicais sobre a mobilidade, especiação, biodisponibilidade e ecotoxicidade de contaminantes em ecossistemas terrestres, tornando extremamente importante a execução de estudos relacionados a este tema. Neste sentido, abordagens ecotoxicológicas são promissoras visto que estão usualmente focadas no estabelecimento de relações entre a qualidade dos recursos naturais e doses potencialmente tóxicas à biota. No caso dos solos, as minhocas têm sido amplamente utilizadas em bioensaios, devido à sua relevância ecológica, fácil cultivo em laboratório e relativa sensibilidade à presença de agentes tóxicos.

O presente trabalho trata da avaliação ecotoxicológica de um sedimento dragado quando misturado a dois tipos de solos tropicais (latossolo e chernossolo), utilizando bioensaios agudos e de fuga com minhocas da espécie *Eisenia andrei*.

2. Materiais e Métodos

Amostras de sedimentos dragados foram recolhidas junto à foz Saco de Engenho (Baía de Sepetiba, RJ), do Canal de São Francisco (Baía de Sepetiba) e do Rio Meriti (Baía de Guanabara). As Amostras foram secas à temperatura ambiente, homogeneizadas e moídas em moinho de barra. A toxicidade dos sedimentos foi estudada em solos artificiais, compostos de 70% de areia, 20% de caulim e 10% do pó da fibra de casca de coco. O bioensaio agudo (14 dias) com *Eisenia andrei* foi realizado de acordo com ASTM (2004) e ISO (2008), sendo avaliadas a mortalidade e variações da biomassa dos organismos sobreviventes. As doses de DS aplicadas aos solos artificiais variaram de 0 a 30%.

3. Resultados e Discussão

Os dados referentes ao Saco do Engenho (Baía de Sepetiba) (Tabela 1) denotam um aumento do pH com o incremento da dose de sedimento do solo, fato possivelmente associado à presença de minerais carbonáticos típicos de sedimentos estuarinos. Observou-se também uma redução da capacidade de retenção de água com o aumento de dose de aplicação de sedimento. Tal fato pode ser explicado pelo baixo teor de matéria orgânica deste sedimento (1,8%). Os bioensaios revelaram uma redução significativa da

sobrevivência (de mais de 20%) a partir da dose de 14%, com CL50 estimada em 16,26% (intervalo de 95% de confiança = 15,72-16,78%). Na dose de 18%, com redução de mais de 80% da sobrevivência, observou-se a ocorrência de indivíduos com a epiderme deformada, indicando a ocorrência de efeitos deletérios ao tecido epitelial. Na dose de 21% e 24%, onde todos os organismos morreram após 14 dias de exposição, foi possível observar que os organismos se aglomeraram dentro do solo, próximo às paredes do recipiente-teste, em menos de 24 horas após o início do ensaio. Trata-se de um efeito comportamental dos organismos frente à presença de agentes tóxicos no solo, em que os animais tentam evitar ao máximo o contato da sua epiderme com o solo. Ainda, é possível observar que os organismos emagreceram progressivamente com o incremento de dose de sedimento no solo, sugerindo que os animais sobreviventes estavam submetidos a stress ambiental.

Os dados referentes ao sedimento dragado da foz do Rio Meriti (Baía de Guanabara, RJ) (Tabela 1) indicaram o diminuição do pH com o incremento de sedimento no solo. Esta observação pode ser explicada pelos altos teores de matéria orgânica do sedimento (5%, oriunda sobretudo do esgoto doméstico), bem como pelo caráter redutor do material. Observou-se também um incremento da capacidade de retenção de água com o incremento de dose de sedimento – fato que pode ser explicado pelo elevado teor de matéria orgânica do material. Os bioensaios revelaram uma redução significativa (de mais de 90%) da sobrevivência a partir da dose de 18%, com CL50 estimada em 17,46% (intervalo de 95% de confiança = 16,71-17,68%), indicando níveis menores de toxicidade se comparados aos observados no Saco de Engenho (Baía de Sepetiba, RJ). Ainda, constatou-se um incremento progressivo da biomassa corporal dos animais até a dose de 12%, seguido de um decréscimo nas doses letais. Neste caso, os mais elevados teores de matéria orgânica (5%) no sedimento podem explicar o incremento da biomassa corporal dos animais, indicando que os animais reconheceram a matéria orgânica do esgoto doméstico como fonte potencial de alimento.

Os resultados referentes ao sedimento dragado da foz do Canal de São Francisco (Baía de Sepetiba, RJ) (Tabela 1) demonstraram um incremento dos valores de pH com o aumento da dose de sedimento no solo – fato que pode ser explicado pela abundancia de minerais de carbonato no sedimento, a exemplo do observado com o Saco do Engenho, também na Baía de Sepetiba, RJ). Observou-se uma leve tendência de diminuição da capacidade de retenção de água do solo com o incremento de dose de sedimento, mas que não é estaticamente significativa ($r2 < 0,05$; $p > 0,05$). Neste sentido, vale ressaltar que as contribuições de esgoto doméstico para o Canal de São Francisco é maior se comparada ao Saco de Engenho e menor se comparada ao Rio Meriti. Os bioensaios indicaram a ausência de efeitos letais significativos para todas as dosagens de sedimento aplicadas ao solo, sugerindo baixa toxicidade aguda para os oligoquetas. Ainda, os oligoquetas aumentaram substancialmente sua biomassa corporal com o incremento de dose de sedimento. Neste sentido, de fato, dentre os três sedimentos estudados, o Canal de São Francisco foi o de menor toxicidade. O incremento da biomassa corporal pode estar simultaneamente atrelado à presença de matéria orgânica oriunda de esgoto doméstico e/ou à presença de contaminantes que podem funcionar como disruptores endócrinos.

Estes resultados estão possivelmente associados às altas concentrações de metais pesados no Saco de Engenho (herança da antiga indústria Ingá), e metais e contaminantes orgânicos no Rio Meriti. No caso do Rio Meriti, altas concentrações de matéria orgânica (oriunda de esgoto doméstico não tratado) possivelmente atenuaram a toxicidade dos contaminantes, visto que a matéria orgânica é capaz de sequestrar cátions metálicos do

ambiente. Por outro lado, as concentrações de matéria orgânica no Saco de Engenho são baixa, o que torna os contaminantes mais biodisponíveis. No caso do Canal de São Francisco, a contribuição de efluentes domésticos e a concentração de metais é baixa em relação às outras áreas estudadas. Neste momento, as concentrações totais e parciais de metais pesados estão sendo quantificadas para esses materiais, de modo a complementar a avaliação ecotoxicológica.

Tabela 1. Valores de pH, capacidade máxima de retenção de água (CRA, em %) das mistura solo-sedimento e níveis de sobrevivência (SB) e de biomassa corporal de oligoquetas (BIOM, em %) após 14 dias de exposição.

Doses	**Saco do Engenho**				**Canal de São Francisco**				**Rio Meriti**			
	pH	**CRA**	**SB**	**BIOM**	**pH**	**CRA**	**SB**	**BIOM**	**pH**	**CRA**	**SB**	**BIOM**
0	5,74	84,17	100	85,77	5,64	75,72	100	82,64	5,85	74,83	100	88,79
6	5,88	82,40	100	81,20	5,67	79,25	100	92,84	5,13	83,26	100	95,84
12	6,37	78,83	97,5	81,47	5,80	74,52	97,5	92,46	4,87	85,14	100	94,24
18	6,73	79,39	17,5	74,56	6,00	76,00	97,5	95,71	4,93	88,97	22	88,58
24	6,46	76,09	0	-	6,04	73,47	97,5	96,89	92,08	92,08	-	-
30	7,01	73,88	0	-	6,11	72,95	90,0	94,83	91,14	91,14	-	-

3. Conclusões

A maior toxicidade foi observada para a foz do Saco de Engenho, seguido da foz do Rio Meriti (Baía de Guanabara, RJ) e da foz do canal de São Francisco. Os resultados evidenciam a variedade espacial da toxicidade dos sedimentos dragados de estuários do Estado do RJ, cujo comportamento de contaminantes também varia conforme as propriedades do substrato pedológico. Neste sentido, vale destacar que a legislação brasileira para disposição terrestre de sedimentos dragados está baseada em padrões para o hemisférico norte. Desta forma, ressalta-se a necessidade de execução de bioensaios com sedimentos de origens diversas (p. ex., sedimentos portuários, ou contaminados por esgoto doméstico ou atividades industriais) e diferentes classes de solos tropicais. A geração de tais dados permitirá a geração de valores orientadores de qualidade ambiental capazes de refletir as características dos solos e ecossistemas tropicais brasileiros, abarcando as variações espaciais da geologia, pedologia, climatologia, hidrologia, geomorfologia e informações relacionadas ao bioma.

4. Referências

ASTM - American Society for Testing and Materials. 2004. Standard Guide for Conducting Laboratory Soil Toxicity or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm *Eisenia fetida* and the Enchytraeid Potworm *Enchytraeus albidus*.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2004. Resolução 344. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>. Acesso em Dezembro 2012.

Remediação de resíduos de mineração de carvão: avaliação ecotoxicológica com base em bioensaios com minhocas

Ricardo G. CESAR[1], Bianca R. CARNEIRO[2], Zuleica CASTILHOS[2,3], Claudio Schneider[3], Tácio M. de CAMPOS[4]

1 – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Departamento de Geografia. Laboratório de Ecologia e Ecotoxicologia de Solos. Email: ricardogc.geo@gmail.com. 2 – Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI. Coordenação de Processos Minerais. 3 – Universidade Federal Fluminense, UFF. Departamento de Geoquímica. 4 – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio. Departamento de Engenharia Civil.

Resumo: O presente trabalho trata da eficiência ecotoxicológica associada a técnicas de remediação de resíduos de mineração de carvão. Para tanto, bioensaios agudos (14 dias) com minhocas (*Eisenia andrei*) foram realizados em misturas de diferentes proporções de solo:resíduo, visando determinar uma dose de segurança ecológica. Os resultados revelaram baixa toxicidade aguda para os oligoquetas, bem como baixa biodisponibilidade de metais altamente tóxicos, como Pb e Cr. Somente o Ni apresentou incremento de biodisponibilidade na maior dose testada (50%). Por fim, os resultados sugerem que de fato a remediação aparentemente reduziu a toxicidade aguda para os oligoquetas edáficos.

Palavras-chave: *Eisenia andrei*, biodisponibilidade, coam mining, solo, bioensaios.

Abstract: This papers proposes the evaluation of the ecotoxicological efficiency associated with remediation processes of coal mining residues. Acute bioassays with earthworms (*Eisenia andrei*) were performed in mixtures of different proportions of soil-residue to determine a safe ecological dose. The results showed a low acute toxicity of th residue for the earthworms, as well as low bioavailability of highly toxic metals, such as Pb and Cr. Nickel was the only metal whose bioavailability was increased in the highest dose of residue application (50%). In conclusion, the results suggest that the remediation process is apparently reduced the acute toxicity for the earthworms.

Key-words: *Eisenia andrei*, bioavailability, coal mining, soil, bioassays.

1. Introdução

Em áreas de mineração de carvão, a exposição dos minerais de pirita (presentes nos rejeitos e até mesmo no estéril do carvão) ao oxigênio e água permite a formação de ácido sulfúrico, desencadeando a drenagem ácida de minas (DAM). A DAM se caracteriza pela lixiviação de metais (e outros agentes tóxicos) existentes no minério, decrescendo dramaticamente o pH e contaminando ecossistemas adjacentes.

Na região carbonífera sul catarinense, a maior parte dos estudos ambientais privilegiou o risco ecológico às comunidades aquáticas (Cesar et al. 2013). Nesse sentido, a execução de bioensaios com organismos terrestres é importante não somente para a elucidação dos riscos à biota do solo, mas sobretudo para complementar os dados já existentes para organismos aquáticos. Este tipo de informação integrada é fundamental para o planejamento ou tomada de decisão em medidas de saúde pública e de controle ambiental, definição de técnicas de remedição e hierarquização de áreas a serem priorizadas em programas de recuperação ambiental.

No caso dos solos, os oligoquetas (Eisenia andrei) são amplamente empregados em bioensaios, visto que são abundantes em solos tropicais, ingerem grande quantidade de solo e são de simples cultivo em laboratório (Cesar et al. 2013; Castilhos et al. 2010). O presente trabalho trata da avaliação ecotoxicológica de um resíduo de mineração de carvão previamente remediado, com base em bioensaios com oligoquetas.

2. Materiais e Métodos

O resíduo foi obtido na bacia carbonífera sul catarinense e submetido a um processo de remediação realizado pela equipe do CETEM, que consistiu na separação das partículas conforme sua densidade. Dessa forma, foram geradas as seguintes frações: (i) fração leve; fração mista; e fração pesada (com alto teor de pirita). Neste trabalho, serão apresentados os resultados referentes apenas à fração mista, de maior interesse ambiental devido ao volume de material e necessidade eventual de disposição terrestre.

O bioensaio com oligoquetas foi conduzido com 500 gramas de solo, 10 oligoquetas adultos de peso semelhante por réplica (4) e umidade do solo ajustada para 40-60% da capacidade máxima de retenção de água (ISO, 1998). Após 14 dias de exposição, foi verificado o nível de mortalidade e variação da biomassa corporal dos organismos sobreviventes. As doses de resíduo aplicadas ao solo artificial foram: 0, 6, 12, 24 e 50%. Este solo artificial foi composto de 70% de areia de quartzo, 20% de caulim e 10% de pó de casca de coco. A determinação do pH foi realizada em KCl na proporção 1:2,5 (solo:solução).

A determinação de metais em amostras abióticas e bióticas envolveu a solubilização do material em uma mistura de HF:HCl:HClO4 (2:1:1), e determinação em ICP-OES. Os fatores de contaminação (FC) foram calculados a partir da razão entre o teor do metal na mistura solo:resíduo e o teor obtido no solo puro. O fator de bioconcentração (FBC) foi calculado com base na razão entre o teor do metal no organismo pelo teor no solo.

3. Resultados e Discussão

A determinação de metais nas misturas solo:resíduo (Tabela 1) revelou valores em concordância com os limites de prevenção e investigação definidos pela Resolução 420 do CONAMA de 2009, para qualidade de solos. Contudo, algumas concentrações de Zn e Pb excedem o background pedogeoquímico do Estado de SP (CETESB, 2005 – 60 e 17 mg/kg, para Zn e e Pb, respectivamente). Cesar et al. (2013), ao estudarem uma amostra de resíduo oriunda de uma pilha ao céu aberto na bacia do rio Urussanga (SC), encontraram teores de metais muito menores do que aqueles determinados neste trabalho, especialmente no caso do Zn e Cu, cujas concentrações foram ordens de grandeza menores. Contudo, os FCs indicam que houve incremento do teor de metais com o aumento de dose de resíduo no solo, especialmente no caso do Pb, Ni e Cr.

Tabela 1: Determinação de metais pesados nas misturas solo:resíduo, respectivos fatores de contaminação (FC). SL = solo. 0% = solo puro. 100% = resíduo puro. *** = teor obtido em resíduo estudado por Cesar et al. (2013).

Doses (%)	Zn		Cu		Pb		Ni		Cr	
	SL	FC	SL	FC	SL	FC	SL	FC	SL	FC
0	48,60		,80	-	3,00	-	2,90	-	7,20	-
6	53,42	1,10	8,01	1,18	15,65	1,20	4,00	1,38	9,82	1,36
12	58,25	1,20	9,22	1,36	18,29	1,41	5,10	1,76	12,43	1,73
24	67,90	1,40	11,65	1,71	23,58	1,81	7,29	2,51	17,66	2,45
50	88,80	1,83	16,90	2,49	35,05	2,70	12,05	4,16	29,00	4,03
100	129,00	-	27,00	-	57,10	-	21,20	-	50,80	-
***	0,06		2,70		36,40			-	30,80	

Os dados obtidos em bioensaios (Tabela 2) revelaram baixa toxicidade aguda (mortalidade sempre < 5% e perda de biomassa geralmente insignificante em relação ao controle, i.e., solo puro não contaminado) para os oligoquetas, apesar de diminuição progressiva do pH com o incremento de dose de resíduo no solo (uma consequência da oxidação da pirita e da geração de drenagem ácida). Outro aspecto importante a ser ressaltado se refere ao fato de que a capacidade de retenção de água tende a diminuir com o incremento de dose de resíduo no solo, indicando que o resíduo interage pouco com a água e, de certa forma, é de natureza hidrofóbica.

Tabela 2: Determinação do pH (em KCl), capacidade máxima de retenção de água (CRA) e variação da biomassa de Eisenia andrei (Biom.) expostas a diferentes doses de resíduo em solo artificial. 0% = solo puro.

Dose (%)	pH	CRA (%)	Biom. (%)
0	5,60	71,81	91,00±1,07
6	5,61	68,57	93,03±2,20
12	5,36	69,91	89,23±2,54
24	4,93	61,70	88,60±3,63
50	4,77	54,59	91,99±4,05

Os valores de FBC (Tabela 3) revelaram baixa biodisponibilidade de metais altamente tóxicos, como o Pb e o Cr, cujos FBCs permaneceram muito abaixo da unidade.

Uma atenção especial deve ser despendida ao Ni, em que o FBC na maior dose testada (50%) ficou acima da unidade e apresentou incremento significativo em relação às demais doses. No caso do Zn, os valores de FBC acima da unidade possa talvez ser explicado pelo fato de que este elemento é essencial ao metabolismo dos oligoquetas e, dessa forma, é valido supor que o mesmo possua rotas de absorção facilitadas. Os FBCs obtidos para o Cu (sempre menor que a unidade) indicam baixa biodisponibilidade, apesar deste metal também ser essencial aos oligoquetas. De forma geral, esta baixa biodisponibilidade de metais está em concordância com a ausência de mortalidade e variações insignificantes da biomassa dos oligoquetas.

Tabela 3: Fatores de bioconcentração obtidos através de bioensaios agudos com *Eisenia andrei* expostos a solos artificiais tratados com diferentes doses de resíduo.

Doses (%)	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr
0	1,58	0,22	0,15	0,10	0,49
6	1,14	0,35	0,13	0,08	0,29
12	0,72	0,20	0,11	0,06	0,18
24	1,26	0,10	0,08	0,04	0,12
50	0,83	0,30	0,06	1,12	0,06

3. Conclusões

Os resultados revelaram que o processo de remediação é de fato eficiente, ao menos no que diz respeito à toxicidade aguda da fração mista para os oligoquetas. A determinação de metais nos organismos sobreviventes ainda revelou, de forma geral, baixa biodisponibilidade, corroborando a baixa toxicidade. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a execução de outros testes agudos e testes crônicos com oligoquetas e outros organismos de fauna edáfica, visando à avaliação mais ampla e consolidada do risco ecotoxicológico.

4. Referências

CASTILHOS, Z.; BIDONE, E.; CESAR, R.; EGLER, S.; BIANCHINNI, M.; ALEXANDRE, N. ; NASCIMENTO, T. **Metodologia de Monitoramento da Qualidade das Águas da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: Ferramenta para Gestão em Poluição Ambiental**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM: Série Gestão e Planejamento Ambiental, 2010. v. 1. 105p .

CESAR, R.G.; COELHO, M.B. ; ALVARO, T.T. ; COLONESE, J.P. ; CASTILHOS, Z.C. ; ENGLER, S.G. ; BIDONE, E.D. ; POLIVANOV, H. ; ALEXANDRE, N.Z. . Disposição continental de resíduos de mineração de carvão: drenagem ácida, ecotoxicidade aguda e biodisponibilidade de metais. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, p. 17-22, 2013.

ISO (International Organization for Standardization) 1998. Soil quality — Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) — Part 2: Determination of effects on reproduction. ISO 11268–2. Geneve, Switzerland.

Determinação da concentração de selênio total em diferentes classes de solos do Vale do Jequitinhonha (MG)

Roberta Pereira MATOS[1,2], Vico Mendes Pereira LIMA[1], Ednilton Moreira GAMA[1,2], Cláudia Carvalhinho WINDMÖLLER[2], Clésia Cristina NASCENTES[2]

1 – Instituto Federal do Norte de Minas Gerais (IFNMG) – roberta.matos@ifnmg.edu.br, vico.lima@ifnmg.edu.br, ednilton.gama@ifnmg.edu.br

2 – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – clesianascentes@yahoo.com.br, claudiaufmg@hotmail.com

Resumo

O selênio (Se) é um micronutriente que desperta grande interesse devido à pequena diferença entre os níveis de essencialidade e toxicidade. Diferentes classes de solos foram coletadas em áreas preservadas ou com mínima ação antrópica, em alguns municípios do Médio e Baixo Vale do Jequitinhonha em Minas Gerais. A concentração de Se total foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG AAS) nestes solos. Para os solos analisados, verificou-se que a faixa de concentração de Se variou de < 0,37 ± 0,03 a 6,19 ± 0,24 mg kg^{-1}. A média da concentração de Se no horizonte A foi de 1,24 ± 0,74 mg kg^{-1}, enquanto que no horizonte B encontrou-se uma média de 1,72 ± 1,68 mg kg^{-1}. Entre os solos estudados, apenas o Espodossolo apresentou concentração maior que o valor de prevenção (5 mg kg^{-1}) estabelecido pela legislação ambiental, RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 - CONAMA. De maneira geral, os valores obtidos estão de acordo com dados da literatura, para solos do Brasil.

Palavras-chave: Selênio, solos, HG AAS.

Abstract

Selenium (Se) is a micronutrient that arouses great interest due to the small difference between the levels of essentiality and toxicity. Different class of soils were collected in conservation areas or with minimal human activities in some municipalities in the Middle and Lower Valley of Jequitinhonha in Minas Gerais. The selenium concentration in these soils was determined by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (HG AAS). For the group of soils analyzed, it was found that the range of Se concentration ranged from < 0.37 ± 0.03 a 6.19 ± 0.24 mg kg^{-1}. The average concentration of the element in the horizon A was 1.24 ± 0.74 mg kg^{-1}, while B horizon found a mean of 1.72 ± 1.68 mg kg^{-1}. Among soils studied, only Spodosol have a concentration greater than the value prevention (5 mg kg^{-1}) set by environmental legislation, RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 - CONAMA. In general, the values obtained are in agreement with published data for Brazil's soils.

Keywords: Selenium, soils, HG AAS.

1. Introdução

Selênio (Se) é um micronutriente considerado essencial à nutrição humana, animal e das plantas. Animais e seres humanos entram em contato com o Se através da água, ar e

alimentos, sendo este último a sua principal fonte de Se para esses organismos. Este elemento é conhecido como uma "faca de dois gumes", por apresentar uma das faixas mais estreitas entre deficiência dietética (< 40 μg dia^{-1}) e níveis tóxicos (> 400 μg dia^{-1}) (Levander & Burk, 2006).

Dentre suas funções, se destacam a participação no sistema de controle de processos oxidativos, através da enzima glutationa peroxidase, as propriedades anti-carcinogênicas e a prevenção de doenças do coração. Sua deficiência está relacionada com a doença de Keshan, uma cardiomiopatia, e a Kashin-Beck, uma osteoartropatia degenerativa da cartilagem articular, resultando em deformações das articulações e em crescimento retardado (Fordyce, 2007).

A maior parte do Se ingerido por animais e humanos é proveniente do solo, onde são cultivados plantas que absorvem este elemento. A concentração de selênio na maioria dos solos varia de 0,01 a 2,00 mg kg^{-1} (média mundial 0,40 mg kg^{-1}), mas altas concentrações acima de 1200 mg kg^{-1} já foram detectadas em algumas áreas seleníferas (Fordyce, 2007). No Brasil, há deficiência de informações sobre a ocorrência de selênio em diferentes classes de solos e Estados.

Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi determinar a concentração total de selênio em diferentes classes de solos do Vale do Jequitinhonha, em Minas Gerais. Espera-se que esses resultados sejam comparados com valores de referência e que possam contribuir para diferentes áreas do conhecimento.

2. Materiais e Métodos

Foram coletadas amostras dos dois primeiros horizontes de doze classes de solos, em áreas preservadas ou com mínima ação antrópica, em alguns municípios do Médio e Baixo Vale do Jequitinhonha em Minas Gerais. As amostras coletadas, total de 26, foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e uma parte foi separada e passada em peneira de 0,063 mm de abertura de malha de aço inoxidável. Essa fração foi utilizada para determinação de selênio total por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS). O procedimento de digestão utilizado foi baseado no método 3051A da Environmental Protection Agency – EPA dos EUA (USEPA), o qual é recomendado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009). O hidreto de selênio (SeH_2) foi gerado utilizando soluções carreadora de HCl (6 mol L^{-1}) e redutora de $NaBH_4$ (4 % m/v) estabilizada em NaOH (0,5% m/v). Para avaliação da eficácia do procedimento de digestão, o material de referência certificado SRM 2711 *Montana Soil*, certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) foi digerido sob as mesmas condições descritas acima. Durante o trabalho, foi efetuado um ensaio em branco para cada conjunto

de amostras digeridas no mesmo dia, e estes foram utilizados para determinar os limites de detecção do método.

3. Resultados

Os resutados da quantificação de selênio nos solos estão apresentados na Tabela 1. Para as diferentes classes de solos analisados, verificou-se que a concentração do selênio variou de 0,37 ± 0,03 a 6,19 ± 0,24 mg kg^{-1}. Entre os solos, apenas o Espodossolo apresentou concentração maior que o valor de prevenção de 5 mg kg^{-1}, estabelecido pelo CONAMA. A média da concentração do elemento no horizonte A dos solos foi de 1,24 ± 0,74 mg kg^{-1}, enquanto que no horizonte B encontrou-se uma média de 1,72 ± 1,68 mg kg^{-1}.

Tabela 1: Concentração de selênio total em solos do Vale do Jequitinhonha em Minas Gerais.

Classe do Solo	Hor.(1)	*Se (mg kg^{-1})	Classe do Solo	Hor.(1)	*Se (mg kg^{-1})
ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico (PAd)	A	0,46 ± 0,02	LUVISSOLO CRÔMICO Órtico típico (TCo)	A	1,22 ± 0,04
	B	0,46 ± 0,04		B	1,45 ± 0,08
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb eutrófico (CXbd)	A	1,04 ± 0,01	NEOSSOLO FLÚVICO Psamitico típico (RYq)	A1	< LQ
	B	0,53 ± 0,01		A3	< LQ
CHERNOSSOLO EBÂNICO Órtico típico (MEo)	A	1,53 ± 0,10	NITOSSOLO VERMELHO Eutrófico típico (NVe)	A	0,37 ± 0,03
	B	1,20 ± 0,02		B	0,46 ± 0,06
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico espessarênico (ESko)	A	< LQ(2)	ORGANOSSOLO HÁPLICO solódico (OX)	A	0,96 ± 0,04
	B	6,19 ± 0,24		B	1,17 ± 0,06
GLEISSOLO HÁPLICO Tb eutrófico solódico (GXbe)	A	< LD(3)	PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico típico (SXe)	A	0,82 ± 0,03
	B	< LQ		B	1,11 ± 0,06
LATOSSOLO VERMELHO Ácrico húmico (LVw)	A	2,98 ± 0,11	PLINTOSSOLO HÁPLICO Distrófico típico (FXd)	A	1,68 ± 0,14
	B	3,27 ± 0,18		B	1,88 ± 0,03
LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico húmico (LVAd)	A	1,39 ± 0,08			
	B	1,18 ± 0,07			

(4)MRC 2711 (Se)
Valor certificado: 1,52 ± 0,14 (mg kg^{-1}) Valor encontrado**: 1,30 ± 0,12 (mg kg^{-1})

*Média da concentração ± desvio padrão (n=3) (1)Hor.: Horizonte; (2) < LQ: menor que Limite de quantificação (0,37 mg kg^{-1}); (3) < LD: menor que o limite de detecção (0,09 mg kg^{-1}) (4) MRC: Material de Referência Certificado NIST 2711 Montana Soil. ** Intervalo de confiança de 95%.

Para a maioria dos solos, não foi observada uma diferença significativa da concentração de Se entre os horizontes de um mesmo perfil. A maior diferença foi verificada para o Espodossolo, que entre todos os solos apresentou a maior concentração de Se em

seu horizonte B. Enquanto que no seu horizonte A, a concentração foi inferior ao limite de quantificação (< 0,37 mg kg^{-1}). Uma possível explicação está no fato que de o horizonte B do Espodossolo é um horizonte ortstein, isto é, um horizonte cimentado onde há formação de complexos organo-metálicos, com fortes interações entre a matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe e Al (D'Amico, et.al, 2014), onde o selênio poderia estar fortemente ligado.

De maneira geral, as concentrações de Se estão dentro da faixa encontrada para a maioria dos solos mundiais que é de 0,01 a 2 mg kg^{-1} (Fordyce, 2007). Sendo concordantes com os valores reportados na literatura para solos do Brasil. Silva, e colaboradores (2012) quantificaram concentrações de Se em solos do estado de Minas Gerais, que apresentaram concentrações na faixa de 0,05 a 2,14 mg kg^{-1}. No trabalho realizado por Gabos et al., (2014) nos solos de São Paulo, concentrações de Se variaram de 0,08 a 1,63 mg kg^{-1}. Fichtner et al., (1997) encontraram teores de 0,001 a 0,008 mg kg^{-1} em solos de Goiás.

4. Conclusão

A concentração natural total de selênio está de acordo com os dados da literatura. Apenas o Latossolo Vermelho e o horizonte B do Espodossolo apresentaram níveis mais elevados que a média. No entanto, a toxicidade, mobilidade e biodisponiblidade dos elementos são altamente dependentes da forma química na qual eles aparecem. Por isso, o estudo da especiação de selênio está sendo desenvolvido, bem como o estudo da sua correlação com os atributos físicos e químicos dos solos.

5. Referências Bibliográficas

Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução N°. 420, 2009. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620.

D'amico, M. Catoni. M.E., Mittelmeijer-Hazeleger, M.C., Rothenberg, G., Bonifacio, E. 2014. Micropore characteristics of organic matter pools in cemented and non-cemented podzolic horizons**.** *European Journal of Soil Science*, 65, 763–773.

Fichtner, S. S., Paula, A. N., Jardim, E. C., Silva, E. C., Lopes, H. O. S., 1990. Estudo da composição mineral de solos, forragens e tecido animal de bovinos do município de Rio Verde, Goiás. IV- Cobre, Molibdênio e Selênio. *Anais Esc. Agron. e Vet*. 20, 1-6.

Fordyce, F.M. Selenium geochemistry and health, 2007. *Ambio.*, 36, 94–97.

Gabos, M.B., Alleoni, L.R.F., Abreu, C.A., 2014. Background levels of selenium in some selected Brazilian tropical soils. *Journal of Geochemical Exploration*. 145, 35–39.

Levander, O. A., & Burk, R. F, 2006. *Update of human dietary standards for selenium*. In: Hatfield DL, Berry MJ, Gladyshev VN (eds) Selenium its molecular biology and role in human health, 2nd edn. *Springer*, New York, p.399–410.

United States Environmental Protection Agency, 2007 – USEPA *Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils.* EPA SW 846 3051A. 30p.

ESTUDO DA DISTIRBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS NA REGIÃO DO ESTUÁRIO DO RIO DOCE, BRASIL.

[1] **SANTOS, R.T.L.,** [1]PEREIRA, T.C., [2]LICÍNIO, M.V., CARNEIRO, M.T.W.D. [2]RIBEIRO, J.N., [1]RIBEIRO A.V.F.N, [3]PEREIRA, M.G.

[1] Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Vila Velha, Vila Velha, Espírito Santo, Brasil.

[2] Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências da Saúde, Campus Maruípe, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

[3]Centro de Ciências Exatas, Universidade do Estado da Bahia, Cabula, Salvador, Bahia, Brasil.

RESUMO

Os sedimentos, devido à capacidade de sorção e acumulação, vêm sendo considerados como um importante compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água. No Brasil, diversos locais apresentaram um histórico de desenvolvimento urbano e industrial de forma desordenada gerando alterações ambientais consideráveis, sendo os rios próximos dessas regiões bastante impactados pelos resíduos associados. Nesse contexto, a bacia hidrográfica do rio Doce apresenta-se como uma região de interesse devido ao seu histórico de intensa ocupação humana e crescimento econômico. Esse trabalho tem como objetivo principal a investigação da distribuição de metais traço em sedimentos na região do estuário do rio Doce, onde foram coletados vinte pontos de sedimentos superficiais ao longo do estuário para análise. Os resultados mostraram que alterações do solo e os diversos tipos de poluição podem estar influenciando nessa distribuição. As concentrações dos elementos traço por todos os pontos indicam que nos pontos 01, 07 e 08, onde há uma maior atividade humana, as concentrações aumentam significavelmente, enquanto a montante e a jusante a esses pontos as concentrações sofrem pequenas variações.

Palavra-chave: Sedimento, Elementos traço, rio Doce.

ABSTRACT

The sediments due to sorption and accumulation capabilities have been considered as an important accumulation compartment of pollutants species from the water column. In Brazil, several sites had a history of urban and industrial development in a disorderly manner causing considerable environmental changes, being the next rivers in these regions quite impacted by waste associated. In this context, the watershed of the river Doce presents itself as a region of interest because of its history of intense human settlement and economic growth. This work aims to investigate the espacial distribution of trace metals in sediments in the area of the estuary of the river Doce, which were collected twenty points of surface sediments along the estuary for analysis. The results showed that, soil amendments and the various types of

pollution may be influencing this distribution. The concentrations of trace elements of all points indicates that the points 01, 07 e 08, where there is a larger human activity increases significantly and the concentrations, while the upstream and downstream concentrations of these points undergo small variations.

Keyword: Silt,Trace elements, river Doce.

1. Introdução

A liberação de substâncias químicas no meio ambiente, dependendo da sua composição, concentração e até mesmo das condições do ambiente pode causar efeitos negativos aos ecossistemas e ao ser humano (Hortellani et al., 2008). Sendo suas principais fontes de contaminação relacionadas aos efluentes urbanos jogados nos rios, a queima de combustíveis fósseis, as indústrias de beneficiamento de ferro e aço, fertilizantes, acidentes ambientais (vazamentos, incêndios e perdas de cargas) assim como, depósitos de rejeitos (Bemvenuti et al., 2005).

Os estuários apresentam a maior variabilidade de efeitos e interações físicas, químicas e biológicas. Essas são fortemente influenciadas pela geografia e pelo fluxo da maré e são caracterizadas por massas d'água complexas, variação de salinidade, elevada carga de sedimentos e principalmente pela deformação provocada pela atividade humana. Assim, o impacto de introduzir poluentes provoca uma grande tensão sobre o ecossistema. Por esses motivos, muitos estudos em ecossistemas aquáticos têm utilizado os sedimentos como ferramenta de determinação dos metais traços por terem uma concentração maior do que a encontrada na água (Jesus et al., 2004). Além disso, diferente da água, que da uma indicação da concentração do metal em determinado momento, o sedimento reflete a historia da poluição no estuário (SCHROPP et al., 1990).

Diante dos aspectos abordados, a região estuarina do rio Doce, se apresenta como uma região de interesse para a realização de estudos dos impactos desse tipo, visto que com a avaliação dos elementos poluentes presentes na matriz sedimentar tornam-se possível a criação e estratégias para minimizar a disponibilização para os outros compartimentos ambientais.

2. Materiais e Métodos

Foram coletados testemunhos superficiais sedimentares em vinte pontos pré-definidos, apresentados na Figura 01, que foram coletadas com o auxilio de uma espátula plástica e colocada em sacolas plástica e em seguida foi armazenado e transportado sob-refrigeração a menos de 4°C.

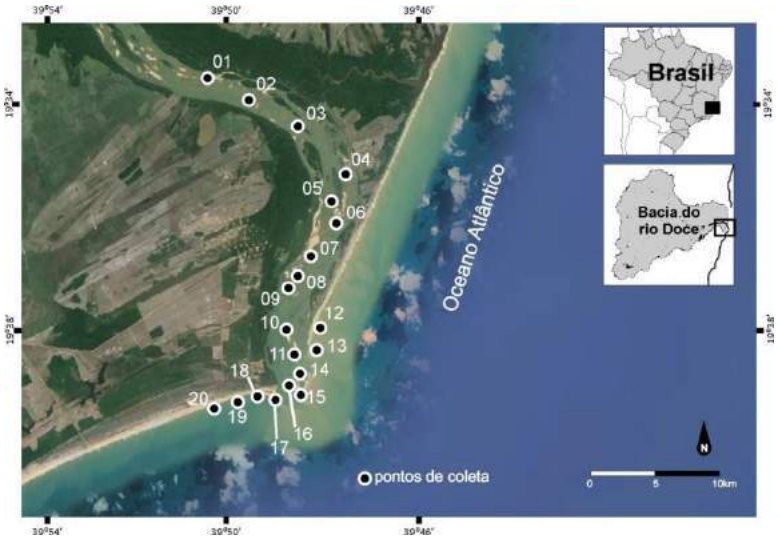


Figura 01: Distribuição geográfica dos pontos de coleta de sedimentos. Fonte: GoogleEarth

Já no laboratório, os sedimentos foram colocados em placas de pettri e desidratados em estufa durante 24 horas a 60ºC. Após esse processo, realizou-se a extração dos metais utilizando-se uma variação do protocolo ASTM D3974-09, no qual pesou-se 0,5 g do sedimento e adicionou-se em um béquer contendo 47,5 ml de água Milli-Q e 2,5 ml de HCl 0,5M Merk Suprapur®, agitou-se em temperatura ambiente por 16 horas e em seguida filtrou-se a solução, que foi armazenada em tubos falcon de 50 ml e levadas para análise. Foi realizado o branco dessas amostras para a avaliação de possíveis contaminações.

A quantificação desses metais foi realizada por meio de Espectrometria Óptica de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Essa técnica na separação e posterior contagem dos íons formado quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de Argônio. O modelo do ICP-EOS utilizado foi o Optima 7000 da PerkinElmer com sistema automático Dual Viewing (axial/radial) equipado com sistema ótico Echelle e gerador de RF de estado sólido (40MHz) e com limite de detecção iguais aos mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Limite de detecção dos metais analisados.

Metal	LD (**µ**g.g^{-1})
Cr	0,01
Fe	1,442
Mn	0,002
Co	0,01

3. Resultados e Discussão

Os resultados para as quantificações dos elementos traço cobalto, manganês e ferro dos pontos ao longo do estuário do rio Doce estão demonstrados na figura 02.

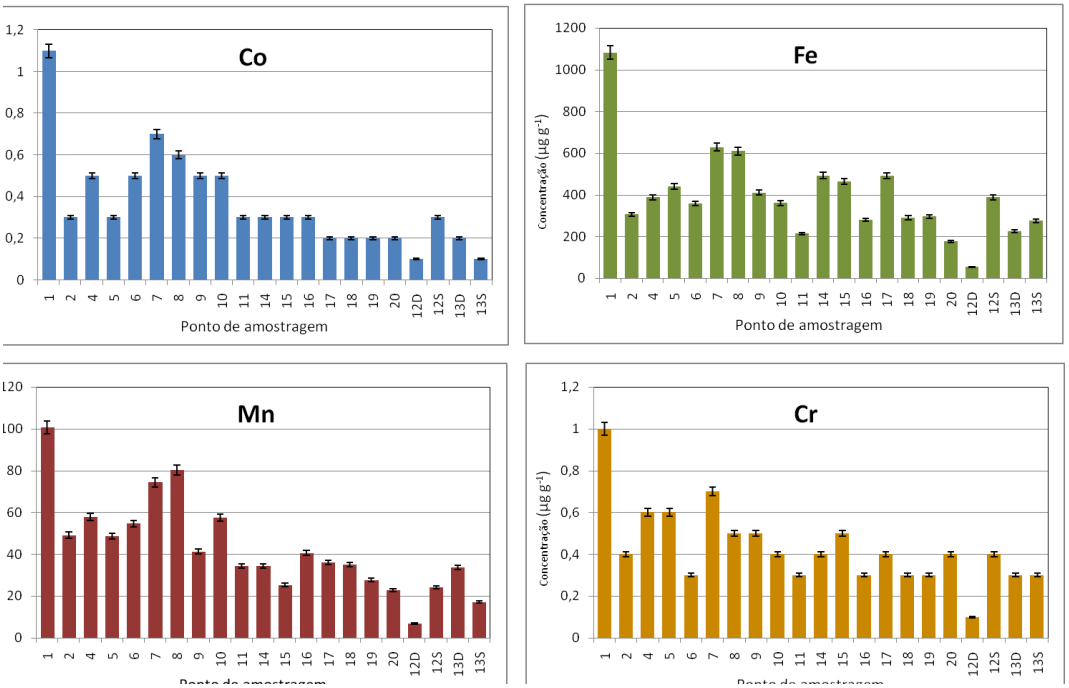


Figura 02: Concentração dos elementos traço nos diferentes pontos de amostragem. Fonte: Próprio autor.

Para o Cobalto, na maioria dos pontos coletados a concentração sofreu pequenas variações, entre 0,1 $\mu g.g^{-1}$ e 0,5 $\mu g.g^{-1}$, e em alguns pontos as mudanças forma mais significativas, como nos pontos 01 e 03 que houve um grande aumento da concentração desse metal, sendo de 1,1 $\mu g.g^{-1}$ e 1.8 $\mu g.g^{-1}$, respectivamente e nos pontos 08 e 07, com concentrações respectivamente iguais a 0,7 $\mu g.g^{-1}$ e 0,6 $\mu g.g^{-1}$, também tiveram um aumento, porém menores que as dos pontos 01 e 03.

O teor de manganês em alguns pontos coletados apresentaram alterações mais significativas na concentração, nos pontos 02, 07 e 08 apresentaram concentrações iguais a 100,7 $\mu g.g^{-1}$, 74,3 $\mu g.g^{-1}$ e 80,3 $\mu g.g^{-1}$, respectivamente, e no ponto 03 onde se determinou a maior concentração de manganês, 223,4 $\mu g.g^{-1}$. Nos demais pontos as concentrações sofreram pequenas variações, quase que constantes.

O cromo apresentou uma maior concentração nos pontos 01 e 03 sendo iguais a, 1,0 $\mu g.g^{-1}$ e 1,7 $\mu g.g^{-1}$, respectivamente, e ao longo dos demais pontos as concentrações obtiveram uma pequena variação entre 0,3 $\mu g.g^{-1}$ e 0,5 $\mu g.g^{-1}$.

Dos quatro elementos quantificados, o ferro foi o que apresentou maiores concentrações e também maiores variações de concentrações entre os pontos coletados. Os picos com maiores destaques dessa oscilação são pertencentes aos pontos 01, 03, 07 e 08 com concentrações de 1230.8 $\mu g.g^{-1}$; 2213,3 $\mu g.g^{-1}$, 628,8 $\mu g.g^{-}$

^{1} e 560,1 $\mu g.g^{-1}$, respectivamente. Já nos demais pontos a variação foi pequena, porém sempre havendo um aumento é uma queda entre um ponto e outro.

Por esses pontos serem mais próximos de atividades humana como a agricultura, esse maior acumulo de manganês pode ser gerado pelo uso continuo de fertilizantes e pesticidas que são muito utilizados na agricultura (CORBI et al 2006). O ferro é um metal que normalmente está associado a outros metais, devido ao processo de coprecipitação (CALMANO, 1996) e é um elemento muito abundante em vários solos, desta forma, a sua tendência é de altas concentrações (OLIVEIRA, 2007). O cromo pode estar associado a indústrias de celulose, petroquímica, fundição de aço, metalúrgicas e outras (ARGOLO, 2001).

As médias da concentração dos elementos para a região estudada são de 474,76 $\mu g.g^{-1}$, para o Fe, 51,18 $\mu g.g^{-1}$ para o Mn e 0,49 $\mu g.g^{-1}$ para o Cr. Assim, observa-se que os valores encontrados estão abaixo dos encontrados em sedimentos no estuário da ilha de Vitória - ES, com concentrações iguais a 48 $\mu g.g^{-1}$ de Fe, 246 $\mu g.g^{-1}$ de Mn e 89 $\mu g.g^{-1}$ de Cr (Jesus, 2004).

4. Conclusão

As concentrações dos elementos Co, Fe, Mn e Cr foram determinadas ao longo da região do estuário do rio Doce. Nos pontos próximos aqueles onde existe uma maior concentração de populações e atividades agrícola ou industrial a concentração desses elementos é maior que nos demais pontos indicando essas como possíveis fontes desses elementos no ambiente local, além das fontes naturais desses elementos. Por este ser o primeiro trabalho desse tipo para essa região é necessária a realização de mais estudos a fim de se aprofundar na determinação das fontes desses elementos na região de estudo.

5. Referências

ARGOLO. R M. Cronologia de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na baía de Todos os Santos usando Pb210 e Cs137. 2001. 104f. Tese de doutorado de geofísica do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, 2001.

ASTM INTERNACIONAL. Standart practices for: extration of trace elements from sediments, D3974 -09.United States, 2009.

Bemvenuti, C.E.; Angonesi, L.G. & Gandra, M.S. 2005. Effects of dredging operations upon soil bottom macrofauna on a harbor area Patos Lagoon estuarine region southern Brazil. Braz. J. Biol. 66(2): 573-581.

CALMANO. W. Metals in sediments. Remobilization and evironmental hazerds. In: Munawar, M & dave, G. (eds). Development and Progress in Sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, Techniques & Strategies. Amsterdam, Netherlands. 1996. p 1-14.

CORBI, J.J. et al. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córrego adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). Química Nova. v. 29. n. 1. Out/nov. 2006. p.61-65.

Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.S.; Abessa, D.M.S. & Sousa, E.C.P.M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. Química Nova 31(1): 10-19.

JESUS, Honério Coutinho de; COSTA, Elza de Abreu; MENDONCA, Antônio Sérgio Ferreira and ZANDONADE, Eliana.Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Quím. Nova* [online]. 2004, vol.27, n.3, pp. 378-386. ISSN 1678-7064.

OLIVEIRA, M. R. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007. 149f. Tese de doutorado (Doutor em Geologia Econômica e Aplicada) do doutorado de Geologia Econômica e Aplicada do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, 2007.

Schropp, S.J., F.G. Lewis, H.L. Windom, J.D. Ryan, F.D. Calder and L.C. Burney. 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminium as a reference element. Estuaries 13: 227–235.

ESTUDO MINERALÓGICO DE SEDIMENTOS DE CORRENTE EM DRENAGEM URBANA NO MUNICÍPIO DE FORMOSA, GOIÁS

Sandro Morais PIMENTA[1], Geraldo Resende BOAVENTURA[2], Alfredo Palau PEÑA[3], Tiago Godoi RIBEIRO[4]

1 – Doutorando em Geociências Aplicadas, UNB – moraisecologia@gmail.com; 2 – Departamento de Geociências, UNB - grbunb@unb.br; 3 – Departamento Arqueologia, PUC-GO alfredo.palau@gmail.com; 4 – Doutorando em Geociências Aplicadas, UNB – godoiribeiro@gmail.com.

RESUMO

A mineralogia encontrada nos sedimentos de corrente fornece informações acerca das alterações de ordem natural ou antrópica. Este trabalho teve por objetivo o estudo dos sedimentos de corrente no córrego Josefa Gomes, inserido no núcleo urbano do município de Formosa-GO. Foram determinados 04 pontos de amostragem coletados no primeiro semestre de 2013, aplicando o fracionamento granulométrico e análise por Difratometria de Raios-X para determinação da composição mineral. Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB e Laboratório de Geotecnia do Instituto Federal de Goiás – IFG. Constatou-se a geologia e a evidente influência antrópica do núcleo urbano. Os resultados podem ser associados às análises geoquímicas de qualidade de água, além de contribuir com a geração de dados e caracterização geoquímica da região.

Palavras-chave: mineralogia, recursos hídricos, qualidade da água

ABSTRACT

The mineralogy found in stream sediments provides information about changes of natural and man-made order. This study aimed to the study of stream sediments in the stream Josefa Gomes, inserted in the urban core of the city of Formosa GO. They were determined 04 sampling points collected in the first half of 2013, applying the particle size fractionation and analysis by X-ray diffraction to determine the mineral composition. All procedures were performed in the X-ray Laboratory of the Geosciences Institute at UNB and Geotechnical Laboratory of the Federal Institute of Goiás - IFG. It found the geology and the evident anthropogenic influence of the urban core. The results can be associated with geochemical analysis of water quality, and contribute to the generation of data and geochemical characterization of the region.

Keywords: mineralogy, water resources, water quality

1. INTRODUÇÃO

As amostras de sedimentos informam possíveis anomalias a montante do local da coleta, pois representam a integração de todos os processos que ocorrem no ecossistema aquático (Boaventura e Moreira, 2003). O objetivo deste trabalho foi realizar o estudo mineralógico dos sedimentos de corrente do córrego Josefa Gomes, inserido no núcleo urbano do município de Formosa-GO, localizado na microrregião do entorno de Brasília, cerca de 70 km da capital federal. O córrego Josefa Gomes está completamente inserido em ambiente urbano, tem percurso de 7,5 km direção sudoeste, sua nascente localiza-se no parque municipal mata da bica, e parte do percurso é retificado, aproximadamente 1,5 km. Após a retificação o córrego Josefa Gomes percorre aproximadamente 6 km e desagua na Lagoa Feia.

A região do município de Formosa possui ocorrência de rochas do Proterozóico, representado pelo Grupo Paranoá de idade mesoproterozóica e Grupo Bambuí, Subgrupo

Paraopeba de idade neoproterozóica, coberturas Detrito-Lateríticas do Terciário-Quaternário e Aluviões recentes nas margens dos cursos de água (Souza et al., 2004).

Estudos sedimentológicos, petrográficos e químicos das rochas dos grupos Paranoá e Bambuí apontam que as rochas de ambas as unidades se originaram em contextos tectônicos distintos e que os sedimentos são provenientes de rochas-fontes diferentes. O Grupo Paranoá é formado pelo empilhamento de quartzitos e pelitos, com participação menor de arcóseos, quartzitos glauconíticos e carbonatos, enquanto as rochas terrígenas do Grupo Bambuí são ricas em micas detríticas e argilominerais. Micas (muscovita e biotita) são alteradas diageneticamente para cloritas e ilitas, ou têm composição fengítica. A composição e textura de cloritas ferrosas indicam substituição de minerais máficos ou representam o produto da evolução diagenética de esmectitas trioctaédricas. (Guimarães, 1997).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram definidos 04 pontos de amostragem da nascente ao desague do córrego Josefa Gomes, coletados no primeiro semestre de 2013 (Figura 1). Nestas amostras realizou o fracionamento granulométrico, e a difratometria de Raios-X. Os procedimentos foram executados no Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB e nos Laboratórios de Geotecnia do IFG. As coletas seguiram o trabalho de Santos et al. (2012) e foram coletadas aproximadamente 1 kg de amostra. O fracionamento granulométrico foi realizado por conjunto de peneiras, cujo resultados da granulometria foram classificados de acordo com a escala de Krumbein: Cascalho médio (16 – 8 mm); Cascalho fino (8 – 4 mm); Areia Grossa (1 – 0,50 mm); Areia média (0,50 - 0,25 mm); Areia fina (0,25 – 0,12 mm).

A mineralogia das amostras de sedimentos, após fracionadas foi identificada pela técnica da Difratometria de Raios-X (DRX), que consistiu em quatro varreduras distintas: uma da amostra total (t) e quatro da fração argila: orientada e seca ao ar (n), com etilenoglicol (g), com glicerol (gl) e aquecida (a). Para tanto, utilizou-se o aparelho RIGAKU D-MAXB com radiação de CuKα, velocidade de varredura de 2º/min e intervalo de medida de 0,05º. O intervalo de varredura foi de: 2 a 65º para t, de 2 a 35º para n e de 2 a 35º ou 2 a 25º para g, gl e a respectivamente. A preparação das amostras seguiu as técnicas e rotinas do laboratório. Para as interpretações dos difratogramas bem como a identificação dos minerais utilizou-se o *software JADE 3.0 para Windows, XRD Pattern Procesing for the PC, 1991-1995 Materials Data, Inc.*

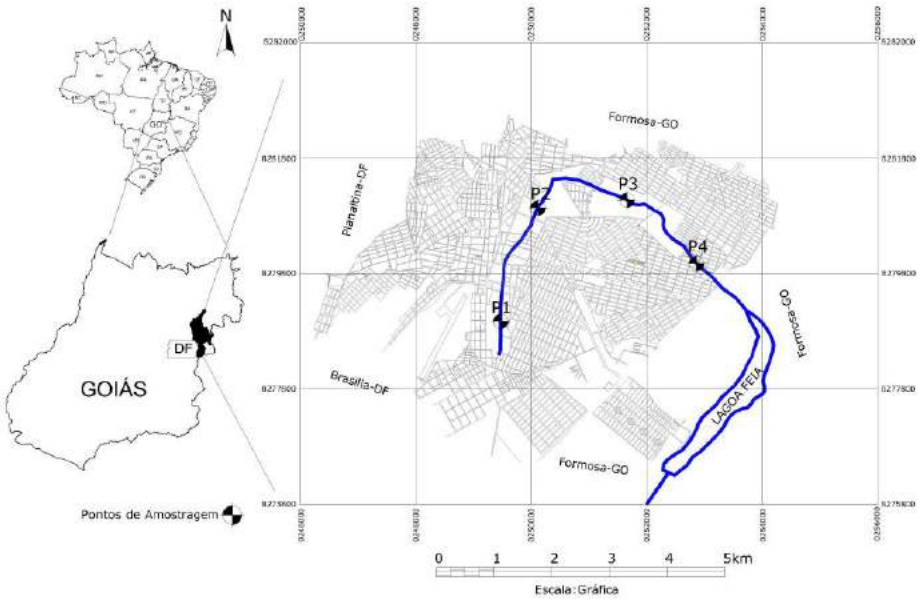


Figura 1: Localização do município de Formosa-GO e pontos de amostragem, Fonte: Imagens CBERS 2-INPE, 2011.

3. RESULTADOS E CONCLUSÃO

Os sedimentos amostrados nos pontos do córrego Josefa Gomes demonstram uma maior concentração de Cascalho, média de 47,75% a Areia Grossa, média de 41,74%, partes deste material presente no leito provêm de contribuições antrópicas de construções civis, lançadas pelo sistema de drenagem pluvial. Os resultados da difratometria de raios-x são apresentados no quadro 01.

Quadro 01: Resultados da Difratometria de Raio-X nas amostras do Córrego Josefa Gomes

Mineralogia do Córrego Josefa Gomes		
Pontos	**Espécie Mineral**	**Composição Química**
PJ1	Quartzo Caulinita Gibbsita	SiO_2 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al(OH)_3$
PJ2	Quartzo Caulinita Gibbsita Calcita Dolomita Muscovita Hematita	SiO_2 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al(OH)_3$ $CaCO_3$ $CaMg(CO_3)_2$ $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ Fe_2O_3
PJ3	Quartzo Caulinita Gibbsita Ilita	SiO_2 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al(OH)_3$ $(K,H3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
PJ4	Quartzo Caulinita Gibbsita	SiO_2 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al(OH)_3$

No córrego Josefa Gomes a determinação por difratometria de raios-x evidencia a predominância de quartzo em maior abundância, associado a Caulinita e Gibbsita. Contudo existe maior diversidade de minerais no ponto PJ2 (Figura 2) após o trecho retificado do Josefa Gomes, onde ocorre o lançamento de águas pluviais oriundas das Avenidas Ivone Sadd e Avenida Califórnia, além de processo de assoreamento em suas margens.

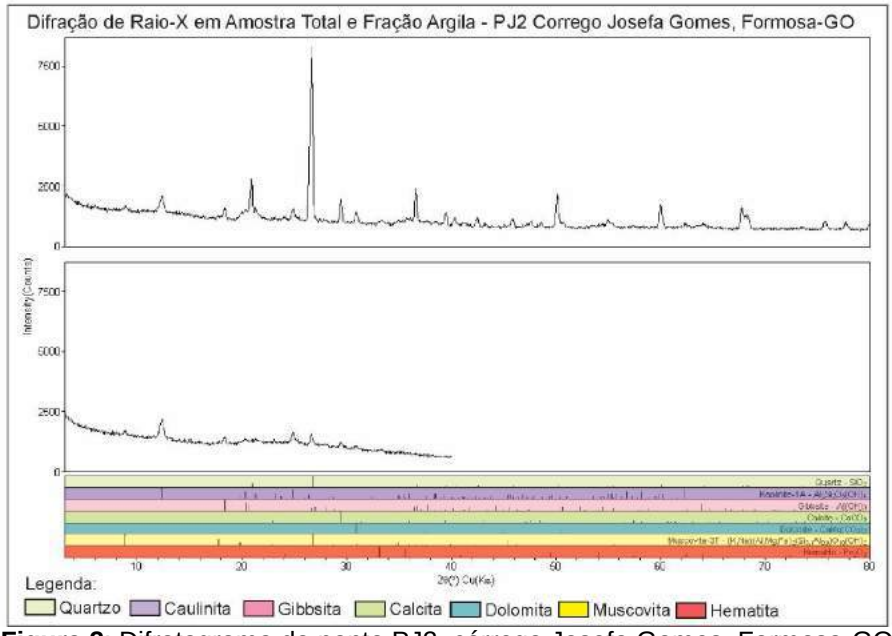


Figura 2: Difratograma do ponto PJ2, córrego Josefa Gomes, Formosa-GO

O Córrego Josefa Gomes, mesmo com uma drenagem pouco ramificada, apresentou alterações nas características granulométricas e mineralógicas. A maior diversidade mineral no ponto PJ2 está associada com a aceleração do intemperismo provocado pela constante alteração geomorfológica produzida no leito da drenagem, com o carreamento de materiais, pelo uso do solo urbano, a ausência de mata ciliar, o lançamento de águas pluviais e o carreamento de resíduos da construção civil. Os resultados obtidos com este estudo podem subsidiar a interpretação de analises geoquímicas, contribuindo na geração de informações das águas superficiais da região.

4. REFERÊNCIAS

BOAVENTURA, G.R.; MOREIRA, R.C.A. **Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá – DF**, São Paulo, Brasil. Química Nova, 2003.

GUIMARÃES E.M.. **Estudos de proveniência e diagênese, com ênfase na caracterização dos filossilicatos dos grupos Paranoá e Bambuí, na região de Bezerras-Cabeceiras, GO**. Tese (Doutorado em Geologia), Universidade de Brasília, 1997.

SANTOS, A.L.F; BORGES, L.O.S; BOAVENTURA, G.R. **Indicadores de Qualidade dos Sedimentos do Ribeirão Piancó Anápolis – GO, e suas Implicações Ambientais**, Sergipe, Brasil. Scientia Plena, 2012.

SOUZA, J.D. (Coord.). **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo**: Folha Brasília SD 23. Brasília: CPRM. 2004.

A INFLUÊNCIA DOS EXTRATORES NOS RESULTADOS DE ANÁLISES DE FERTILIDADE DOS REMINERALIZADORES

Suzi Huff THEODORO[1] e Othon LEONARDOS[2]
1 - Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento Rural/Universidade de Brasília (MADER/UnB) suzitheodoro@unb.br
2 - Centro de Desenvolvimento Sustentável/Universidade de Brasília (CDS/UnB). othonleonardos@unb.br

Resumo: Este trabalho discute a questão dos extratores utilizados nas análises de fertilidade de materiais derivados de pós de rocha (remineralizadores). Para ilustrar a discussão, foram utilizados cinco tipos de rocha, que foram misturadas ou não com um latossolo e com composto orgânico, derivado de esterco animal. Estes materiais foram analisados com três tipos de extratores (Mehlich - HCl 0,05M + H2SO4 0,0125M, ácido cítrico a 2% e ácido oxálico a 5%). Os resultados mostraram diferenças a depender do tipo de extrator, o que significa que para um melhor aproveitamento dos pós de rocha deverá ser definido qual responde de forma mais acurada às necessidades do solo.

PALAVRAS CHAVE: remineralizadores, fertilização, extratores, metodologia

1. INTRODUÇÃO

A recente introdução dos remineralizadores no arcabouço legal brasileiro mostrou o protagonismo do País em relação ao uso de novos materiais como fonte de insumos para a agricultura. Nesse contexto, foi alterada a Lei dos Fertilizantes (Lei nº 6.894/1980) de forma que esses novos insumos se tornassem aptos para o uso e comercialização (Lei nº 12.890/2013). Para regulamentar a nova Lei, que inseriu a categoria dos remineralizadores como um insumo agrícola, foi editado o Decreto nº 8.384/2014, que regulamenta a Lei dos Fertilizantes, e que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, remineralizadores, biofertilizantes e substratos de plantas. Mas, para o amplo uso dos remineralizadores, ainda falta a edição da Instrução Normativa (IN), pelo MAPA, que estabelecerá as garantias mínimas desses materiais.

Os remineralizadores, ou pós de rochas, são considerados insumos capazes de fornecer macro e micronutrientes, que facilitam a alteração dos indicadores de fertilidade dos solos (Leonardos, *et. al.*, 1976). O seu uso é o principal pressuposto da tecnologia da Rochagem. Eles podem ser considerados como um rejuvenescedor dos solos, já que fornecem os elementos e os compostos minerais na quantidade demandada pelas plantas (Theodoro et al. 2010). Podem, também, serem entendidos como um banco de nutrientes, uma vez que possuem solubilidade mais lenta do que os insumos convencionais, ofertando os nutrientes na medida da necessidade das plantas. (Leonardos e Theodoro, 1999). Sua ampla distribuição no território permite um uso regionalizado, o que garante a oferta por preços significativamente menores do que os fertilizantes convencionais.

Os resultados acumulados por diversos pesquisadores ao longo de quase duas décadas comprovam que o uso de remineralizadores para rejuvenescer ou recuperar a

fertilidade dos solos é adequado para países tropicais, onde os solos são empobrecidos devido aos processos intempéricos. Essa aptidão favorece a autonomia produtiva agrícola do País, já que reduz a necessidade de importação de fertilizantes e amplia o uso de rotas e alternativas produtivas baseadas em modelos agrícolas sustentáveis, permitindo o alcance da segurança alimentar e nutricional da população. Tais fatores estão intrinsecamente relacionados à soberania do País. Apesar de tais predicados, dos vários resultados positivos obtidos por pesquisadores de diversas instituições e do recente arcabouço legal, muito ainda há que ser feito para tornar o uso dos remineralizadores amplamente difundido e aceito como uma prática/tecnologia capaz de continuar garantido o destaque da agricultura brasileira. Dentre as medidas que precisam ser aperfeiçoadas, destaca-se a metodologia de análises de fertilidade de tais materiais. Considerando este gargalo, o presente trabalho tem como principal objetivo discutir os métodos e extratores utilizados nas análises de rotina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os dados relativos às análises de fertilidade são derivados de pesquisas dos autores do presente trabalho. As análises referem-se a um latossolo vermelho-amarelo e a cinco tipos de rochas (calcoxisto, kamafugito, rocha metamórfica hidrotermalizada, basalto fresco e basalto intemperizado). A título de comparação sobre a influência dos matérias orgânicos para facilitar a liberação de nutrientes, tais rochas foram acrescentadas ao solo individualmente ou misturadas com composto orgânico, o que resultou em 12 tipos de materiais: testemunha (T); composto orgânico (C); rocha hidrotermalizada (RH); calcoxisto (X); kamafugito (K); basalto fresco (Bf); basalto intemperizado (Bi); rocha hidrotermalizada + composto (A+C); calcoxisto + composto (X+C); kamafugito + composto (K+C); basalto fresco + composto (Bf + C); basalto intemperizado (Bi + C). A título de comparação, comparou-se os resultados obtidos com a disponibilidade inicial do solo da região (To). Os materiais foram caracterizados por meio de análise de química total (ICP), Difratometria de Raio X (DRX), petrografia e análises de fertilidade, onde se utilizou três diferentes tipos de extratores (Mehlich HCl0,05M+H2SO4 0,0125M, ácido cítrico a 2% e ácido oxálico a 5%). Determinou-se a pronta disponibilidade dos macronutrientes (P, K, CA e Mg) e dos micronutrientes (B, Zn, Cu, Mn e Fe) por meio de ICP. A determinação das quantidades de materia orgânica foi feita pelo método calorimêtrico.

3. EXTRATORES: ENTENDENDO A DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DOS NUTIRENTES

Para entender qual extrator pode ser mais adequado para medir a efetividade dos remineralizadores nos solos será necessário estabelecer a metodologia de análise de fertilidade, os procedimentos analíticos e os extratores utilizados. Atualmente, o extrator mais utilizado para quantificar as necessidades nutricionais dos solos tem sido o Mehlich-HCl

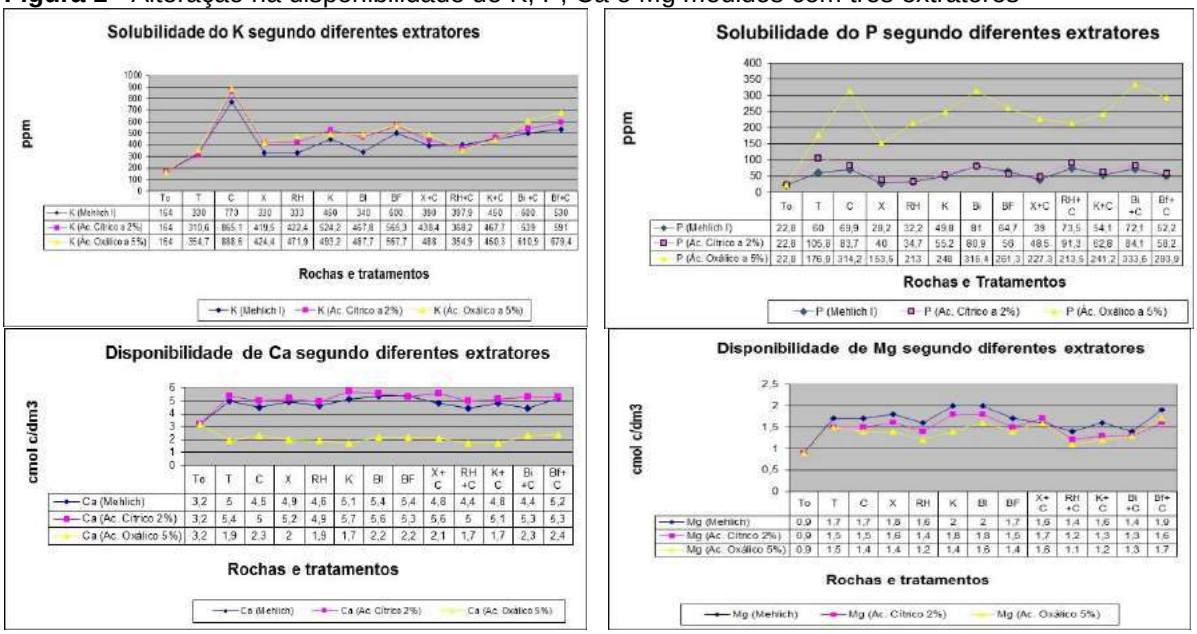
0,05M+H2SO4 0,0125M. As respostas obtidas a partir desse extrator têm fornecido resultados capazes de informar as demandas de carga de fertilizantes, calagem etc. Porém, quando se utiliza um material (pó de rocha) com solubilidade totalmente distinta dos fertilizantes químicos, elaborados para disponibilizar os nutrientes de forma rápida para as plantas/solo, é fundamental que os extratores utilizados para conhecer o potencial de disponibilização dos nutrientes, bem como a metodologia de análise, sejam repensados, para que se entenda a dinâmica da liberação dos nutrientes a partir do seu acréscimo.

Van Straaten (2010) menciona que, por razões práticas, é importante analisar não apenas as composições químicas totais, mas também a disponibilidade dos cátions nos extratores que simulam as condições de solo. Ele sugere que, no caso de minerais como as micas (biotita), a eficácia da intemperização por ácidos cítricos e oxálicos produzidos pelo metabolismo biológico e exsudação de raiz potencializa a liberação do potássio. A sequência de liberação de potássio com base em silicatos por meio do tratamento com ácidos cítricos e oxálicos seria: biotita>microclina>muscovita. O ferro ferroso da biotita pode ser complexado com oxalatos (ou citrato) levando à quebra de biotita e à liberação de potássio da estrutura mineral. As raízes e rizoesfera das plantas são agentes biológicos lixiviantes ativos que transformaram as micas (biotita e flogopita) em vermiculita, com a concomitante liberação de potássio. Theodoro et. al. 2012, mencionam também que é importante entender o estágio do intemperismo (ou outras alterações, como hidrotermalismo) sofridas pelas rochas, para se ter uma compreensão mais ampla dos mecanismos de disponibilização dos nutrientes, bem como a sua velocidade de liberação das rochas para os solos.

Outro fator determinante é o range granulométrico dos remineralizadores, já que a liberação dos cátions para as plantas é significativamente diversa. As partes mais finas terão mais superfície específica, o que tende a facilitar a liberação de nutrientes. Já as partículas maiores terão um tempo de reação mais lento, o que é positivo do ponto de vista de manutenção da fertilidade efetiva (Theodoro e Leonardos, 2014).

A Figura 01 apresenta os resultados de análises com os três diferentes extratores e as diferenças medidas para os principais macronutrientes (P, K, Ca e Mg) dos cinco tipos de rochas e suas misturas anteriormente mencionados. A partir dos gráficos, é possível averiguar que nutrientes como o Cálcio e o Fósforo apresentam comportamentos distintos, a depender do extrator (o Ca teve um desempenho negativo quando analisado com ácido oxálico, ao passo que o P teve seus resultados expressivamente aumentados com o mesmo extrator). Tal fato é explicado pelas reações químicas presentes com este reagente, que captura o cálcio e libera o fósforo, quando ambos estão em estado solúvel.

Figura 1 - Alteração na disponibilidade de K, P, Ca e Mg medidos com três extratores



Solo Original (To); Testemunha (T); Composto Orgânico (C); Rocha Hidrotermalizada (RH); calcoxisto (X); kamafugito (K); Basalto Fresco (Bf); Basalto Intemperizado (Bi); Rocha Hidrotermalizada + Composto (A+C); Calcoxisto + Composto (X+C); Kamafugito + Composto (K+C); Basalto Fresco + Composto (Bf+C); Basalto Intemperizado + Composto (Bi + C).

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostram que, a depender dos extratores utilizados, pode-se obter diferentes percepções sobre as alterações da fertilidade nos solos após o uso de pós de rocha distintos. Tais resultados indicam, entre outras coisas, que é necessário repensar as metodologias de análises de fertilidade, já que a depender do tipo de extrator não é possível constatar as reais mudanças que ocorrem nos solos, devido às interações das rochas com os ácidos disponibilizados pela atividade microbiana. Considerando que os ácidos cítrico e oxálico são geralmente encontrados na rizoesfera das plantas e que possuem capacidade de extrair melhor os nutrientes, é possível inferir que eles teriam melhores possibilidades de indicar a potencialidade real dos remineralizadores como um fertilizante efetivo.

REFERÊNCIAS

LEONARDOS, O.H, FYFE, W.S AND KRONBERG, B.I. 1976. Rochagem: O método de aumento da fertilidade em solos lixiviados e arenosos. Anais 29 Cong. Brasil. Geol., BH/MG, pp.: 137-145

LEONARDOS, O. H., THEODORO, S. C. H (1999) Fertilizing tropical soils for sustainable development. In: International workshop on Science for Sustainable development in Latin America and Caribe, 1999. Rio de Janeiro: Anais da Academia Brasileira de Ciências, 1999. v. 1. p. 143-153.

THEODORO, S. H., LEONARDOS, O. H., REGO, K. G., MEDEIROS; F. P. de, TALINI, N. L. e SANTOS, F. dos - 2012. Uso de rochas e materiais orgânicos para fertilização e remineralização dos solos. Workshop Insumos para agricultura Sustentável/Embrapa Clima Temperado. http://www.cpact.embrapa.br/eventos/2012/workshop_insumos/PALESTRAS%20PDF/Theodoro.pdf.

THEODORO, S. H.; LEONARDOS, O. H. Stonemeal: principles, potencial and Perspective from Brazil. In: Goreau, T. J., Larson, R. W. and Campe, J. Geotherapy: Innovative methods of soil fertility restoration, carbon sequestration and reversing CO2 increase. CRC Press. USA. p. 403-418. 2014

VAN STRAATEN, P. 2010. Rochas e minerais como fertilizantes alternativos na agricultura: uma experiência internacional. IN: Agrominerais para o Brasil/Eds. Francisco et. al. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, PP 235 - 264.

Relação entre as emissões de dióxido de carbono à atmosfera e o uso/cobertura entorno dos lagos tropicais e não tropicais

Thairiny Fonseca PEREIRA[1], Humberto MAROTTA[1].

[1] Universidade Federal Fluminense – UFF
thairinyfonseca1@id.uff.br ; humbertomarotta@id.uff.br

Resumo
Os lagos são importantes fontes de emissões globais de dióxido de carbono (CO_2) à atmosfera, as quais podem ser intensamente determinadas, em magnitude e variação, por fatores autóctones e alóctones na bacia de drenagem. O objetivo aqui foi avaliar a relação entre a pressão parcial de CO_2 (pCO_2) , as concentrações totais de Nitrogênio e Fósforo nas águas superficiais de lagos situados em regiões tropicais e não tropicais. Os lagos tropicais apresentaram concentrações de PT significativamente mais elevadas do que as não tropicais (Mann-Whitney, $p<0,05$), enquanto diferenças não significativas foram observadas para as concentrações de NT (Mann-Whitney, $p>0,05$). A maior frequência relativa de uso urbano no entorno pode ter contribuído para as mais elevadas concentrações de PT observadas nos lagos tropicais em comparação aos não tropicais. Em conclusão, nossos resultados sugerem que a diferença de pCO_2 entre uso/cobertura do solo entorno não é explicada apenas pela variação de nutrientes, outros fatores como a maior disponibilidade de luz solar associada as mais altas a temperaturas poderiam influenciar a pCO_2 nas águas eutróficas.

Palavras-chave: Efeito Estufa, Uso/Cobertura do Solo, Carbono, Lagos

1. Introdução

O aumento da liberação de gases que apresentam a propriedade de reter calor na atmosfera tem sido relacionado ao aquecimento do clima da Terra, processo denominado efeito estufa (ROYER *et al*., 2007). Dentre esses, o CO_2 é um dos mais importantes, além das fontes naturais, as emissões de CO_2 têm sido intensificadas pelo homem, constituindo um potencial direcionador do aquecimento global (VITOUSEK *et al*., 1997; IPCC, 2007), e seu fluxo dos ecossistemas à atmosfera é determinado pelo balanço entre a fixação de CO_2 pela produção primária e liberação de CO_2 pela respiração (COLE et al., 2000).

Os lagos são numerosos e espalhados pelas mais diferentes latitudes da superfície terrestre (DOWNING *et al*., 2006; TRINDADE, 1996), e seu papel no ciclo do C atmosférico pode ser alterado à medida que este tem um aumento de carga dos nutrientes (PACHECO *et al.*, 2013) que podem vir de distintas fontes a partir da alteração do uso do solo. A frequente localização nas porções de mais baixa cota torna os lagos, relevantes destinos ao aporte de C de vastas áreas na bacia de drenagem (LENNON, 2004; SOBEK *et al*., 2005; DUARTE *et al.*, 2005).

As mudanças no uso do solo causaram o envio de grandes quantidades de nitrogênio (N) lançado a partir da vegetação e do solo (VITOUSEK *et al*., 1997), que chegam até os sistemas lacustres via lixiviação. Esses valores são mais altos em torno das bacias hidrográficas que têm uma elevada densidade populacional, (HOWARTH *et al.,* 1996). Com o crescimento da população, também cresceu a demanda por alimentos, o que intensificou a agricultura e uso de fertilizantes (PACHECO *et al*., 2013). Assim as mudanças que ocorrem na utilização e cobertura do solo ocasionam alterações nos aportes alóctones que regulam os processos metabólicos de apreensão e liberação de CO_2 dos lagos à atmosfera (URABE *et al*., 2011; STAEHR *et al*., 2011). A urbanização e a agropecuária podem contribuir para a eutrofização (SCHINDLER *et. al.*, 2006). Os aportes de nutrientes que advêm das áreas entorno dos ecossistemas lacustres podem favorecer tanto os processos de síntese como de degradação da matéria orgânica (BIDDANDA *et al*., 2001, DUARTE *et al*., 1998). Dessa maneira, o principal objetivo foi avaliar a relação entre a pCO_2 e o uso/cobertura do solo ao entorno dos lagos.

2. Material e Métodos

A compilação de dados na literatura para pCO_2 e concentrações de N e P totais coletados simultaneamente nas águas lacustres superficiais foi realizada em dissertações/teses e artigos publicados em bases internacionais (*Scielo, Scopus e Web of Science*). Foi incluído lagos no gradiente de latitude entre 70° Norte e 35° Sul, sendo aproximandamente 290 tropicais (<24°) e 175 não tropicais (>24°), os quais apresentaram diferentes áreas (de 0,13 a 72,51 km²), profundidades médias (de 0,43 a 325 m) e classes predominantes de uso/cobertura do solo (urbano, agropecuário, floresta e campo). A pCO_2 foi compilada diretamente da literatura ou calculada a partir da lei de Henry, considerando a razão entre as concentrações de CO_2 e a constante de Henry para este gás em cada condição de temperatura e salinidade (WEISS, 1974).

3. Resultados e Discussão

Na comparação entre as águas lacustres de altas e baixas latitudes, as tropicais apresentaram concentrações de PT significativamente mais elevadas (mediana cerca de 71 %), do que as não tropicais (Mann-Whitney, $p<0,05$), enquanto diferenças não significativas foram observadas para as concentrações de NT (Mann-Whitney, $p>0,05$). Apesar do entorno dos lagos tropicais também apresentaram uma maior frequência relativa de uso urbano e menor de uso relacionado a agropecuária no entorno, a diferença de pCO_2 entre uso/cobertura do solo entorno não é explicada pela variação de nutrientes (Kruskal-Wallis $p<0,05$, Fig.1) entre eles seja em qualquer gradiente latitudinal.

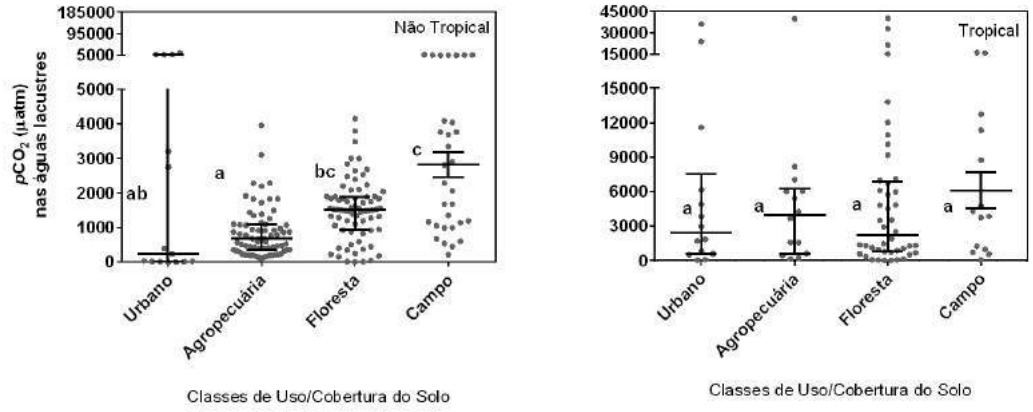


Figura 1: Valores de pCO_2 entre lagos não tropicais e tropicais com diferentes classes de uso/cobertura do solo. Barras horizontais ao centro indicam a mediana, enquanto barras horizontais nas extremidades inferior e superior os intervalos de interquartil de 25 e 75% respectivamente. Letras iguais em cada painel representam diferenças estatísticas não significativas (p>0,05, Teste de Kruskal-Wallis).

A maior frequência relativa de uso urbano no entorno pode ter contribuído para as mais elevadas concentrações de PT observadas nos lagos tropicais em comparação aos não tropicais, isto porque os efluentes domésticos tipicamente advindos da urbanização apresentam menor razão N:P do que as águas advindas de áreas agrícolas (DOWNING *et al.*, 1992). Além dessas diferentes relações significativas de pCO_2 com relação às concentrações de NT e PT, potencialmente atribuídas a diferenças no uso/cobertura do solo, as águas lacustres tropicais e não tropicais também apresentaram contrastantes variações de pCO_2 entre condições mais ou menos enriquecidas desses nutrientes.

4. Conclusões

A resposta da pCO_2 dos lagos ao enriquecimento de nutrientes pode ser diferenciada no gradiente latitudinal. Os resultados nas águas eutróficas sugerem que a maior disponibilidade a luz solar associada as mais altas temperaturas anuais poderiam favorecer mais a produção primária e o subsequente sequestro de CO_2 nos lagos tropicais do que naqueles não tropicais. E ainda que o uso e cobertura do solo entorno da área do lago poderá implicar nas concentrações de nutrientes e pCO_2 lacustre. Apesar dessa relevância e grande influência antrópica na bacia de drenagem, ainda são necessários mais estudos que abordem de forma integradora a complexa relação entre os nutrientes e o CO_2 das águas lacustres.

REFERÊNCIAS

BIDDANDA, B. A., COTNER, J. B. **Dominance of bacterial metabolism in oligotrophic relative to eutrophic waters.** Limnol. Oceanogr. American Society of Limnology and Oceanography, Inc. 2001.

COLE, J.J., et al. **Persistence of net heterotrophy in lakes during nutrient addition and food web manipulations** .Limnology and Oceanography 45, 1718-1730, 2000.

DOWNING, J. A., MCCAULEY, E. **The nitrogen: phosphorus relationship in lakes.** Limnol. Oceanogr., p. 936 – 945, 1992.

DOWNING, J.A.; et al. **The global abundance e size distribution of lakes, ponds, e impoundments.** Limnology e Oceanography, p. 2388-2397, 2006.

DUARTE, C. M.; AGUSTI, S. **The CO_2 balance of unproductive aquatic ecosystems.**Science 281, p. 234-236, 1998.

DUARTE, C.; M., PRAIRE, Y. T. **Prevalence of heterotrophy and atmospheric CO_2 emissions from aquatic ecosystems**.Ecosystems, p. 862-870, 2005.

HOWARTH, R. W., et. al. **Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to North Atlantic Ocean: Natural and human influences**, 1996.

IPCC.**Climate change 2007: The physical science basis.** Paris, p. 18, 2007.

LENNON, J. T., **Experimental evidence that terrestrial carbon subsidies increase CO_2 flux from lake ecosystems.** Oecologia 138, p 584-591. 2004.

PACHECO, F. S., ROLAND, F., DOWINING, J. A., **Eutrophication reverses whole-lake carbon budgets.** International Society of Limnology, p. 41 – 48, 2013.

ROYER, D. L.; BERNER, R. A.; PARK, J..**Climate sensitivity constrained by CO_2 concentrations over the past 420 million years**. Nature 446, 2007.

SCHINDLER, D.W., **Recent advances in the understanding and management of eutrophication**. Limnology and Oceanography vol. 51, p. 356-363, 2006.

SOBEK, S, TRANVIK, L. J., COLE, J. J. **Temperature independence of Carbon dioxide supersaturation in global lakes.** Global Biogeochemical Cycles, vol. 19, 2005.

STAEHR, P. A. et al. **Lake metabolism scales with lake morphometry and catchment conditions**. Aquatic Sciences, 2011.

TRINDADE, M. **Lagos: Origem, classificação e distribuição geográfica.** São Carlos: UFSCAR. p. 274; 4ª Ed. 1996.

URABE. J., et al. **Within-lake and watershed determinants of carbon dioxide in surface water: A comparative analysis of a variety of lakes in the Japanese Islands**. Limnol.Oceanogr., 56, by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc, 2011.

VITOUSEK, P.M., et al. **Human domination of Earth's ecosystems.**Science,vol. 277, p. 494-499,1997.

WEISS, R.F., **Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas.** Marine Chemistry 2, p. 203-215, 1974.

MODELO DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL, BASEADO EM INDICADORES GEOQUÍMICOS. APLICAÇÃO BACIA DO RIBEIRÃO ANICUNS GOIÂNIA, GOIÁS.

Tiago Godoi RIBEIRO[1], Geraldo Resende BOAVENTURA[2], Luciano Soares da CUNHA[3], Sandro Morais PIMENTA[4]

1 – Doutorando em Geociências Aplicadas, UNB – godoiribeiro@gmail.com; 2 – Departamento de Geociências, UNB - grbunb@unb.br; 3 – Departamento de Geociências, UNB - lucianosc@unb.br; 4 – Doutorando em Geociências Aplicadas, UNB – moraisecologia@gmail.com.

RESUMO: Atualmente, o planejamento do uso da terra tem ignorado as questões ambientais. A interferência do homem no meio natural agrava os problemas relacionados ao meio ambiente, seja em áreas urbanas ou não. Por este motivo é necessário o conhecimento dos recursos naturais para um planejamento racional do uso do solo, prevendo sua manutenção. Fatores como ocupação desordenada, assoreamento das margens de corpos d'água, lançamento de efluentes *in-natura* e deposição de resíduos sólidos em áreas inadequadas são problemas que devem ser discutidos, e amparados por pesquisas de cunho científico que deem o suporte necessário para ações por parte do governo, de forma a beneficiar o coletivo. A avaliação da qualidade do ambiente pode ser realizada com a análise de indicadores geoquímicos e apresentem as características que permitam os pesquisadores realizar a classificação de uma determinada área. No modelo proposto neste estudo, a qualidade ambiental será avaliada na bacia hidrográfica do Ribeirão Anicuns, localizado no município de Goiânia-GO, a partir da seleção de indicadores de qualidade do solo, da água e do ar. Considerando que o estudo encontra-se em andamento, foi realizado até o momento a classificação de uso da terra a partir de dados orbitais de sensoriamento remoto. Foi possível observar que a bacia avaliada encontra-se em avançado grau de ocupação urbana, que pode ser um fator agravante para piora da qualidade ambiental.

Palavras-chaves: Qualidade Ambiental, Ribeirão Anicuns, Uso da Terra.

ABSTRACT: Currently, the planning of land use has ignored environmental issues. The human interference in the natural environment aggravates the problems related to the environment, whether in urban areas or not. For this reason it is necessary to know the natural resources for a rational planning of land use, predicting its maintenance. Factors such as disorderly occupation, silting the banks of water bodies, launching in-natura wastewater and disposal of solid waste in inappropriate areas are problems that must be discussed and supported by scientific nature of research that give the necessary support to actions by the government, in order to benefit the collective. The evaluation of the environment can be performed with the geochemical analysis of indicators having the characteristics that allow the researchers to conduct the classification of a given area. In the model proposed in this study, the environmental quality will be evaluated in the basin of Ribeirão Anicuns, located in Goiânia-GO, from the selection of soil quality indicators, water and air. Whereas the investigation is ongoing, it was conducted to date land use classification from orbital remote sensing data. It was observed that the basin is evaluated in an advanced degree of urban settlement, which can be an aggravating factor for deterioration of environmental quality.

Keywords: Environmental Quality, Ribeirão Anicuns, Land Use.

1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental vem sendo muito discutida em todo o mundo nas últimas décadas. Nesse período, houve um grande crescimento populacional global e, além disso, devido ao êxodo rural, a concentração de pessoas na zona urbana, aumentou

sensivelmente. Esse processo de adensamento vem ocorrendo em todo o mundo, ocasionando maior desgaste dos recursos naturais. Tal concentração urbana, ligada ao crescimento desordenado e acelerado, tem provocado uma série de mudanças no ambiente. (Guerra e Cunha, 2011).

Diante dessa realidade, o homem começou a entender que a natureza não é infinita ou ilimitada, que pensar e colocar em prática novo modo de desenvolvimento e novas formas de uso e ocupação do solo permitirá alcançar melhor qualidade de vida em um meio equilibrado. É necessário, portanto, que os gestores planejem as cidades considerando os aspectos ambientais que compõem as regiões, seus componentes físicos, químicos, biológicos e socioeconômicos. Desta maneira, para garantir a conservação ambiental e um ambiente equilibrado e de boa qualidade, o modelo de desenvolvimento das cidades deve partir da análise da qualidade ambiental local como forma de subsidiar a formulação e o desenvolvimento de políticas públicas adequadas à capacidade de uso dos recursos naturais.

2. METODOLOGIA

Para a análise do atual uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do Ribeirão Anicuns em Goiânia foi realizado o mapeamento por meio de dados orbitais de sensoriamento remoto. Foram utilizadas imagens de satélite multiespectrais do tipo OLI (Landsat-8), Earth Explorer (NASA), de janeiro de 2015.

O procedimento utilizado para a determinação do uso do solo na bacia do Ribeirão Anicuns se deu por meio da classificação supervisionada, na qual se definiram as classes de interesse, onde os pixels das imagens foram enquadrados dentro das classes pré-definidas e calculados parâmetros estatísticos que as descreveram (LUCHIARI, 2001). Este método foi adotado devido ao conhecimento prévio da área de estudos e validações em campo.

3. QUALIDADE AMBIENTAL

A qualidade ambiental pode ser definida como um reflexo das funções do ambiente físico para os seres humanos, essas funções devem ser analisadas com base na ideia de sustentabilidade, através da qual as características dos elementos físicos são avaliadas conforme a funcionalidade que possuem (BRIGUENTI, 2005). Conceitualmente é considerada sob dois aspectos, o ecocêntrico que está diretamente relacionado com o grau de preservação, ou seja, quanto mais conservado o estado natural, maior é a sua qualidade e o antropocêntrico que considera a qualidade do meio como reflexo das funções do ambiente para os seres humanos. (SCOPE, 1995)

Em seu trabalho, La Rovere (2001) afirma a percepção da qualidade ambiental é determinada pela valoração relativa de cada componente associada às características naturais e antrópicas de cada região. Sendo assim, a avaliação de qualidade ambiental envolve elementos objetivos e subjetivos. Os elementos objetivos são avaliados através de estimativas e/ou medições dos impactos percebidos pela sociedade, sendo os elementos subjetivos representativos do juízo de valor que esta sociedade atribui às condições ambientais a que está submetida (LA ROVERE, 2001). Neste trabalho para a avaliação da qualidade ambiental serão considerados os elementos objetivos da área estudada, envolvendo indicadores geoquímicos de qualidade da água, do solo e do ar.

4. RESULTADOS PRELIMINARES

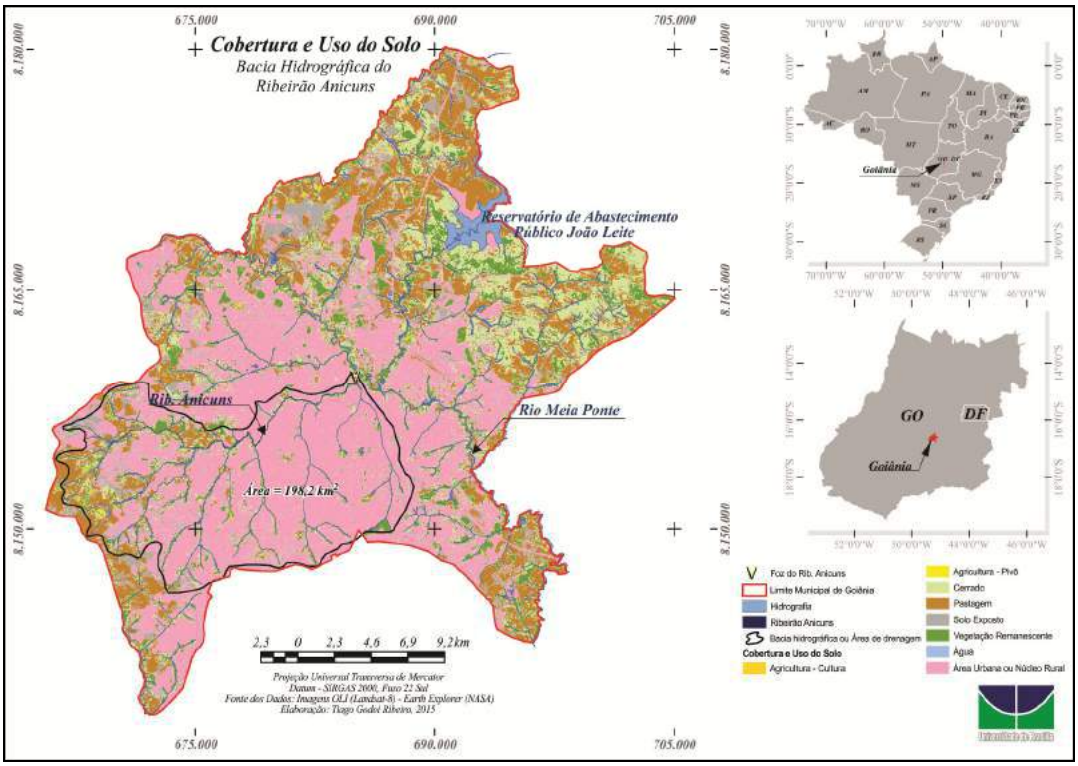
A elaboração do mapa de uso do solo da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Anicuns em Goiânia no ano de 2015 (Figura 01) se deu a partir de dados orbitais de sensoriamento remoto, conforme descrito no item 02. Foram identificadas oito classes de uso para o a área da bacia, são elas: água, área urbana, cultura, pivô, cerrado, pastagem, solo exposto e vegetação.

O quadro de áreas das classes identificadas no mapa de uso do solo no ano de 2015 pode ser visualizado logo abaixo na tabela 1.

USO DO SOLO NA BACIA DO RIBEIRÃO ANICUNS		
CLASSE	**ÁREA EM M²**	**ÁREA EM HA**
ÁGUA	7.429.161,05	742,93
ÁREA URBANA	308.652.406, 24	30.865,36
CULTURA	7.880.962, 42	788,15
PIVO	132.073, 31	13,21
CERRADO	105.788.822,42	10.579,27
PASTAGEM	147.102.717,21	14.710,63
SOLO	70.006.084,05	7.000,96
VEGETAÇÃO	90.572.781,56	9.057,67

Tabela 1 - USO DO SOLO NA BACIA DO RIBEIRÃO ANICUNS.

A partir da análise do mapa do uso do solo (Figura 1) podemos verificar que boa parte das Áreas de Preservação Permanente – APP, perderam sua cobertura vegetal. Diversas são as drenagens cuja mata ciliar foi suprimida, como é o caso do Córrego Botafogo, atualmente canalizado e margeado por uma via com pavimentação asfáltica para transito rápido.



A atual forma de ocupação influencia diretamente na qualidade ambiental, pois diversos impactos ambientais ocorrem no território municipal, seja no solo, no ar ou na água. Os lançamentos de efluentes nos corpos hídricos, disposição inadequada de resíduos, supressão da vegetação, principalmente nas áreas de APP, lançamento de águas pluviais nas drenagens sem os devidos cuidados, dentre outros fatores acarretam em diversos problemas ambientais, afetando a qualidade do ambiente na Bacia Hidrográfica do Ribeirão Anicuns em Goiânia, refletindo assim diretamente na qualidade de vida de sua população.

5. REFERÊNCIAS

BRIGUENTI, Ederson Costa. **O Uso de Geoindicadores na Avaliação da Qualidade Ambiental da Bacia do Ribeirão Anhumas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas, 2005.

GUERRA, Antônio José Teixeira, CUNHA, Sandra Baptista da (orgs.). **Impactos Ambientais Urbanos no Brasil**. Editora Bertrand Brasil. 8ª Ed. Rio de Janeiro, 2011.

LA ROVERE, Emilio Lèbre. **Instrumentos de planejamento e gestão ambiental para a Amazônia, cerrado e pantanal : demandas e propostas : metodologia de avaliação de impacto ambiental**. Ed. IBAMA. Brasília, 2001.

LUCHIARI, A. **Identificação da Cobertura Vegetal em Áreas Urbanas:** por Meio de Produtos de Sensoriamento Remoto e de um Sistema de Informação Geográfica. Revista do departamento de Geografia. São Paulo: USP, 2001.

SCOPE. **Environmental Indicators: a systematic approach to measuring and reporting on the environment in the contexto of sustainable development**, In: GOUZEE, N. & BILHARZ, S. Indicators of sustainable development for decision-making. N. Federal Plannig Office. Bruselas, 1995.

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA (IQA) NO CÓRREGO GRANADA, APARECIDA DE GOIÂNIA-GO.

Andressa Geise Ferreira BRANDÃO[1], Cássia Moreira dos SANTOS[2], Tiago Godoi RIBEIRO[3], Geraldo Resende BOAVENTURA[4], Sandro Morais PIMENTA[5]

1 – Graduanda em Saneamento Ambiental, IFG – andressa.geise@yahoo.com.br; 2 - Graduanda em Saneamento Ambiental, IFG – cassiamrr9@gmail.com; 3 - Doutorando em Geociências Aplicadas, UNB – godoiribeiro@gmail.com; 4 – Departamento de Geociências, UNB - grbunb@unb.br; 5 – Doutorando em Geociências Aplicadas, UNB – moraisecologia@gmail.com.

RESUMO: O estudo apresenta a determinação do Índice da Qualidade da Água (IQA) no córrego Granada em Aparecida de Goiânia – GO, no primeiro semestre de 2015. Foram escolhidos três pontos de amostragem e realizadas duas campanhas de coleta, sendo a primeira no mês de março e a segunda no final do mês de maio. Os parâmetros analisados foram: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, coliformes totais, sólidos totais dissolvidos, fósforo total, nitrogênio total e turbidez. Recomenda-se que seja realizado o adensamento dos pontos de amostragem e consequentemente uma ampliação do período de monitoramento, com intuito de avaliar e propor recomendações sólidas para melhor gestão da bacia hidrográfica estudada, objetivando diminuir a degradação da qualidade das águas.

Palavras chave: Qualidade das Águas, bacia hidrográfica, Córrego Granada.

ABSTRACT: The study presents the determination of the Water Quality Index (AQI) in the stream Granada in Aparecida de Goiania - GO, in the first half of 2015. They were chosen three sampling points and made two expeditions, the first being in March and the second at the end of May. The parameters analyzed were: temperature, pH, dissolved oxygen, biochemical oxygen demand, total coliforms, total dissolved solids, total phosphorus, total nitrogen and turbidity. It is recommended to be realized the density of sampling points and consequently an expansion of the monitoring period, in order to assess and propose solid recommendations for better management of the watershed studied, aiming to reduce the degradation of water quality.

Key words: Water Quality, watershed Stream Granada.

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável para a vida humana. Sabemos que ela é importante para manter a saúde e contribui de forma significativa para o desenvolvimento econômico, para que possa ser utilizada no abastecimento público é de suma importância manter sua qualidade.

Conforme Von Sperling (2005) a qualidade da água é resultado de interações entre fenômenos naturais e atuação do homem. Deste modo, podemos afirmar que a qualidade das águas é determinada em função das condições naturais e do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica.

Para avaliar o estado de poluição em que o recurso hídrico se encontra são utilizados índices de qualidade. Segundo Von Sperling (2005) os índices de qualidade não são um mecanismo de avaliação para atender á legislação ambiental, mas sim uma forma

de divulgação direcionada ao público. Portanto, utilizaremos o Índice de Qualidade da Água (IQA) para o estudo da bacia hidrográfica do córrego Granada localizado na região de Aparecida de Goiânia – GO.

2. QUALIDADE DA ÁGUA

Para Lima (2007) conhecer a qualidade da água disponível é fundamental para a gestão dos recursos hídricos. A qualidade da água é um termo que não diz respeito somente à determinação da pureza da mesma, mas também as suas características desejadas para os seus múltiplos usos. Assim, ao longo dos anos foram desenvolvidos vários índices e indicadores ambientais para avaliação da qualidade da água com base em suas características físico-químicas e biológicas.

Um desses índices é o IQA (Índice de Qualidade das Águas), o qual estabelece níveis e padrões de qualidade que possibilita a classificação das águas em classes, determinada pelo resultado encontrado no seu cálculo (LIMA, 2007).

O IQA – Índice de Qualidade das Águas utilizado pela CETESB é uma adaptação do índice da *National Sanitation Foundation (NSF).* O índice da NSF foi obtido a partir de um procedimento formal para combinar as opiniões de um grande painel de 142 especialistas de todas as partes dos Estados Unidos, baseado na técnica de Delphi da Rand Corporation.

O IQA é um instrumento de determinação da qualidade da água que tem como intuito disponibilizar ao público de forma simplificada os resultados encontrados em um único número. Segundo Almeida (2003, p. 81) o IQA é uma importante ferramenta existente para abordagem da qualidade da água dos mais variados corpos hídricos, o qual é usado nas suas várias formas como uma metodologia integradora, por converter várias informações num único resultado numérico.

3. METODOLOGIA

Para determinação da qualidade da água no córrego Granada foi utilizado o Índice de Qualidade das Águas (IQA), definido pela Companhia de Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2010) e comparado ao IQA NSF (IGAM-MG, 2005).

Este índice incorpora 9 parâmetros (ph, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, turbidez, sólidos totais, nitrogênio total, fósforo total e coliformes fecais) considerados relevantes para a avaliação da qualidade das águas.

O IQA é calculado pelo resultado ponderado das qualidades de água correspondentes aos parâmetros: temperatura da amostra, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20ºC), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez. (CETESB, 2010)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

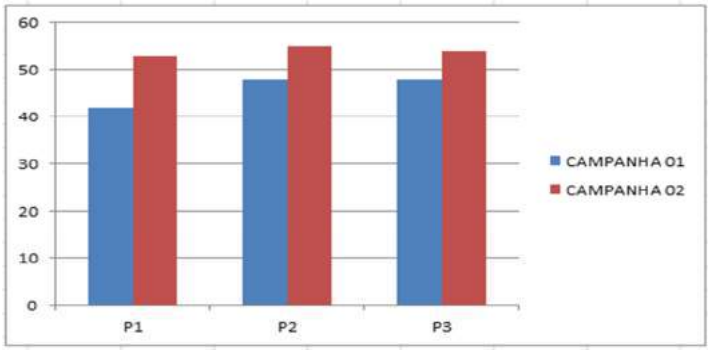
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O munícipio de Aparecida de Goiânia, segunda maior cidade em número populacional do estado de Goiás tem como principal rede hidrográfica o córrego Santo Antônio, dentre seus contribuintes está o córrego Granada, com extensão aproximada de 15,42 km².

4.2. IQA CÓRREGO GRANADA

O IQA foi calculado para os três pontos de amostragem no córrego Granada em Aparecida de Goiânia - GO no primeiro semestre de 2015, entre os meses de março e maio. O gráfico a seguir apresenta os valores quantitativos obtidos em cada ponto nos respectivos períodos.

Gráfico 1 – Valores quantitativos do IQA no córrego Granada.



Os resultados quantitativos demonstraram um aumento no período da campanha 02, o que significa que água no córrego Granada apresentou melhor qualidade.

Existem diferenças entre o IQA proposto pela CETESB (CETESB, 2010) e o IQA NSF (IGAM-MG, 2005) que é utilizado por Minas Gerais, estado que possui semelhança com estado de Goiás em relação ao setor industrial e econômico. Por isso realizou-se o cálculo qualitativo desse índice e comparou-se conforme o que é proposto pelos dois órgãos.

A tabela seguinte apresenta as diferenças nos valores qualitativos encontrados entre o IQA CETESB (CETESB, 2010) e o IQA NSF (IGAM-MG, 2005):

Tabela 5 – Valores qualitativos do IQA no córrego Granada.

ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA (QUALITATIVA)				
	CETESB		NSF (IGAM-MG)	
Pontos	CAMPANHA 01	CAMPANHA 02	CAMPANHA 01	CAMPANHA 02
P1	Aceitável	Boa	Ruim	Médio
P2	Aceitável	Boa	Ruim	Médio
P3	Aceitável	Boa	Ruim	Médio

Os resultados de qualidade entre os dois órgãos se mostraram distintos. Para os valores obtidos pela CETESB há predomínio das classificações “aceitável” e “boa”, enquanto que os valores obtidos pelo índice da NSF (IGAM-MG, 2005) classificam a água com qualidade “ruim” e “média”.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O IQA adaptado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2010) não indicou grau de poluição no córrego Granada, mas baseando-se pelos resultados do IQA NSF (IGAM-MG, 2005) pode-se perceber que existe poluição nos pontos amostrados no período chuvoso, o que pode ter sido causado pela presença de resíduos sólidos nas imediações do córrego Granada e carreamento de solos na água, provocando início de assoreamento. Isso porque a população cada vez mais ocupa localidades próximas ao recurso hídrico. Essa ocupação tem influenciado na quantidade de vegetação, uma vez que acontece a remoção da cobertura vegetal que protege o solo, ou seja, esse córrego tem sofrido com a ação antrópica.

O córrego Granada é indicado para possível área de controle e monitoramento pelos órgãos ambientais competentes, para que não aconteça mais ocupação nas proximidades e poluição. Deve-se também, sensibilizar a população local para que não jogue resíduos nas redondezas do recurso hídrico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. A. B.; SCHWARZBOLD, A. **Avaliação sazonal da qualidade das águas do arroio da cria Montenegro, RS com aplicação de um Índice de Qualidade de Água (IQA), 2002**. RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos Volume 8 n.1 Jan/Mar, p. 81–97, 2003.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO. **Índice de Qualidade das Águas**. 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/documentos/indices/01.pdf>. Acesso:02 abril 2015.

IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas**. Índice de Qualidade das Águas.** 2005. Disponível em: http://www.igam.mg.gov.br/gestao-das-aguas. Acesso em: 30 maio 2015.

LIMA, A. J. B. et al. **Avaliação do índice de qualidade da água (IQA) nos reservatórios com capacidade de acumulação de água acima de 5 milhões de metros cúbicos, monitorados pelo IGARN na bacia hidrográfica Apodí - Mossoró/RN nos anos de 2005 e 2006.** Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil, 2007. Disponível em:<http://www.seb-ecologia.org.br/viiiceb/pdf/1387.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2015.

SPERLING, M. V. **Introdução das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2005. 443 p.

Mercury flux to sediments in a highly-fertilized mangrove area of Southeastern Brazil

Wilson MACHADO[1], Christian J. SANDERS[2], Luciana M. SANDERS[3], Emmanoel V. SILVA-FILHO[1], Wanilson LUIZ-SILVA[4]

[1]Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150, Brazil, wmachado@geoq.uff.br
[2]National Marine Science Centre, School of Environment, Science and Engineering, Southern Cross University, P.O. Box 157, Lismore, NSW 2480, Australia
[3]National Marine Science Centre, School of Environment, Science and Engineering, Southern Cross University, Coffs Harbour, New South Wales, Australia
[4]Instituto de Geosciências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP 13083-970, Brazil

Abstract

Mercury flux to mangrove sediments in a highly industrial and urban area of southeastern Brazil, presented a negative relationship with anthropogenically-enhanced total organic matter contents. Mercury contamination records within a dated sediment column are in accordance with historical industrial activities and subsequent pollution control mechanisms in the regions. Furthermore, organic carbon stable isotope signatures ($\delta^{13}C$) showed a relationship with Hg content, evidencing that the accumulation of Hg is positively associated to algal organic matter deposition. In contrast, the elevated mangrove-derived organic matter input contributed to diluting the high Hg fluxes along the mangrove rhizospheres, consistent with the expected low Hg content of mangrove plants. Anthropogenic fertilization appears to favor Hg retention within the sediments, while negative effects of this toxic metal can be attenuated by mangrove organic matter dilution of Hg concentrations.

Keywords: Hg; contamination; rhizosphere; pollution history; sediments.

1. Introduction

There is limited information on Hg fluxes to tropical estuarine sediments (Sanders et al., 2006; Covelli et al., 2012) and subsequent continental shelf sediments (Figueiredo et al., 2013). Most of these studies represent non-contaminated or low-contaminated conditions, in which the estimated fluxes were lower than 30 ng cm^{-2} $year^{-1}$. Much higher Hg fluxes to sediments are recorded for heavily-polluted systems, as have been reported for Guanabara Bay (100 to 1800 ng cm^{-2} $year^{-1}$), Brazil, which receives elevated sewage input and the effluents of hundreds of industrial facilities that operate within its drainage basin (Covelli et al., 2012).

This study evaluates the relationships between Hg fluxes and anthropogenically-enhanced organic matter accumulation in a highly fertilized mangrove area, located in an estuary in the Cubatão and Santos municipalities, southeastern Brazil. Mercury accumulation was evaluated in a sediment core previously studied for organic carbon burial by Sanders et al. (2014), which demonstrated that these sediments presented an average carbon flux of nearly 1000 ng cm^{-2} $year^{-1}$, a value nearly four-times higher than that observed in a pristine

area nearby (Cananeia mangrove). This difference was explained by the high nutrient input from fertilizer industry and urban sources to the impacted estuary.

2. Study area and methods

The study site is within the Morrão River estuary, which is directly influenced by activities from a steel plant and a fertilizer plant harbor, which contributes to anomalously high concentrations of major and trace elements (Luiz-Silva et al., 2008; Machado et al., 2008b). Because radioisotopes such as ^{210}Pb are also enhanced in in this area, due to fertilizer plant refuses contamination (Machado et al., 2008b; Sanders et al., 2013), ^{210}Pb dating methods are not reliable for this estuary. Therefore, $^{239+240}$Pu dating was performed in the studied core by Sanders et al. (2014), resulting in a sedimentation rate estimation of 6.7 mm year^{-1} for the previous ~ 60 years. This 50 cm-length core was sampled in 2010 within a red mangrove (*Rhizophora mangle*) forest (23°52'38.03"S; 46°21'37.87"W). It was sectioned in 1 cm depth intervals. Mercury concentrations were determined in duplicate subsamples by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS), after digestion in 50% aqua regia during 1 hour at 70 ºC (Malm et al., 1989). Mercury fluxes to sediments were estimated from sedimentation rate (mm yr^{-1}), sediment dry bulk density (dry weight over original volume of each depth interval; g cm^{-1}) and Hg content (ng g^{-1}).

The analyses of total organic carbon (TOC) and nitrogen levels and carbon isotopic (δ^{13}C) signatures were performed by using a Flash Elemental Analyser coupled to a Delta V IRMS (isotope ratio mass spectrometer) Thermo Fisher, whereas $^{239+240}$Pu dating results were obtained by detailed methods described in Sanders et al. (2014). Grain size analysis was performed in a CILAS laser analyzer. Scandium (Sc) concentrations were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS), after total digestion of subsamples in an acid mixture ($HF/HClO_4/HNO_3$).

3. Results and Discussion

The sediment core profiles presented a low variability in grain size, with predominance of silt particles (68% to 74%). Relatively high total organic carbon (TOC) levels were observed (up to 18%), as may be expected in an area of enhanced nutrient load and subsequent increased mangrove rhizosphere development. The elevated organic matter content contained C/N ratios between 20 and 60 along with δ^{13}C signature typical of plant-derived organic matter. However, an increasing contribution of algal (phytoplankton and/or benthic algae) organic matter was noted in successively younger sediments, as δ^{13}C

signatures became lighter (up to –21‰) in response to a mixing between algae-derived and plant-derived sources (Meyers, 1997).

Mercury concentrations, scandium-normalized and TOC-normalized enrichment factors in relation to local background levels (inferred as that concentrations observed before the industrial development in the region, i.e. before middle 1960s) presented clear temporal variability in the studied core (Fig. 1). This was also noted in the flux to sediment profiles. A period of very low Hg concentration values (average ± SD = 25 ± 10 ng g^{-1}) was observed before the commencement of intense industrial development which started in this region towards the middle 1960s. The low values before development were similar to those recognized as background levels (< 50 ng g^{-1}; e.g., Machado et al., 2008a) and fluxes (< 20 ng cm^{-2} $year^{-1}$; e.g., Figueiredo et al., 2013) at a regional scale. Layers corresponding to the middle of the 1990s until 2010, presented intermediate Hg input, as determined through enrichment factors and fluxes, evidencing that effects of environmental control policies after in the late 1980s contributed to a decrease in Hg discharge to the study region.

Fig. 2 shows the relationships between Hg, TOC and $\delta^{13}C$. The records of mercury input to sediments are in agreement with the history of industrial development and pollution control events in the study area (Fig. 2). The organic carbon stable isotopes signatures against the Hg levels evidenced that the accumulation of this metal was positively associated to algal-derived organic matter input.

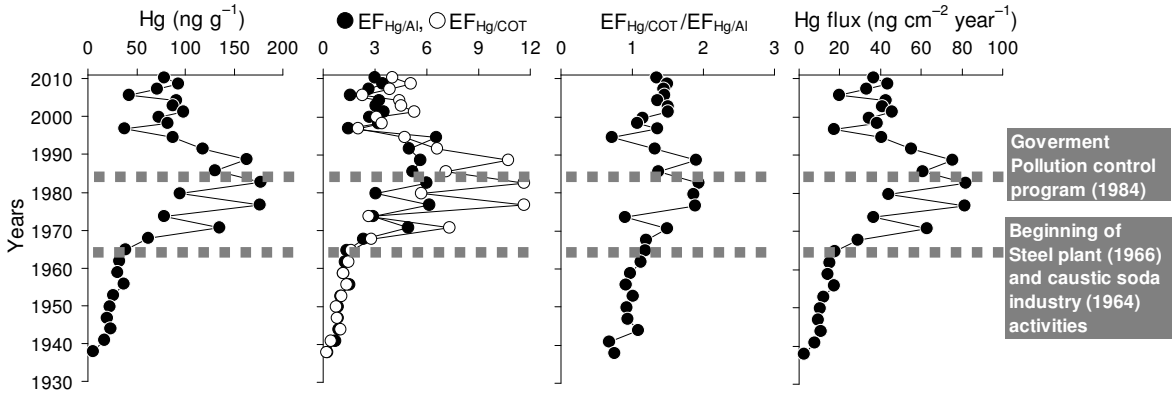


Fig. 1. Temporal variability of Hg concentrations, Hg enrichment factors (determined by Sc and organic carbon normalization), and Hg fluxes as related to time. Dotted lines indicate major events of the study area contamination history.

The elevated mangrove-derived organic matter input appears to display a dilution effect on Hg levels within the mangrove rhizospheres, which is expected due to the low Hg content of mangrove biomass (Lacerda, 1998). This dilution effect was evidenced by organic carbon-normalized Hg enrichment factors up to three-times higher than scandium-normalized Hg enrichment factors. Anthropogenic fertilization appears to favor Hg retention within the

sediments, while negative effects of this toxic metal can be attenuated by mangrove organic matter dilution of Hg concentrations.

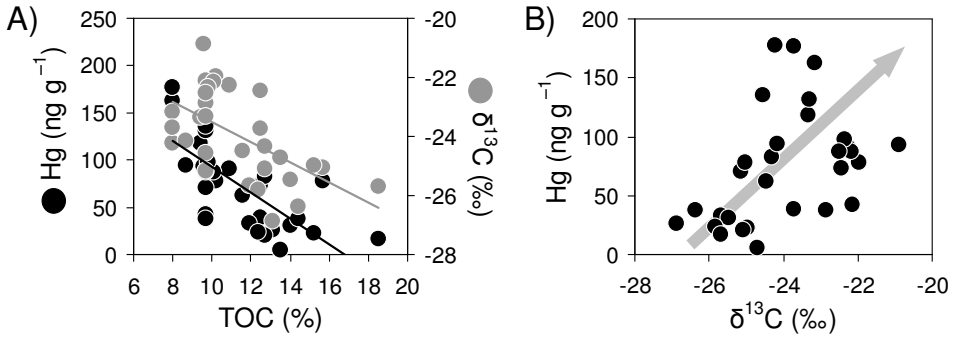


Fig. 2. This figure demonstrates the relation between: (A) Hg content and the total organic carbon content (TOC) and (B) Hg content and $\delta^{13}C$ values.

Acknowlegments: This project was funded by FAPESP (Proc. No. 08-11511-8).

4. References

Covelli, S., Protopsalti, I., Acquavita, A., Sperle, M., Bonardi, M., Emili, A., 2012. Spatial variation speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). Cont. Shelf Res. 35, 29-42.

Figueiredo, T.S., Albuquerque, A.L.S., Sanders, C.J., Cordeiro, L.G.M.S., Silva-Filho, E.V., 2013. Mercury deposition during the previous century in an upwelling region; Cabo Frio, Brazil. Mar. Pollut. Bull. 76, 389-393.

Lacerda, L.D., 1998. Biogeochemistry of Trace Metals and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. International Society for Mangrove Ecosystems, Okinawa.

Luiz-Silva, W., Machado, W., Matos, R.H.R., 2008. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão estuarine system, Brazil. J. Braz. Chem. Soc. 19, 1490-1500.

Machado, W., Santelli, R.E., Borges, A.C., Loureiro, D.D., Oliveira, E.P., Borges, A.C., Ma, V.K., Lacerda, L.D., 2008a. Mercury accumulation in sediments along an eutrophication gradient in Guanabara Bay, Southeast Brazil. J. Braz. Chem. Soc. 19(3), 569-575.

Machado, W., Luiz-Silva, W., Sanders, C., Patchineelam, S., 2008b. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. J. Environ. Radioact. 99, 1329-1334.

Malm, O., Pfeiffer, W.C., Bastos, W.R., Souza, C.M.M., 1989. Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. Rev. Bras. Prog. Cienc. 41, 88-92.

Meyers, P.A, 1997. Organic geochemical proxis of paleoceanographic, paleolimnologic, paleoclimatic processes. Org. Geochem., 27, 213-250.

Sanders, C.J., Santos, I.R., Silva-Filho, E.V., Patchineelam, S.R., 2006. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). Mar. Pollut. Bull., 52, 1085-1089.

Sanders, C.J., Eyre, B.D., Santos, I.R., Machado, W., Luiz-Silva, W., Smoak, J.M., Breithaupt, J.L., Ketterer, M.E., Sanders, L., Marotta, H., Silva-Filho, E., 2014. Elevated rates of organic carbon, nitrogen and phosphorus accumulation in a highly impacted mangrove wetland. Geophys. Res. Lett., 41, 2475-2480.

Sanders, L.M., Luiz-Silva, W., Machado, W., Sanders, C.J., Marotta, H., Enrich-Prast, A., Bosco-Santos, A., Boden, A., Silva-Filho, E.V., Santos, I.R., Patchineelam, S.R., 2013. Rare Earth Element and Radionuclide Distribution in Surface Sediments Along an Estuarine System Affected by Fertilizer Industry Contamination. Water Air Soil Pollut., 224, 1742.

Evolução de turfeiras e mudanças ambientais quaternárias na Serra do Espinhaço Meridional - MG

Márcio Luiz da SILVA[1], Alexandre Christofaro SILVA[2]

[1] Professor do IFSULDEMINAS (Campus Inconfidentes), Mestre em Ciência Florestal (UFVJM) e Doutorando em Geociências (UNICAMP): marcgeo10@yahoo.com.br
[2] Professor Associado do Departamento de Ciência Florestal (UFVJM). Caixa Posta 38, Rod. MGT 367, km 583, CEP 39100-000 Diamantina - MG.

RESUMO
Turfeiras são ecossistemas formados por acúmulo em sucessão de restos vegetais em locais que apresentam condições como baixas atividade de O_2 e disponibilidade de nutrientes, que inibem a atividade de microrganismos decompositores. A Serra do Espinhaço Meridional - SdEM possui litologias predominantemente quartzíticas e é caracterizada por apresentar variações de altitudes e áreas dissecadas entremeadas a superfícies de aplainamento, onde, nas depressões, ocorrem as turfeiras. Isótopos de carbono da matéria orgânica das turfeiras são frequentemente utilizados para detectar, por meio de mudanças na cobertura vegetal, variações climáticas no Quaternário. O objetivo desse trabalho foi mapear as turfeiras da porção norte da SdEM, discutir sua cronologia através de datações radiocarbônicas (^{14}C) e utilizar isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) visando detectar vestígios de mudanças ambientais regionais que ocorreram no Quaternário. As amostragens foram realizadas em seis turfeiras da SdEM. Para determinação da área e mapeamento das turfeiras foram necessárias observações de campo, imagens de satélite, fotografias aéreas e consultas a literatura especializada. Os dados obtidos foram analisados utilizando os softwares ENVI 4.5 e o ArcGIS 9.3. Foram coletadas treze amostras em diferentes profundidades em seis turfeiras, que foram processadas para determinação da composição isotópica e datações radiocarbônicas por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo. Segundo as datações radiocarbônicas realizadas, as turfeiras da SdEM teriam começado a se formar no Pleistoceno. Elas indicaram, através da composição isotópica, mudanças na cobertura vegetal ao longo do Quaternário, sugerindo uma interpretação e inferência que aponta para possíveis mudanças no clima local e regional.

Palavras-chave: matéria orgânica, isótopos de carbono, organossolos

1. Introdução

A Serra do Espinhaço Meridional - SdEM possui litologias predominantemente quartzíticas e é caracterizada por apresentar variações altimétricas e áreas dissecadas entremeadas a superfícies de aplainamento, onde, nas depressões, ocorrem as turfeiras.

As turfeiras são importantes reservatórios de carbono. Martinelli et al. (2009) estimaram que o estoque de carbono nos solos do planeta Terra seja da ordem de 1,6 trilhões de toneladas, distribuídos por cerca de 10 bilhões de hectares. Analisando em conjunto os dados de Gorham (1991) e Martinelli et al. (2009), obtém-se que as turfeiras representam 4,2 % dos solos do Planeta e estocam 28,4 % de seu carbono.

Em ambiente de acúmulo de matéria orgânica, a datação radiocarbônica pode fornecer informações a respeito da sucessão dos eventos e a composição isotópica permite identificar a origem da matéria orgânica do solo, tendo em vista que os vegetais podem ser separados de acordo com o seu ciclo fotossintético em C3 (árvores e arbustos), C4 (gramíneas tropicais) e CAM (bromélias, cactos). De acordo com Martinelli et al. (2009), as espécies C3 apresentam valores δ13C variando entre -24 e -38 ‰, espécies C4 apresentam valores entre -11 e -15 ‰ e espécies CAM apresentam valores entre -11 e -29 ‰.

O objetivo desse trabalho foi mapear as turfeiras da porção norte da SdEM, discutir sua cronologia através de datações radiocarbônicas (^{14}C) e utilizar isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) visando detectar vestígios de mudanças ambientais regionais que ocorreram no Quaternário.

2. Materiais e Métodos

O mapeamento das turfeiras na SdEM foi realizado com auxílio de fotografias aéreas, imagens do satélite Landsat-5 e imagens de radar. Os softwares utilizados foram o ENVI 4.5 e o ArcGIS 9.3. A validação do mapeamento foi realizada através de trabalhos de campo. Seis turfeiras (São Miguel, Pinheiro, Sempre vivas I, Sempre vivas III, Itambé I e Itambé II) foram mapeadas detalhadamente no campo e amostradas para caracterização dos organossolos (Embrapa 2006). Treze amostras dessas seis turfeiras foram coletadas em diferentes profundidades (porção inferior, média e superior), secas ao ar, moídas em grau de porcelana, passadas em peneiras de crivo 0,053 mm e enviadas para determinação dos isótopos de carbono ($\delta^{13}C$ e ^{14}C) por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo (Pessenda et al. 1991) no laboratório de ^{14}C do CENA/USP.

3. Resultados e Discussão

O setor norte da SdEM ocupa uma área de 1.180.109,00 ha, onde foram mapeados 14.287,55 ha são turfeiras, o que representa 1,2% da área total (Figuras 1 e 2). Turfeiras menores que 0,09 ha não foram contabilizadas nesse mapeamento, devido a resolução das imagens de satélite.

De acordo com as datações radiocarbônicas, as turfeiras da SdEM teriam começado a se formar a 42.175 ± 3.390 anos A.P., no final do Pleistoceno (Tabela 1). Os valores de $\delta^{13}C$ variaram de -20,25 a -28,04 (Tabela 1), evidenciando mudanças na estrutura e composição da vegetação da SdEM ao longo do Período Quaternário, embora tenham predominado plantas do ciclos fotossintéticos C_3 e CAM. As datações radiocarbônicas e os valores de $\delta^{13}C$ (Tabela 1), analisados em conjunto com o contexto geológico, geomorfológico, permitiram discutir alguns cenários relacionados com a gênese das turfeiras da SdEM e ao papel delas como testemunhos de mudanças paleoambientais.

Embora as turfeiras da SdEM, em sua maioria, tenham se formado sobre litotipos do Paleoproterozoico (Figura 1), sua gênese ocorreu no Período Quaternário. As turfeiras que ocupam as cotas altimétricas entre 1.000 a 1.200 e acima de 1.700 metros são, em geral, mais recentes (Holoceno) do que aquelas se encontram em posições entre 1.200 a 1.700 metros, que têm suas gêneses iniciadas no Pleistoceno (Figura 2 e Tabela 1).

Silva et al (2013), analisando a composição isotópica de turfeira da SdEM, não encontraram, em nenhum estágio da formação desse pedoambiente, o predomínio de espécies de ciclo fotossintético C_4. Esses resultados corroboram os obtidos por Zinck et al. (2011) em estudos realizados em turfeiras na Venezuela, que encontraram valores de $\delta^{13}C$ entre -23,4 e -27,3 ‰ e idades radiocarbônicas entre 6.435 e 200 anos A.P. Tanto as turfeiras estudadas por Zinck et al. (2011) como as européias

(Salgado-Labouriau, 2007) são do Holoceno e foram afetadas pela última glaciação (Würm-Wisconsin). As turfeiras da SdEM se formaram tanto no Holoceno como no Pleistoceno (Tabela 1).

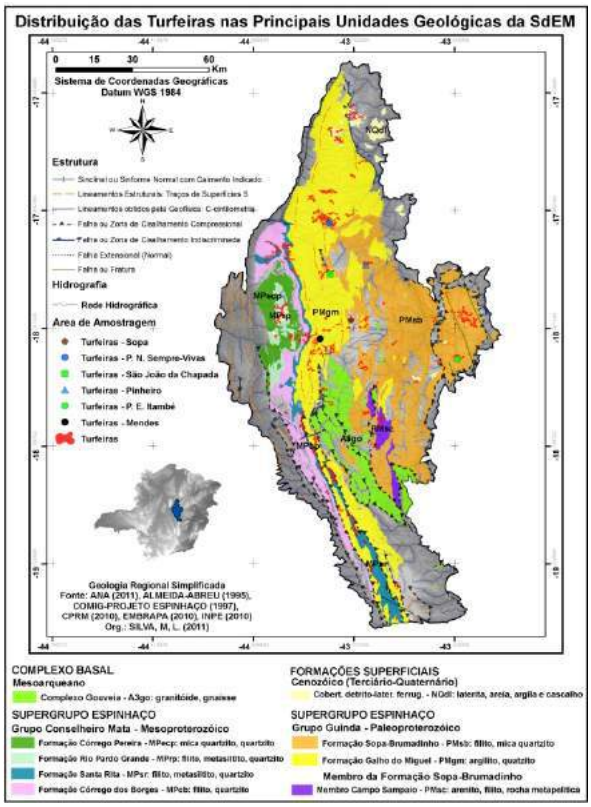


Figura 1. Área ocupada por turfeiras nas principais unidades geológicas da Serra do Espinhaço Meridional – SdEM.

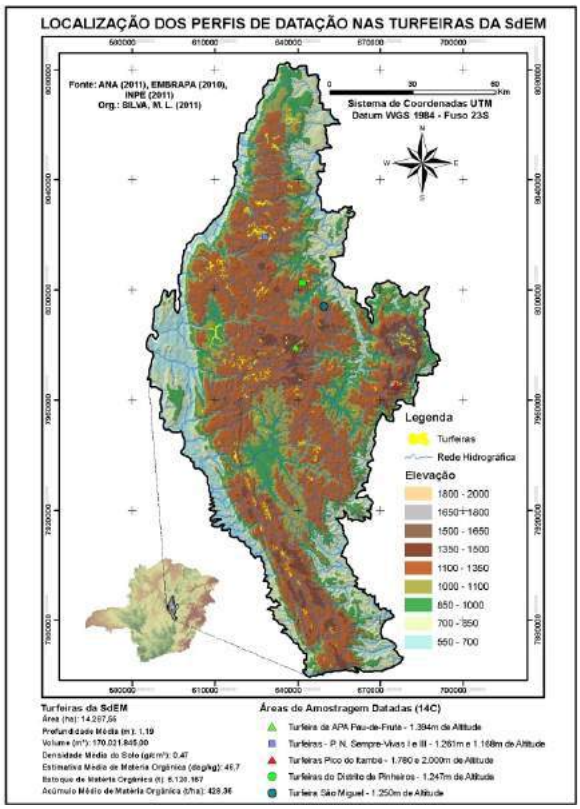


Figura 2. Altitudes e turfeiras mapeadas e datadas por ^{14}C na Serra do Espinhaço Meridional - SdEM.

Tabela 1. Idades radiocarbônicas e composições isotópicas de perfis de turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional - SdEM.

Local dos Perfis	Coordenadas		Altitude	Prof.	Idade ^{14}C	Iidade ^{14}C Calibrada	$\delta^{13}C$	N. Laborat.
		Longit.	(m)	(cm)	(anos A.P.)	(A.P./*I.C.)	(‰)	
Pinheiro	641495	8002200	1247	0-40	5010 ± 100	5585 – 5941	-20,86	CEN 1177
Pinheiro	641495	8002200	1247	124-164	18800 + 360 - 350	21517 - 23369	-23,72	CEN 1176
Sempre-Vivas III	623041	8022418	1168	3-6	Moderna	*1957 – 1959	-23,44	CEN 1174
Sempre-Vivas III	623041	8022418	1168	35- 40	890 ± 100	663 - 978	-23,65	CEN 1175
. Sempre-Vivas I	627917	8019052	1261	0-36	Moderna	*1957 – 1958	-20,57	CEN 1178
Sempre-Vivas I	627917	8019052	1261	36-72	5520 ± 170	5928 -6667	-20,25	CEN 1179
São Miguel	649691	7994039	1250	6-14	6800 ± 90	7.665 ± 165	-20,35	CEN 1045
São Miguel	649691	7994039	1250	78-86	23.450 ± 540	28.150 ± 1285	-21,42	CEN 1046
São Miguel	649691	7994039	1250	128-136	35.100 + 5450 ou -3220	38.850 ± 7835	-24,91	CEN 1049
São Miguel	649691	7994039	1250	158-170	38.100 + 2250 ou -1750	42.175± 3390	-21,45	CEN 1050
Itambé I	675923	7965062	1780	30-40	930 ± 75	1.120±135	-28,04	CEN 1051
Itambé II	674530	7964905	2000	0-6	Moderna	*1957 – 1959	-22,86	CEN 1052
Itambé II	674530	7964905	2000	12-18	3010 ± 70	3.185±185	-21,28	CEN 1053

Obs.: O resultado está corrigido para o fracionamento isotópico natural (-25‰) e apresentado em idade ^{14}C convencional em anos antes do presente (AP) em 1σ (68,3% de probabilidade). A idade calibrada, em anos A.P. ou Idade Clendário (IC) foi obtida por meio do Software Calib601.

Analisando-se em conjunto os teores de $\delta^{13}C$ e as idades radiocarbonicas entre e dentro das turfeiras (Tabela 1) pode-se inferir que aquelas que tiveram sua formação iniciada no Pleistoceno apresentam evidências de mudanças na composição florística de sua cobertura vegetal e aquelas com gênese iniciada no Holoceno não apresentam estas evidências, corroborando os resultados obtidos por Campos et al., (2010), Horak et.al., (2011) e Silva et al. (2013).

4. Conclusões

No Espinhaço Meridional, as turfeiras que se situam em posições altimétricas de 1.000 a 1.200 metros e acima de 1.700 metros são mais recentes (Holocênicas), ao passo que aquelas que ocupam posições entre 1.200 e 1.700 metros de altitude são mais antigas (Pleistocênicas). Na SdEM, elas começaram a ser formadas no Pleistoceno Superior (42.175 ± 3390 anos A.P.) e a composição florística de sua cobertura vegetal variou entre o Pleistoceno e o Holoceno, sugerindo mudanças paleoambientais.

As turfeiras da SdEM são ambientes com grande potencial para estudos cronológicos e de mudanças paleoambientais quaternárias. Além de isótopos de carbono, estudos palinológicos e de fitólitos devem ser levados a cabo com intuito de elevar a precisão das informações. Esse potencial evidencia a necessidade urgente e emergente de conservação e preservação desses pedoambientes.

5. Agradecimentos

À UFVJM, FAPEMIG, CNPq, CAPES.

6. Referências

CAMPOS, J. R. R. et. al. Pedochronoloy and development of peat bog in the environmental protection área Pau-de-Fruta – Diamantina, Brazil. **R. Bras. Ci. Solo**, 34, p. 1965-1975, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**s. Brasília, Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.

GORHAM, E. Northern peatlands: role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming. **Ecological Applications**, 1, p. 182-195, 1991.

HORÁK, I. et al. Pedological and isotopic relations of a highland tropical peatland, Mountain Range of the Southern Espinhaço (Brazil). **R. Bras. Ci. Solo**, 35, p. 41-52, 2011.

MARTINELLI, L. A et al. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo, Oficina de Textos, 2009. 144p.

PESSENDA, L.C.R. et al. O Laboratório de Radiocarbono do CENA/USP no Programa Internacional de Intercooperação Laboratorial de Resultados. **Química Nova**, 16, 3, 1993.

RIBEIRO, H. J. P. S. (org). **Estratigrafia de seqüências:** fundamentos e aplicações. São Leopoldo: Editora da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2001.

SALGADO-LABOURIAU, M. L. **Critérios e técnicas para o Quaternário**. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

SILVA, E. V. et al. Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical: I - composição florística, fitomassa e acúmulo de carbono. **R. Bras. Ci. Solo**, 37, p. 121-133, 2013.

ZINCK, J. A. et al. Tepui Peatlands: age record and environmental changes. In: _____., HUBER, O. (Eds.). **Peatlands of the Western Guayana Highlands, Venezuela:** properties and paleogeographic significance of peats. New York: Springer, 2011. p. 189-235 (Ecological Studies v. 217).

ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE CEPAS BACTERIANAS ISOLADAS DE MANGUE PARA BIORREMEDIAÇÃO DE BTX *IN SITU*

Wilma Brandão ANDRADE[1], Larissa Barreto PINHEIRO[2], Joil José CELINO[3], Fábio Alexandre CHINALIA[3]

[1] Bióloga, estudante de pós-graduação, Universidade Federal da Bahia, wilma_bio@hotmail.com

[2] Graduanda em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, larissapsy1@gmail.com

[3] Dr. Professor pesquisador Universidade Federal da Bahia, Joil@ufba.br, chinalia@hotmail.com

Resumo:

O objetivo desse trabalho foi isolar e caracterizar cepas bacterianas capazes de degradar BTX em ambiente de mangue para serem utilizadas em processos de biorremediação *in situ*. Os BTX são importantes constituintes de combustíveis fosseis e de fácil dissimilação ambiental por causa de seu relativo poder de dissolução em água. Portanto, processos de biorremedição são necessários para recuperar ambientes que são frequentemente contaminados por esses compostos como é o caso de região de mangue próximo a baia portuária. Foram isolados 6 cepas bacterianas com a capacidade de crescer em BTX como única fonte de carbono. Essas cepas foram cultivadas em meio mínimo mineral (BH) sendo o que o composto aromático foi suprido por via vapor em frasco lacrado. Dessas cepas destaca-se o isolado 155 C que demonstrou o maior coeficiente especifico de crescimento (0,38-0,57 h^{-1}) em benzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

Palavra-chave: BTXs, cinética, microbiologia, contaminação, bactérias

1. Introdução:

Uma importante parcela do processo de contaminação do meio ambiente pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados. Os vazamentos de combustíveis em áreas urbanas representam uma grande fonte de contaminação de compostos orgânicos. Desse modo, a principal preocupação é com a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de águas para consumo humano. A contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis representa sérios problemas a saúde pública, uma vez que as substâncias de maior solubilidade em água, como por exemplo, o benzeno é considerado perigoso por causar leucemias ao ser humano (FREIRE et al., 2000).

A contaminação de solos e águas subterrâneas por BTXs têm sido principalmente, devido a vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. Em eventos como estes, compostos orgânicos de baixa solubilidade em água vão se dissolvendo gradualmente formando plumas de águas poluídas na direção do fluxo da água, contaminando todo o volume do aquífero (COLIN BAIRD, 2000).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos presentes na gasolina como o benzeno, tolueno, os isômeros do xileno e etilbenzeno (fração aromática), chamado compostos BTEX, são considerados agentes carcinogênicos (CORSEUIL & MARINS, 1997; MORAIS & TAUK-TORNISELO,2004; CORSEUIL et al., 2004; TIBIRTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2004).

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, sua solubilidade em água é da ordem de 3 a 5 vezes maior. Hidrocarbonetos aromáticos têm também maior mobilidade em sistemas solo-água que hidrocarbonetos alifáticos, o que pode ser avaliado peio coeficiente de partição octanol: água, que é de duas a quatro vezes menor do que para hidrocarbonetos alifáticos. O menor coeficiente de partição implica baixa absorção no solo e maior mobilidade em água. Compostos aromáticos tendem a serem mais tóxicos cronicamente, além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento (WATTS et al.,2000).

A biorremediação é o processo mais utilizado na degradação de BTX. Este processo fundamenta-se na oxidação biológica por microorganismos, decompondo a matéria orgânica em substâncias mais simples como CO2 e H20 (ou CH4 e CO2), com custos relativamente baixos. Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos. A capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um feito bem documentado. (MILLS et al., 2003; MEYSAMI et al., 2003).

2. Objetivo

Caracterizar e comparar a cinética de crescimento de cepas isoladas de mangue crescidas em benzeno, tolueno e xileno (BTX) para finalidade de biorremediação (bioaugumentação) em *in situ*.

3. Materiais e Métodos

Foram selecionadas para o teste de cinética de crescimento em BTXs separados, seis cepas dos isolados através das análises de PCR utilizando *primers* específicos no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), localizado na Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

Para crescimento das amostras, utilizou-se placas de Petri Agar Mueller Hinton (MH), onde foram estriadas para crescimento de biomassa a 30ºC em estufa tipo BOD durante 24 horas. No dia seguinte foi feito o *overnight* dessas amostras, onde em erlenmeyer de 250 ml foram adicionados 150 ml de meio Buschnell Haas (BH), colocado uma alça de platina da cepa bacteriana dentro do meio mineral mínimo, previamente autoclavado e acrescentado

uma gota de Tolueno, benzeno e xileno (10 µl) ao elernmeyer e fechado rapidamente com um chumaço de algodão para evitar que evaporasse os BTXs. Em outros elernmeyers foram colocados também a mesma concentração de meio BH e fechados com rolhas anti ácidas sendo inserido na parte inferior de cada rolha um balão de 10 centímetros de altura, 0,5 cm de diâmetro e de abertura do balão de 5mm, onde por sua vez, foi colocado 2 ml de cada um dos compostos separadamente para a formação de gás formado pelos BTXs , fechados e levados ao orbital shaker sob agitação de 120-125 rpm entre 12 – 16 horas para seu crescimento tendo como fonte de carbono somente os BTXs.

No dia seguinte é retira uma alíquota de 10 % (1,5 ml) do volume total e colocado nos elernmeyer que ficaram em agitação *overnight* tendo três triplicatas para cada exemplar (R1, R2 e R3). Em seguida, na primeira amostragem no tempo (T0) é transferido para retirada 1000 µl para ser analisado em espectrofotômetro, com comprimento de 550 nn, e 00 µl para fazer diluição seriada das amostras. Foram feitas nove amostragens em diferentes tempos (T0, T2, T4, T5, T6, T7, T8, T10, T12), completando assim doze horas de análises em diferentes diluições, onde nos tempos T0, T2, T4, a diluição foi 10^{-3}, nos tempos T5, T6, T7, T8 a diluição foi 10^{-4} e nos tempos T10 e T12, a diluição foi 10^{-2}, sendo plaqueados com uma pipeta semiautomática de 10 µl (correspondente a uma gota) em triplicatas.

Após 24 horas, as placas foram contadas com ajuda de um contador de colônias eletrônico e as três gotas da mesma diluição foram somadas e tiradas a média das mesmas. Com a ajuda do Excel for confeccionado os gráficos para Unidade Formadora de Colônia (UFC) e Densidade Ótica (D.O.).

4. Resultados e discursões

Tabela 1.0: Resultados experimentais das cepas microbianas com as velocidades de crescimento realizados com os compostos benzeno, tolueno e xileno (BTXs) em 12 horas.

	µespecifico (h^{-1})		
Cepas	Xileno	Tolueno	Benzeno
128 A	0,37	0,28	0,40
128 B	0,34	0,25	0,31
67 C	0,34	0,29	0,13
155C	0,46	0,38	0,57
155i	0,18	0,36	0,39
05A	0,31	0,26	0,30

Foram isolados 6 cepas bacterianas com a capacidade de crescer em BTX como única fonte de carbono. Essas cepas foram cultivadas em meio mínimo mineral (BH) sendo o que o composto aromático foi suprido por via vapor em frasco lacrado. Dessas cepas destaca-se o

isolado 155 C que demonstrou o maior coeficiente especifico de crescimento (0,38-0,57 h^{-1}) em benzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

Analisando os resultados experimentais das cepas bacterianas a Tabela 1.0, mostra que a cepa 155 C para xileno foi a que teve a maior coeficiente de crescimento (0,47 h^{-1}), para o tolueno a cepa bacteriana obteve maior coeficiente de crescimento 0,38 hora seguido do benzeno 0,57 hora. Já a cepa 05 A para xileno teve um menor coeficiente de crescimento (0,18 h^{-1}), em tolueno o 128 B teve o coeficiente de0,25 h^{-1} e benzeno com o menor coeficiente de crescimento 67 C 0,13 h^{-1}.

Com o processo de bioaugumentação, os microrganismos *in situ* podem degradar significativamente estes contaminantes (benzeno, tolueno e xileno), já que em teste em laboratório foi possível observar e avaliar a velocidade de crescimento de biomassa por hora, tendo os BTX como única fonte de carbono. Portanto, processos de biorremedição são necessários para recuperar ambientes que são frequentemente contaminados por esses compostos como, em região de mangue próximo a baia portuária.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental,** Rio de Janeiro, v. 2, p. 50-54, 1997.

CORSEUIL, H.X; KAIPPER, B.I.A.; FERNANDES, M. Cosolvencyeffect in subsurface systems contaminatedwithhydrocarbonsand etanol. **WaterRecearch**, Orlando, v. 38, n. 6, p.1449-1456, 2004.

MORAIS, E. B.; TAUK-TORNISIELO, S. M. biodegradação de Resíduos Oleosos de Refinaria de Petróleo através do Sistema de Biopilhas. In: ENCONTRO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA, 9., Curitiba, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P. Contaminação de águas por BTEX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 441, 2004.

WATTS, R.J., HALLER, D.R, JONES, A.P., TELL, A.L. A foundation for therisk-basedtreatmentofgasoline-contaminatedsoilsusingmodifiedFenton'sreactions. **J. Hazard. Mater**. v.76, p.73, 2000.

FREIRE, S. R.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P.; **Quim. Nova**, v.23, p. 504. 2000.

Geoquímica Analítica e Experimental

Subducção como mecanismo de transporte de nitrogênio e sua relação com a origem e manutenção da vida na Terra: Uma abordagem experimental

Daniel Grings CEDEÑO[1,*], Rommulo Vieira CONCEIÇÃO[1], Márcio R. Wilbert DE SOUZA[1], Roberto V. Schmitz QUINTEIRO[1], Larissa Colombo CARNIEL[1,2], Milton Luiz Laquintinie FORMOSO[1]

[1]Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, IGEO/UFRGS, Porto Alegre

[2]MInstitut für Mineralogie, Universität Münster, Münster, Alemanha

[*]Autor correspondente: daniel.gringscedeno@gmail.com

Resumo: Apesar de ser um dos principais elementos para a manutenção e construção da vida na Terra, o ciclo do nitrogênio em escala planetária ainda é uma grande incógnita. Sabe-se que esse elemento pode estar presente em fases mantélicas, como clinopiroxênios e diamantes, mas não há dados suficientes para entender como o nitrogênio se encontra presente nos níveis profundos da Terra, tampouco como é o mecanismo que conecta (ou que conectou) eficientemente o nitrogênio atmosférico com o mantélico. Este estudo realizou experimentos com argilas dopadas com NH_4^+ em pressões de 2,5 a 7,7 GPa e temperaturas de até 700ºC, que simulam zonas de subducção em diferentes contextos. Os dados obtidos dos experimentos, através de DRX e FTIR, mostram que as zonas de subducção podem ser eficientes mecanismos de transporte de nitrogênio e que argilominerais (como esmectitas) são excelentes agentes transportadores. As transformações de fase que esse mineral sofre, quando submetido a altas pressões e temperaturas, mostram que a estrutura do mineral é modificada no sentido de prender o amônio entre as folhas tetraédricas-octaédricas-tetraédricas do mineral mesmo quando a estrutura é modificada para uma estrutura de mica (para essa composição, a fase micácea obtida foi tobelita, uma mica de amônio, análoga à muscovita). As condições em que essas transformações de fase ocorrem mostram que para que ocorra o transporte do nitrogênio, a subducção envolvida deve possuir baixo gradiente geotérmico, o que requer uma placa antiga ou um ângulo de inclinação alto. Caso contrário, o nitrogênio (assim como demais voláteis) serão perdidos nas fusões e liberados na atmosfera.

Palavras-chave: Petrologia experimental, Ciclo planetário do nitrogênio, Zona de subducção.

Abstract: Although it is one of the main elements for maintenance and construction of life on Earth, nitrogen cycle on a planetary scale is still not well understood. We know that this element may be present in mantle minerals, such as clinopyroxenes and diamonds, but there is not enough data to understand how nitrogen is present in the Deep Earth, or which mechanism efficiently connects (or connected) atmospheric nitrogen to mantelic. Data obtained in this research suggest that subduction zones may be efficient mechanisms to transport nitrogen and clay minerals (such as smectites) are excellent conveyors. In this study, NH_4-bearing smectites were exposed to pressures between 2.5 and 7.7 GPa and temperatures up to 700ºC, conditions that simulate subduction zones in different contexts. Data obtained by XRD and FTIR on the experiments show that subduction zones can be efficient mechanisms

to transport nitrogen and that clay minerals (such as smectites) are excellent conveyors. Phase transformations that this mineral suffers, when exposed to HPHT conditions, show that the ineral structure change in the sense to lock ammonium between the tetrahedron-octahedron-tetrahedron sheets, even when the structure becomes a mica structure (for this composition, the mica phase obtained was tobelite, an ammonium mica, analogous to muscovite). The exact conditions in which such transformations occur show that the subduction involved in the transport must have a low geothermal gradient, what requires an ancient plate or a high subduction angle. If this condition is not attended, nitrogen (and other volatiles present) will be lost to the melt and released in the atmosphere.
Key-words: Experimental petrology, Nitrogen planetary cycle, Subduction zone.

1. Introdução

O nitrogênio é um elemento extremamente importante e presente nos ciclos biológicos e atmosféricos. Cerca de 78% da atmosfera terrestre é composta por esse elemento (Bebout *et al*., 2013) e existe uma relação direta dele com os organismos vivos. Ele é um dos nutrientes mais importantes no solo para o crescimento e desenvolvimento de vegetais, além de estar presente em grande quantidade em todos os organismos vivos (um dos principais constituintes do código genético).

Em termos geológicos, porém, não se conhece a escala da importância do nitrogênio para processos atuais (fusões mantélicas e zonas de subducção) e passados (acresção planetária e origem do planeta). O nitrogênio não constitui um componente importante em minerais de regiões rasas da Terra, ao contrário do que ocorre com outros voláteis como o argônio, o cloro e o flúor.

Sabe-se que existe nitrogênio em quantidades apreciáveis no manto terrestre, sendo que esse reservatório poderia ser maior do que o atmosférico (Bebout *et al.*, 2013). Isso é evidenciado pela presença de inclusões de nitrogênio em diamantes profundos (de mais de 250 km), como os de Juína (MT) e por estudos experimentais (Watenphul *et al.*, 2010; Li *et al*., 2013; Li & Keppler, 2014). Não se sabe ainda como ou quando esse nitrogênio migrou para o manto. Ele pode estar em profundidade desde a formação do planeta ou ter sido levado para lá pelo mecanismo de subducção desde a sua primeira ocorrência.

O objetivo do presente estudo é verificar a estabilidade uma esmectita dopada com NH_4^+ sob altas pressões (até 7,7 GPa) e altas temperaturas (até 700ºC). Tais condições refletem aquelas encontradas em zonas de subducção com diferentes comportamentos térmicos. A esmectita enriquecida em NH_4^+ foi obtida a partir de uma montmorilonita (esmectita cálcica) na qual o Ca^{+2} foi substituído por NH_4^+.

2.Metodologia

Para a realização dos experimentos, utilizamos uma prensa hidráulica de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal, com capacidade para atingir pressões de até 7,7 GPa e temperaturas de ~2000ºC. A metodologia experimental e configurações utilizadas pelo grupo

(Carniel *et al.*, 2014; Stefani *et al.*, 2014) garantem a transmissão de pressão da prensa para a amostra de forma hidrostática, através de gaxetas de carbonato de cálcio e configuração interna de hBN (nitreto de boro hexagonal). A temperatura é fornecida para a amostra através de um cilindro de grafite aquecido por uma corrente elétrica. Asseguramos a precisão das condições de pressão e temperatura através de constantes calibrações envolvendo transição de fase de metais calibrantes em pressões específicas e a relação de resistividade e potência e termopar de Pt-$Pt_{87}Rh_{13}$. Os experimentos foram realizados em condições levemente redutoras (amostra condicionada em cápsulas de grafite) em pressões variando de 2,5 até 7,7 GPa e temperaturas ambiente até 700ºC durante 8 horas. Utilizamos também uma prensa tipo DAC (*diamond anvil cell*) para experimentos em temperatura ambiente e pressões de até 12 GPa e um forno de alta potência (Carbolite BFL) para experimentos a pressão ambiente e temperaturas de até 700ºC, com duração de 24 horas. A amostra inicial consistiu-se de uma montmorilonita dioctaétrica (Calarge, 2001), onde o cátion interlamelar (Ca^{+2}) foi trocado por NH_4^+. A troca catiônica foi feita com o auxílio de uma solução de acetato de amônio a 1 M, submetendo-se a amostra a banhos consecutivos.

A análise dos experimentos foi feita, primeiramente, por difração de raios-x (DRX) na amostra natural e em todas amostras resultantes dos experimentos, a fim de determinar as mudanças de fase sofridas pela esmectita. Análises por Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) também foram feitas nestes mesmos materiais para detectar a presença do amônio e o seu comportamento através da identificação de suas bandas vibracionais características. Imageamento de alta resolução e alta magnificação em Micrscópio Eletrônico de Varredura por análise de elétrons secundários (MEV-SE) foi utilizado para definir mudanças morfológicas nos grãos da esmectita.

3.Resultados e Discussões

A difração de raios-x demonstra que há mudanças significativas na estrutura do mineral, principalmente na distância interplanar (evidenciada pelo pico basal 001), em função das condições de pressão e temperatura em que a esmectita dopada com NH+ é exposta. Primeiramente, em condições de temperatura <400ºC (tanto em 2,5 quanto em 4 GPa) ocorre alargamento significativo do pico 001, e pequena mudança em sua posição, de 12,33 Å para 11,85 Å. Em temperaturas mais altas (>500ºC) ocorre um deslocamento muito significativo do pico a 4 GPa, para 10,50 Å.

As análises por FTIR evidenciam as bandas em 3270, 3070, 2835 e 1455 cm^{-1}, típicas das ligações entre N e H (*stretching* e *bending*), demonstrando que o NH_4^+ encontra-se presente na amostra durante toda a transformação sofrida pelo argilomineral, devido as mudanças de pressão e temperatura. Isso mostra a eficiência da esmectita em reter o amônio em sua estrutura. Os dados produzidos em MEV-SE mostram uma mudança significativa na

morfologia dos grãos da esmectita, que passa de lamelas organizadas como “repolhos” com até 5 μm de diâmetro (na amostra em condições ambientes) para grãos hexagonais, com ~2 μm de diâmetro (a 4 GPa e 500ºC).

Os dados obtidos mostram que a esmectita sofre duas transições de fase a medida que a temperatura a aumenta: a primeira, desorganiza a estrutura do ponto de vista cristalográfica, transformando-a num interestratificado ilita-esmectita; a segunda, reorganiza esse interestratificado em um mineral com estrutura de mica. Essa última fase possui características cristalográficas e espectroscópicas típicas de tobelita, uma mica natural de amônio (análoga à muscovita). A tobelita é um mineral relativamente raro, produzido em ambientes redutores (dentro da zona de estabilidade do grafite).

Os dados produzidos neste trabalho corroboram a hipótese de que zonas de subducção poderiam ser capazes de transportar voláteis (incluindo nitrogênio) para zonas profundas do manto. O trabalho de Maruyama & Okamoto (2007) demonstra que subducções classificadas como frias possuem grande potencial de transporte de voláteis para o manto. Nossos dados, somados aos desses autores, sugerem uma importante relação entre as zonas de subducção e a presença de nitrogênio na atmosfera, uma vez que o caráter levemente oxidante dos fluidos superficiais, levados ao manto pela subducção teriam capacidade de oxidar amônio presente no manto superior, liberando-o na atmosfera na forma de N_2. Isso pode ter sido de fundamental importância para o início da vida, uma vez que o nitrogênio (apesar de seu caráter altamente volátil) não estar presente na atmosfera primitiva, quando o manto ainda teria um caráter fortemente redutor (Mikhail & Sverjensky, 2014).

Referências

Bebout, G.E.; Fogel, M.L.; Cartigny, P. 2013. *Nitrogen: Highly Volatile yet Surprisingly Compatible*. Elements, v. 9, n. 5, p. 333-338.

Calarge, L.M. 2001. *Estudos mineralógicos e geoquímicos de bentonitas do sul da Bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo, Uruguai)*. Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre, Brasil.

Carniel, L.C.; Conceição, R.V.; Dani, N.; Stefani, V.F.; Balzaretti, N.M.; dos Reis, R. 2014. *Structural changes of potassium-saturated smectite at high pressures and high temperatures: Application for subducction zones*. Applied Clay Sciences, v. 102, p. 164-171.

Li, Y.; Wiedenbeck, M.; Shcheka, S.; Keppler, H. 2013. *Nitrogen solubility in upper mantle minerals*. Earth and Planetary Science Letters, 377-378, p. 311-323.

Li, Y.; Keppler, H. 2014. *Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 129, p. 13-32.

Maruyama, S.; Okamoto, K. 2007. *Water transportation from the subducting into the mantle transition zone*. Gondwana Research, v. 11, p. 148-165.

Mikhail, S.; Sverjensky, D.A. 2014. *Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth’s nitrogen-rich atmosphere*. Nature Geoscience, v. 7, p. 816-819.

Stefani, V.F.; Conceição, R.V.; Carniel, L.C.; Balzaretti, N.M. 2014. *Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions*. Applied Clay Science, v. 102, p. 51-59.

Watenphul, A.; Wunder, B.; Wirth, R.; Heinrich, W. 2010. *Ammonium-bearing clinopyroxene: A potential nitrogen reservoir in the Earth’s mantle*. Chemical Geology, v. 270, p. 240-248.

Metodologia de determinação de elementos-traço em fases minerais de formações ferríferas bandadas por LA-ICP-MS

Denise V. M. de SOUSA[1], Hermínio A. NALINI Jr.[1], Geraldo M. S. SAMPAIO[1], Adriana T. de ABREU[1], Cristiano de C. LANA[1]

1- Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Geologia (DEGEO), Ouro Preto, MG. deniseversiane2@yahoo.com.br, nalini@degeo.ufop.br, geraldomssampaio@gmail.com, adrianatropia@gmail.com, cristianodeclana@gmail.com.

Resumo

O estudo da composição química das fases minerais de formações ferríferas (FF), principalmente dos elementos-traço, é uma ferramenta importante no entendimento da gênese dessas rochas e da contribuição das fases na composição da rocha total. A baixa fração em massa de tais elementos nas fases minerais presentes neste tipo de rocha requer um procedimento analítico adequado. A técnica de ablação a laser acoplada ao ICP-MS (LA-ICP-MS) tem sido bastante utilizada para determinação de elementos-traço em amostras geológicas. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é desenvolver curvas de calibração para determinação dos elementos-traço (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) em fases minerais de formações ferríferas bandadas por LA-ICP-MS. Diversos materiais de referência certificados (MRC) foram utilizados para a calibração do equipamento. As condições analíticas foram checadas pelo MRC NIST SRM 614. Os resultados obtidos foram satisfatórios, já que as curvas apresentaram bons coeficientes de linearidade, boa acurácia e precisão dos resultados.

Palavras-chave: formações ferríferas, LA-ICP-MS, elementos-traço

Abstract

The study of the chemical composition of mineral phases of iron formation (FF), especially of trace elements, is an important tool in the understanding of the genesis of these rocks and the contribution of the phases in the composition of whole rock. Low mass fraction of such elements in the mineral phases present in this rock type requires a suitable analytical procedure. The laser ablation technique coupled with ICP-MS (LA-ICP-MS) has been widely used for determination of trace elements in geological samples. Thus, the aim of this study is to develop calibration curves for determination of trace elements (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) in mineral phases of banded iron formations by LA-ICP-MS. Several certified reference materials (CRM) were used for calibrate the equipment. The analytical conditions were checked by CRM NIST SRM 614. The results were satisfactory, since the curves showed good linearity coefficients, good accuracy and precision of results.

Keywords: iron formation, LA-ICP-MS and trace elements.

1. Introdução

O estudo da composição química das formações ferríferas bandadas (FFB) proterozóicas e de suas fases minerais é uma ferramenta importante no entendimento da origem dessas rochas que, além de constituírem a principal fonte de minério de ferro do mundo (Spier *et al.* 2007), podem auxiliar na compreensão da evolução atmosférica, da composição química dos oceanos e da história evolutiva do planeta Terra (Pickard 2003).

Dentro deste contexto, há um interesse na determinação de elementos-traço, principalmente os elementos terras raras (ETR), já que a abundância e a distribuição relativa desses elementos em FFB é considerada uma ferramenta poderosa para entender os ambientes geológicos e processos ocorridos (e.g. Frei *et al.* 2008). Porém, a determinação

de elementos-traço neste tipo de matriz, requer um procedimento analítico específico, devido à baixa fração em massa desses elementos nos minerais presentes nas amostras. Atualmente, a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado com Ablação a Laser (LA-ICP-MS) é a principal técnica utilizada para determinar a distribuição e abundância de elementos-traço em amostras geológicas sólidas, incluindo minerais. Esta técnica engloba a alta resolução espacial do laser com a elevada sensibilidade, o baixo limite de detecção e a capacidade multielementar do ICP-MS (Allan *et al.* 2005). Com isso, a técnica LA-ICP-MS permite determinar a distribuição dos elementos de interesse entre as fases minerais presentes nas formações ferríferas.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um método analítico para a determinação e distribuição dos elementos-traço Y-ETR em diferentes fases minerais presentes em FFB.

2. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento de uma metodologia aplicável a fases minerais presentes em formações ferríferas, foram preparadas curvas de calibração dos elementos-traço de interesse através da análise dos materiais de referência certificados (MRC): basaltos (BRP-1, BCR-2G, BHVO-2G, WSE, AN-G), solos (GBW7405, GBW7407), rochas ultrabásicas (GBW7101, GBW7102), sedimento (GBW7309) e vidro sintético (NIST SRM 614) e materiais de referência: formações ferríferas (FER-1, FER-2, FER-3, FER-4 e IF-G). O uso dessa variedade de matrizes para execução das curvas de calibração é devido a escassez de MRC de formações ferríferas que contenham, principalmente, valores certificados dos elementos terras raras.

Os materiais de referência, com exceção do vidro sintético NIST SRM 614, foram preparados utilizando a metodologia de rotina para determinação de elementos maiores por fluorescência de raios-x. Foram preparadas pastilhas fundidas na proporção de 1 g de padrão para 6 g de fundente (tetra e metaborato de lítio 1:1) e 0,090 g de brometo de lítio. Os discos preparados foram quebrados e os fragmentos gerados foram montados em mosaicos de resina. Posteriormente, as pastilhas formadas (padrões + resina) foram polidas e usadas na câmara de ablação.

Foram determinados os elementos-traço (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu) através de ICP-MS com analisador de massa quadrupolo (Agilent 7700x) acoplado ao laser Nd:YAG 213 nm (New Wave UP-213). Os vidros sintéticos NIST SRM 612 e NIST SRM 614 foram utilizados para otimizar as condições de análise do LA-ICP-MS, a fim de obter maior intensidade para a região de interesse do espectro de massas. Para isso, foram utilizadas as razões massa/carga de alguns dos isótopos ^{45}Sc, ^{93}Nb, ^{175}Lu, ^{207}Pb e ^{238}U, e uma formação de óxidos menor do que 1% através da razão ThO+/Th+. As condições operacionais do laser foram otimizadas durante as análises com o objetivo de

aumentar a intensidade e a estabilidade do sinal. Foi utilizado o modo de ablação pontual (*spot*) com diâmetro de 30 µm, devido à pequena área disponível dos minerais de interesse.

As condições analíticas das curvas de calibração foram checadas com o vidro sintético NIST SRM 614. Esse MRC foi escolhido por possuir os elementos de interesse na mesma faixa de concentração esperada para as amostras de FFB e para verificar a influência da utilização de uma matriz diferente dos materiais de referência das curvas. A metodologia também foi testada em um grão de hematita de uma amostra de formação ferrífera bandada do Sinclinal Gandarela, Quadrilátero Ferrífero, MG.

3. Resultados e discussões

As curvas obtidas apresentaram um coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99, o que indica uma boa linearidade do método. A precisão e exatidão do método foram avaliadas pelos dados obtidos nas análises do padrão sintético NIST SRM 614. A precisão foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) (Inmetro 2003), que apresentou valores inferiores a 5% para a maioria dos elementos (exceção do Pr e Dy), indicando uma boa repetitividade do método. Já a acurácia, foi avaliada através de valores satisfatórios do erro relativo (ER) (Inmetro 2003), inferiores a 5% para a maioria dos elementos (exceção do Pr, Dy e Er). As médias de fração em massa determinadas apresentaram-se sistematicamente mais elevadas que os valores de referência para a maioria dos elementos, com exceção do Ho (ER< -2,3). Os valores de R^2, CV e ER estão expressos na tabela 1.

O limite de detecção (LD) do método foi determinado através de 10 análises do branco, material preparado apenas com o fundente utilizado na preparação das pastilhas pela metodologia de fluorescência de raios-X. O LD (tabela 1) foi calculado com base no BEC (concentração equivalente ao sinal de fundo), que é definido como a concentração do analito que produz um sinal igual ao background, como mostram as equações 1 e 2. (Froes 2009).

BEC = intensidade do sinal do branco / coeficiente angular da curva analítica equação 1

LD = (3 x desvio padrão relativo do branco (n=10) x BEC) / 100 equação 2

Os resultados obtidos na análise do grão de hematita apresentaram-se maiores que o LD (tabela 1), demostrando que a metodologia é aplicável para este tipo de matriz.

4. Conclusões

Os resultados obtidos revelam que as diferentes matrizes utilizadas como padrões da curva de calibração parecem não influenciar nos resultados do padrão NIST SRM 614. Dessa forma, a metodologia desenvolvida mostrou-se adequada e aplicável também à determinação de elementos-traço em fases minerais de FFB, mesmo para os elementos em que valores de CV e ER foram considerados elevados.

Tabela 1: Valores de fração em massa certificados e obtidos (média) com os respectivos desvios-padrão, coeficiente de variação (CV), erro relativo (ER) e limite de detecção do método.

Elemento	Coeficiente determinação (R^2)	Valor certificado NIST 614 ($\mu g.g^{-1}$)	Valor determinado NIST 614 Média ± 1s ($\mu g.g^{-1}$) (n=10)	ER(%)	LD ($\mu g.g^{-1}$) (n=10)	Valor determinado em hematita ($\mu g.g^{-1}$) (n=1)
^{89}Y	0,9952	0,790	0,79 ± 0,01	0,2	0,0274	15,6
^{139}La	0,9990	0,720	0,728 ± 0,005	1,1	0,0398	1,09
^{140}Ce	0,9925	0,813	0,817 ± 0,005	0,5	0,0584	2,64
^{141}Pr	0,9980	0,768	0,84 ± 0,06	9,1	0,0388	0,40
^{146}Nd	0,9941	0,752	0,78 ± 0,03	3,6	0,00620	1,34
^{147}Sm	0,9970	0,754	0,76± 0,01	0,8	0,00550	0,50
^{151}Eu	0,9930	0,770	0,77 ± 0,01	0,1	0,0288	0,22
^{157}Gd	0,9977	0,763	0,77 ± 0,01	1,1	0,0123	1,02
^{159}Tb	0,9990	0,739	0,76 ± 0,03	2,9	0,0445	0,16
^{162}Yb	0,9910	0,777	0,78 ± 0,03	0,1	0,0223	1,59
^{163}Dy	0,9980	0,746	0,80 ± 0,09	6,8	0,0135	1,65
^{165}Ho	0,9953	0,749	0,73 ± 0,02	-2,3	0,0383	0,41
^{166}Er	0,9964	0,740	0,79 ± 0,04	6,2	0,0164	1,44
^{169}Tm	0,9924	0,732	0,736 ± 0,009	0,5	0,0589	0,19
^{175}Lu	0,9908	0,732	0,747 ± 0,006	2,1	0,0771	0,26

5. Agradecimentos

CAPES, CNPq (projeto 307352/2014-5), FAPEMIG (projetos CRA RDP 0063/10 e CRA RDP 00067/10), Vale, Laboratório de Geoquímica (DEGEO/UFOP) e Programa de Pós Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais (DEGEO/UFOP).

6. Referências

Allan M.M., Yardley B.W.D, Forbes L.J., Shmulovich K.I., Banks, D.A., Shepherd T.J. 2005. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. American Mineralogist, 90(11-12):1767-1775.

Frei R., Dahl P.S., Duke E.F., Frei K.M., Hansen T.R., Frandsson M.M., Jensen L.S. 2008. Trace element and isotopic characterization of Neoarchean and Paleoproterozoic iron formations in the BlackHills (South Dakota,USA): assessment of chemical change during 2.9–1.9 Ga deposition bracketing the 2.4–2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Precambrian Research*, **162**:441-474.

Froes R.E.S. 2009. Emprego da otimização multivariada no desenvolvimento de métodos para a determinação de metais em chá verde, refrigerante, cachaça, *ice-drinks* e sucos de frutas por lEspectroscopia de Emissão Óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. Tese de Doutoramento, 123 p.

INMETRO DOQ-CGCRE-008- marco de 2003 – Orientacões sobre Validação de Métodos de Ensaios Quíimicos, Revisão 01, 35 p.2003.

Pickard A.L. 2003. SHRIMP U-Pb zircon ages for the Palaeoproterozoic Kuruman Iron Formation, Northern Cape province, South Africa: Evidence for simultaneous BIF deposition on Kaapvaal and Pilbara cratons. *Precambrian Research*, **125**:275-315.

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

Modificação e Intensificação da cor por irradiação gama em quartzo hidrotermal de Ametista do Sul (Brasil) e Artigas (Uruguai)

Lauren da Cunha DUARTE[1,2], Pedro Luiz JUCHEM [2,3], Fernando Soares LAMEIRAS[4], Felipe Foerstnow SZCZEPANIAK[2]

1 - Pós-graduação em Geociências – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – lauren.duarte@ufrgs.br. 2 – Pós-graduação em Design e Tecnologia (UFRGS), 3 - Laboratório de Gemologia - UFRGS – labogem@ufrgs.br. 3 - Pós-graduação em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) - fsl@cdtn.br

Resumo

A irradiação é um tipo de tratamento aplicado à gemas, utilizado para modificação ou intensificação da cor. As cores das variedades gemológicas do quartzo são causadas por defeitos na rede cristalina (centros de cor), relacionados ao ambiente geológico em que o mineral cristaliza. A transformação do Fe^{+3} para Fe^{+4} gera a cor violeta da ametista, enquanto que moléculas de água, silanol e hidroxila são sugeridas como sendo responsáveis pela modificação de quartzo incolor para verde. Estudos de irradiação gama em quartzo hidrotermal associado às rochas vulcânicas da Bacia do Paraná (Brasil e Uruguai), mostraram intensificação da cor da ametista, enquanto que cristais incolores não modificaram, ou se transformaram em quartzo verde. Os experimentos foram satisfatórios e estudos detalhados irão contribuir para o entendimento dos agentes ativos que causam a modificação ou intensificação da cor de quartzo incolor e de ametista desses depósitos.

Palavras-chave: quartzo hialino, ametista, FTIR, modificação de cor, radiação gama

Abstract

Irradiation is a treatment applied to gemstones, in order to change or improve their colors. The color of gemological varieties of quartz are due to crystal lattice defects (color centers) related to the geological environment in which this mineral crystallizes. The transformation of Fe^{+3} to Fe^{+4} generates the violet color of amethyst, while molecules of water, hydroxyl and silanol are suggested as linked to modification of colorless quartz to the green variety. Gamma irradiation studies in hydrothermal quartz from volcanic rocks of Paraná Basin (Brazil and Uruguay), showed intensification of color of amethyst, while colorless crystals have not changed, or turned into green quartz. Satisfactory results were obtained and further detailed studies will contribute to understanding the active agents that may cause color enhancements or modifications in amethyst and colorless quartz of these deposits.

Key-words: quartz, amethyst, FTIR, color modification, gama radiation

1. Introdução

Processos de melhoria da qualidade de gemas são amplamente utilizados e pesquisados. Muitos materiais gemológicos não possuem os atributos de beleza apreciados pelo mercado e deste modo podem ser submetidos a algum tipo de melhoramento

(*enhancement*). A modificação de algumas características é feita para melhorar a beleza, como modificar ou intensificar a cor e também para a obtenção de cores que não ocorrem naturalmente. A indução de cor por exposição à radiação gama é um destes processos que pode ser aplicado a vários minerais, como topázio, turmalina e quartzo. Para o quartzo, a teoria mais aceita para explicar a cor é a da formação de centros de cor, que são defeitos estruturais causados por excesso ou ausência de alguns elétrons intersticiais, que modificam os comprimentos de onda da luz que são absorvidos e emitidos (Nassau, 1978). A irradiação gama no quartzo gera centros de cor normalmente relacionados à presença de impurezas como Al e Fe, e também por influência de moléculas como água molecular, silanol (Si-OH) e hidroxila (OH) (Iwasaki *et al*., 1993). A modificação da cor causada por impurezas está relacionada à disponibilidade destas durante a formação dos cristais e por isso depósitos geneticamente distintos possuem impurezas específicas e desta maneira geram cores diferentes após a irradiação gama (Drumond *et al*., 2010).

Esta pesquisa trata da fase inicial de um projeto sobre os efeitos da radiação gama em ametista e quartzo incolor da região de Ametista do Sul (Rio Grande do Sul, Brasil) e de Artigas (Uruguai), que são reconhecidas como as maiores jazidas de ametista em explotação. Grande parte da ametista explorada não possui cor intensa e já é usualmente submetida à modificação de cor por tratamento térmico, passando de ametista para citrino (amarelo). Estudos da modificação de cor para quartzo hidrotermal já contemplaram em parte os depósitos mencionados (Enokihara, 2013), porém um estudo detalhado nunca foi elaborado.

2. Geologia dos depósitos

As amostras selecionadas foram extraídas de geodos (cavidades mineralizadas com ágata, quartzo incolor, ametista e calcita), alojados nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná (Fig. 1). Em Artigas, dois derrames são produtores, Catalán e Cordillera (Duarte *et al.*, 2009); em Ametista do Sul, quatro são mineralizados e o “Veia Alta” (Rosenstehgel & Hartmann, 2012) é o mais produtivo. Os processos de mineralização são de baixa temperatura (Juchem, 1999; Duarte *et al*., 2009) e associados a hidrotermalismo de grande escala relacionados à migração de fluidos meteóricos que interagiram com arenitos da Formação Botucatú (Gilg *et al*. 2003; Duarte *et al*. 2009). O hidrotermalismo alterou grande parte da mineralogia primária das encaixantes para argilominerais, grupo das esmectitas, e celadonita. A celadonita forma, por vezes, uma capa ao redor dos geodos e é um dos principais guias prospectivos dentro das galerias de explotação. A alteração hidrotermal pode ser expressa pelos valores anômalos de perda ao fogo (LOI) nas encaixantes da mineralização: em média 4% para o Catalán, 2% para o Cordillera e 3,7%

para o Veia Alta. Os derrames sobrepostos aos mineralizados possuem LOI ≤ 1%, em Artigas e em Ametista do Sul, o derrame sobreposto (denominado COOGAMAI) possui em média 1,4% (Rosenstengel & Hartmann, 2012).

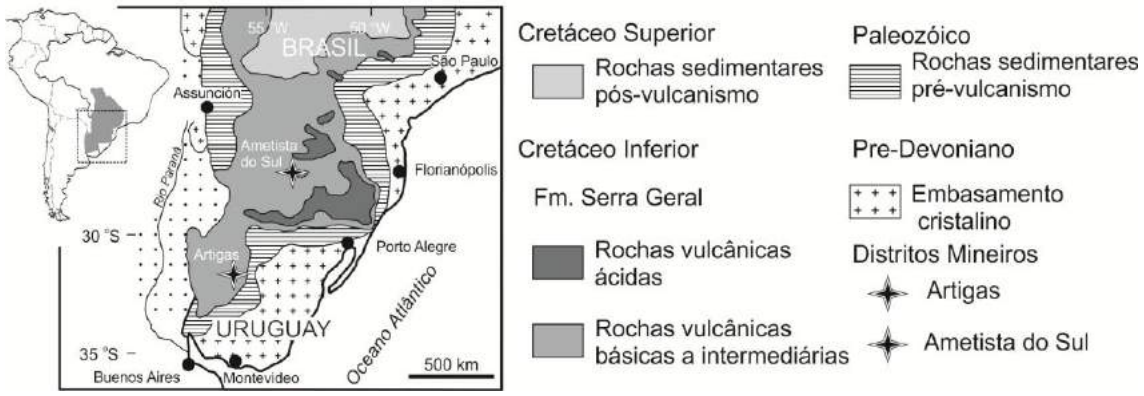


Figura 1 - Esboço geológico da porção sul da Bacia do Paraná com a localização dos depósitos de ametista deste estudo: Artigas (Uruguai) e Ametista do Sul (Brasil) (Modificado de Gilg et al., 2003).

3. Materiais e Métodos

As amostras irradiadas são fragmentos de quartzo incolor e de ametista, contemplando cristais zonados (de incolor a violeta) ao longo do eixo cristalográfico “c” e não zonados. Os ensaios de irradiação gama, utilizando radionucleídeo Co-60, foram realizados no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN, em Belo Horizonte, onde foram submetidas a doses de irradiação de 200 kGy, por um período de 3 dias.

4. Resultados e Discussões

O tratamento por irradiação gama para este estudo teve resultados satisfatórios (Fig. 2). Houve intensificação da cor das porções violeta dos cristais de ametista para as duas áreas (Ametista do Sul e Artigas). Para as porções incolores, somente as amostras do derrame Cordillera, passaram a verde (variedade prasiolita). Enokihara (2013) reconheceu para o quartzo de Artigas e de Ametista do Sul, por Espectroscopia no Infra-vermelho por Transformada de Fourier, moléculas de água, hidroxila e silanol, como agentes de modificação de incolor para verde. A intensificação da cor violeta deve ser pesquisada, podendo-se aventar que os processos de irradiação apenas incrementem a cor que ocorre naturalmente. A hipótese que explica a cor da ametista é a de um centro de cor gerado pela ionização do Fe^{+3} para Fe^{+4}, causada por alguma energia de ativação (Fischer, 1999). Uma das possibilidades para esta energia seria a radioatividade residual das rochas encaixantes, devido à desintegração do K^{40} (Favacho-Silva, 2000). O potássio não é um elemento abundante nos derrames portadores (em média de 1% para o Veia Alta, 1% para o Catalán e 1,3% para o Cordillera), porém no material intersticial dos derrames mineralizados de Artigas, o conteúdo de K_2O chega a 3% (Duarte *et al.*, 2009). A remobilização deste

elemento durante os estágios mais avançados do evento hidrotermal forma celadonita, geneticamente relacionada aos processos de mineralização. Esta concentração anômala de potássio poderia ser a energia de ativação necessária à formação de centro de cor para a ametista.



Figura 2- Amostras antes e após irradiação: A) Veia Alta antes e B) após, com intensificação da cor na porção violeta e nenhuma modificação na incolor; C) Catalán antes e D) após a irradiação, com intensificação da cor violeta e nenhuma modificação na incolor; e em E) Cordillera antes e F) após, indicando intensificação da cor nas porções de cor violeta (seta amarela) e modificação para verde nas porções incolores (seta vermelha). A escala de 1 cm em (F) é válida para todas as figuras.

5. Considerações Finais

O estudo da modificação da cor em gemas é de grande relevância, visto que muitos materiais gemológicos são submetidos a algum tipo de modificação. Nos depósitos estudados, como em grande parte das gemas a cor não é intensa ou é ausente, o entendimento dos controles geoquímicos para modificação/intensificação da cor por radiação é requerido, bem como das doses de radiação gama a serem aplicadas.

Referências Bibliográficas

Drummond, N.F.; Mendes, J.C.; Lameiras, F.S. 2010. Caracterização de quartzo para obtenção de suas variedades gemológicas por irradiação gama e/ou tratamento térmico. REM: revista da escola de Minas, Ouro Preto, 63(3):449-456, jul. set. 2010.

Duarte, L.C.; Hartmann, L.A.; Vasconcelos, M.A Z; Medeiros, J.T.N.; Theye, T.. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v.184, p. 427-436, 2009.

Enokihara, Cyro Teiti. Estudo do quartzo verde de origem hidrotermal tratado com radiação gama. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2013.

Fischer, A. C. (1999) *Composição química e possíveis causas da cor da ametista da região do Alto Uruguai, RS*. Ouro Preto, 168 p. (Dissertação - Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Gemologia - Escola de Minas, Universidade Fedral de Ouro Preto, MG.

Gilg, H.A.; Morteani, G.; Kostitsyn, Y.; Preinfalk, C.; Gatter, I.; Strieder, A.J. 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. Mineralium Deposita, 38:1009-1025.

Juchem, P. L. 1999. Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. São Paulo. 225 f. Tese de Doutorado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Nassau, K. 1978. The origin of color in in minerals. American Mineralogists, v. 63, p.219-229.

Rosenstengel, L.M.; Hartmann, L.A. . Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. Ore Geology Reviews, v. 48, p. 332-348, 2012.

Utilização de biomassa residual para determinação de Cádmio e Níquel em águas de drenagem ácida de mina por meio da técnica DGT

Lauren N. M. YABUKI[1,2], Amauri A. MENEGÁRIO[1,2], Daniel L. GARCEZ[1,2], Karen S. LUKO[1,2], Carlos A. SUÁREZ[1], Milena R. BONIOLO[2], Marcelo L. GARCIA[2]

*e-mail: lauren.yabuki@gmail.com

[1] Centro de Estudos Ambientais, UNESP - Univ. Estadual Paulista, 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil.

[2] Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, IGCE, UNESP – Univ. Estadual Paulista, 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil.

Resumo

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) permite medir *in situ* os metais lábeis em águas naturais. Esta técnica apresenta uma importante vantagem de realizar amostragem *in situ*, evitando que a natureza e a distribuição das espécies dos metais presentes na água não sofram alterações, como ocorre em técnicas comuns, que têm etapas de amostragem e armazenamento[1]. Uma limitação para a técnica DGT é o desempenho reduzido do agente ligante tradicional (resina quelante Chelex-100) em valores baixos de pH, como ocorre em águas de drenagem ácida[2]. A fim de contornar a aplicação desta técnica, foi avaliado o uso de biomassa residual (borra de café – Coffea arabica L.) imobilizado em géis de agarose como agente ligante para determinação de Cd.

Palavras-chave: DGT, drenagem ácida, biomassa residual, borra de café.

1. Introdução

A exposição dos rejeitos da mineração ao oxigênio atmosférico e à água favorece reações químicas e biológicas responsáveis pela formação da drenagem ácida de mina (DAM), gerando problemas ambientais relacionados com a diversidade de metais dissolvidos (como ferro, alumínio, manganês, chumbo, cobre e zinco) e com os baixos valores de pH. Para a prevenção e minimização da DAM é necessário o gerenciamento das superfícies de rejeitos e/ou estéreis que contém minerais sulfetados evitando as condições oxidantes em presença de água[1]. A crescente conscientização deste acúmulo de metais no meio ambiente tem levado a uma busca por tecnologias "limpas". A biomassa residual tem uma grande vantagem por ser fartamente disponível como resíduo ou subproduto de outros materiais e, por isso tem sido foco de diversos estudos nos últimos anos. Biomassas como cascas de amendoim[2], maçã[3] e melancia[4]; bagaço da cana-de-açúcar[5] e laranja[6]; levedura

Saccharomyces cereviseae[7] entre outras, têm sido investigadas, apresentando uma boa eficiência na remoção de diversos íons metálicos.

A técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) permite avaliar quantitativamente a concentração lábil dos metais por meio da imersão de um dispositivo no sistema aquático. O dispositivo consiste em uma membrana filtrante, um gel difusivo e um gel ligante (Fig. 1). As camadas são fixadas em um suporte plástico com uma janela que permite o contato da camada difusiva com a solução no qual foi exposto. Convencionalmente, o agente ligante é a resina Chelex-100; o gel de poliacrilamida-agarose é utilizado como gel difusivo e uma membrana filtrante de ésteres mistos de celulose[8].

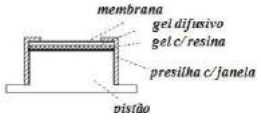


Fig. 1 Esquema do dispositivo DGT.

A fração lábil metálica presente na solução fica retida no ligante, sendo depois eluida e analisada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A partir de cálculos, baseados na primeira lei de Fick e uso de coeficientes de difusão, previamente calculados, obtêm-se a concentração de metal lábil na solução[8].

2. Área de estudo

A área de extração de urânio está localizada no planalto de Poços de Caldas, que apresenta forma circular e um diâmetro de 30 km. Esta se encontra a sudeste de Minas Gerais, delimitada pelas cidades de Andradas, Caldas, Ibitiura e Águas da Prata. Entre as bacias Sedimentar do Paraná e a Serra da Mantiqueira está localizado o Complexo Alcalino de Poços de Caldas, identificado como o maior complexo alcalino brasileiro e o oitavo do mundo. Na região há o predomínio de latossolos síltico-argilosos[9]. A área de influência do complexo abrange as Bacias do Ribeirão das Antas e do Rio Verde. O empreendimento (INB – Indústrias Nucleares do Brasil) em fase de descomissionamento constituiu-se de uma mina a céu aberto, áreas de bota-foras (BF), instalações de tratamento físico de minério, usina de tratamento químico para extração de urânio, bacia de rejeitos e instalações administrativas.

3. Materiais e Métodos

Preparo do gel ligante de biomassa residual imobilizada em gel de agarose

Após a dissolução da agarose (3% m/v) em 30 mL de água foi adicionada a biomassa desidratada (borra de café seca, moída e peneirada com tamanho 250 µm – 10% m/v) em banho-maria (80 ^{0}C). A mistura foi transferida para uma placa de vidro até atingir a temperatura ambiente para sua completa solidificação. A lâmina de gel formada (0,6 mm de

espessura) foi cortada em discos de 2,5 cm de diâmetro, com preservação dos discos em água ultrapura na geladeira.

Montagem do dispositivo DGT e imersão em amostras sintéticas e *in situ*

O dispositivo DGT foi montado colocando-se, o agente ligante (gel de agarose-borra de café) em contato com o agente difusivo (gel de poliacrilamida-agarose) e, por cima deste a membrana filtro de acetato de celulose. O analito foi eluído com HCl 2 mol L^{-1} e subsequentemente determinado por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Foi realizada curva de imersão (massa amostrada por tempo) em uma solução-padrão contendo 500 µg L^{-1} de Cd e Ni (pH = 5, força iônica = 0,025 mol.L^{-1} e temperatura = 23°C). Também, foi avaliado o efeito do pH (3,5; 5,0; 6,5; 8;0) e força iônica (0,005; 0,01; 0,05 e 0,1 mol L^{-1} $NaNO_3$) na retenção de Cd e Ni pelo agente ligante. Finalmente, os dispositivos foram avaliados para amostrar *in situ* Cd e Ni em água de drenagem ácida (Indústrias Nucleares do Brasil – Poços de Caldas/SP, pH = 3,6).

4. Resultados

As curvas de imersão (Fig. 2) obtidas para Cd e Ni são satisfatoriamente lineares, caracterizadas por uma forte correlação linear (R^2 acima de 0,99) mostrando que o processo de difusão obedeceu a 1° Lei de Fick (fundamentação da técnica DGT). Os coeficientes de difusão calculados para Cd e Ni (a partir das curvas de imersão) foram de 4,6 ± 0,1 e 5,2 ± 0,1 (x 10^{-6} cm^2 s^{-1}) respectivamente. Os valores obtidos são similares aos valores esperados de 5,77 e 5,47 (x 10^{-6} cm^2 s^{-1})[10], indicando a eficiência do novo agente ligantes para retenção destes analitos.

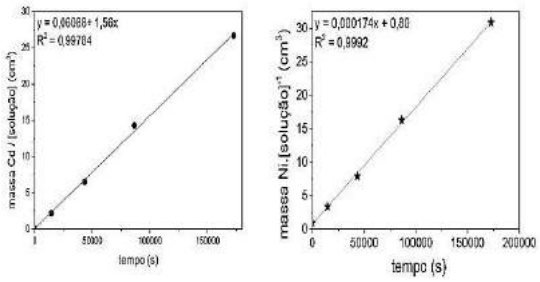


Fig. 2 Massa de Cd^{2+} e Ni^{2+} acumulada no agente ligante normalizada pela concentração do íon na solução em vários períodos de tempo.
Força iônica = 0,025 mol L^{-1} $NaNO_3$; pH = 5.4;
temperatura = 23°C; Δg = 0,093 cm; A = 3,14 cm^2.

Para os testes de força iônica (Fig. 3) toda a faixa de força iônica para Cd e Ni tiveram recuperações de 90-150 %. Os testes de pH (mesma Fig. 3) mostraram que a retenção de ambos analitos caem em pH 3 e 8, contudo para a faixa de pH típica de águas de drenagem ácida (3,5-5), o analito pode ser retido com recuperações entre 50-105 %.

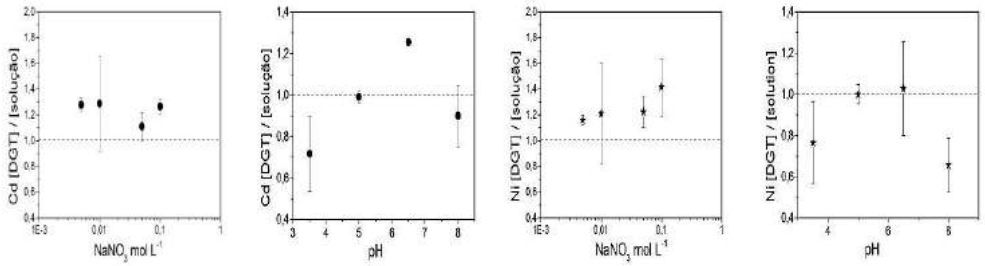


Fig. 3 Efeito da força iônica e pH na retenção do Cd e Ni pelos discos de gel agarose-borra de café. Tempo de imersão: 6 h; dispositivos DGT: 3. Média ± desvio padrão.

Para as imersões *in situ* com dados apresentados na Tab. 1, as concentrações lábeis de Cd amostradas pelos dispositivos DGT representaram 20-28 % da fração solúvel ou dissolvida. Já para Ni, as concentrações lábeis ficaram abaixo do limite de detecção, indicando possivelmente, que o metal apresenta-se na forma inerte.

Tab. 1 Concentração total, dissolvida e lábil (μg L^{-1}) em águas de drenagem ácida da mina de urânio Osamu Utsumi.

		[ ] total	[ ] dissolvida	[ ] lábil (DGT)	% lábil/dissolvida
Cd	Jul/2014	22,6 ± 0,9	20,2 ± 0,2	4,15 ± 2,8	20
	Fev/2015	12,13 ± 0,05	12,88 ± 0,02	3,66 ± 0,04	28
Ni	Jul/2014	95,8 ± 0,5	94,5 ± 0,7	< 0,61	-
	Fev/2015	76,2 ± 0,2	77,7 ± 0,1	< 0,65	-

O agente ligante de agarose-borra de café desenvolvido e avaliado neste atual trabalho para a medição de Cd em águas de drenagem ácida forneceu uma amostragem suficientemente elevada para detectar Cd a níveis ambientalmente relevantes. Uma vantagem importante do presente agente ligante é seu baixíssimo custo e sua aplicação em águas com valores de pH baixo, aumentando a gama de aplicações da técnica DGT.

5. Referências

(1) Borma, L. D. S.; Soares, P. S. M. *Extração Ouro - Princípios, Tecnol. e Meio Ambient.* **2002**, 24.
(2) Johnson, P. D.; Watson, M. a.; Brown, J.; Jefcoat, I. a. *Waste Manag.* **2002**, *22* (5), 471–480.
(3) Marañón, E.; Sastre, H. *Bioresour. Technol.* **1992**, *40* (1), 73–76.
(4) Liu, C.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Tung, K. L. *Bioresour. Technol.* **2012**, *119*, 349–354.
(5) Gurgel, L. V. A.; Gil, L. F. *Water Res.* **2009**, *43* (18), 4479–4488.
(6) Montanher, S. F. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas, 2009.
(7) Avery, S. V; Tobin, J. M. *Appl. Environ. Microbiol.* **1993**, *59* (9), 2851–2856.
(8) Zhang, H.; Davison, W. **1995**, *67* (19), 3391–3400.
(9) Schorscher, H. D.; Shea, M. E. *J. Geochemical Explor.* **1992**, *45* (1-3), 25–51.
(10) Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *398* (2-3), 329–340.

Fator de enriquecimento de elementos traço determinados em perfis de sedimentos do Pantanal da Nhecolândia - MS

Levi F. dos SANTOS[1], Sandra R. DAMATTO[1], Laurent BARBIERO[2], Sonia M. FURIAN[3], Ary T. REZENDE FILHO[4]

1 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN – Laboratório de Radiometria Ambiental
leyi@usp.br e damatto@ipen.br
2 Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP) - Laboratório de Ecologia Isotópica
laurent.barbiero@gmail.com
3 Universidade de São Paulo (USP) – Departamento de Geografia – furian@usp.br
4 Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campus de Nova Andradina - ary.rezende@gmail.com

Resumo
O Pantanal brasileiro é constituído por 11 sub-regiões com suas características particulares. Analisando a constituição química dos sedimentos é possível obter um panorama histórico da evolução que os sistemas naturais têm sofrido com o decorrer do tempo. Quatro perfis de sedimento foram coletados em pequenas salinas, no Pantanal da Nhecolândia, MS. A concentração química elementar das amostras de sedimento foi determinada pela técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) com o objetivo de se verificar o melhor instrumento para avaliar o enriquecimento dos sedimentos, e estimar um provável impacto humano na área. Os resultados obtidos foram submetidos a análise do fator de enriquecimento (FE) e fator de enriquecimento em função dos valores da base (FEB).
Palavras chave: Fator de enriquecimento, Pantanal da Nhecolândia, sedimento, AANI

Abstract
The Brazilian Pantanal is constituted by 11 sub-regions with their particular characteristics. Analyzing the chemical constitution of sediments is possible to obtain a historical background of the evolution that a natural system has suffered with time. Four sediment cores were collected in small Salinas, in Pantanal da Nhecolândia, MS. The elementary chemical concentrations of the sediment samples were determined by instrumental neutron activation analysis technique (INAA) with the aim to verify a better instrument to assess the enrichment of sediments, and then estimate a probably human impact in the area. The results obtained were submitted to the analyses of enrichment factor (EF) and enrichment factor depending on the basis values (EFB).
Keywords: Enrichement factor, Nhecolândia Pantanal, sediment, INAA

1 Introdução

Os sedimentos de sistemas aquosos representam uma grande fonte de estudo, pois são depósitos de material sólido, formados por meio móvel (vento, gelo ou água) na superfície da terra e pela deposição de material orgânico proveniente de animais que vivem no local. Através da formação dos sedimentos pode-se obter uma visão histórica da evolução que sistemas naturais têm sofrido ao longo do tempo, pois uma grande quantidade de informação dos fenômenos que possam ter acontecido fica gravada nas diferentes camadas que o formam. Nas camadas mais superiores desses sedimentos podem ser encontradas informações sobre a influência do grande aumento da atividade humana e industrial do século XX (Blaha et al., 2011; Garcia -Orellana et al.; 2011).

O Pantanal Brasileiro é uma das maiores extensões úmidas contínuas do planeta e possui uma área aproximada de 140.000 km^2. O Pantanal da Nhecolândia, uma das 11 subdivisões do Pantanal Brasileiro, sofre grande influência das enchentes, formando grandes lagos de água salobra conhecidos por salinas (Bacani et al., 2006).

Os objetivos do presente trabalho foram determinar a concentração de As, Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Zn e Yb, e a partir dos resultados obtidos determinar o melhor instrumento de avaliação do fator de enriquecimento.

2 Metodologia

Em 2011, foram coletados quatro perfis de sedimento na Fazenda Nhumirim, 19° 33' 23.31"S e 56° 4'57.56" O, Pantanal da Nhecolândia, Mato Grosso do Sul com amostrador de testemunhos manual. As amostras foram pré-tratadas segundo procedimento descrito por Damatto (2010). Os elementos As, Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Zn, e Yb foram determinados por análise por ativação com nêutrons instrumental. As amostras e materiais de referência foram irradiados por 8h, no Reator de Pesquisas IEA-R1 do IPEN. Aproximadamente de 200-350 mg de amostra e material de referência (padrões SL1 - IAEA e San Joaquin - NIST) foram pesados separadamente em duplicata, em sacos de polietileno previamente limpos (Damatto, 2010).

O fator de enriquecimento - FE avalia se um elemento químico está enriquecido quando comparado com valores de referência. Nesta avaliação são usados elementos que se mantem imóveis durante o intemperismo, como o Al, ou que variem pouco como Hf e Sc. O fator de enriquecimento foi calculado pela expressão $FE = (C_i/C_n)_{\text{amostra}} / (C_i/C_n)_{\text{background}}$ (Damatto, 2010)

Neste trabalho também foi calculado o fator de enriquecimento usando valores da base do perfil como normalizador - FEB, segundo a expressão: $FEB = C_i / C_b$

Os parâmetros utilizados para avaliação dos resultados do FE seguem os seguintes intervalos: < 1 – não enriquecimento; 1 a 3 – pouco enriquecimento; > 3 a 5 – moderado enriquecimento; > 5 a 10 – enriquecimento moderadamente severo; > 10 a 25 – enriquecimento severo; > 25 a 50 – enriquecimento muito severo; > 50 – enriquecimento extremamente severo (Sutherland, 2000).

3 Resultados

Na TAB. 1 são apresentados os valores médios e intervalo de FE dos quatro perfis analisados para os elementos que apresentaram FE maior que 5. O FE foi calculado em função dos valores da crosta continental superior (CCS) (Wedepohl, 1995) e normalizados pelos valores do Sc; este sedimento pode ser classificado como enriquecimento moderadamente severo. Também são apresentados na TAB. 1 os valores médios e intervalo de FEB para os elementos que apresentaram enriquecimento maior que 1,5 que os classifica como pouco enriquecido. Todas as análises foram realizadas na fração silte + argila.

Nas salinas estudadas os valores determinados para o FE foram significativamente superiores aos observados para o FEB. Este fato pode estar relacionado ao uso de valores de concentração da CCS para os elementos estudados, os quais foram obtidos em análises de amostras do hemisfério norte, que possui geologia diferente do Pantanal mato-grossense.

TABELA 1 – FE para os elementos que apresentaram valores maiores do que 5 e FE para os elementos que apresentaram enriquecimento maior do que 1,5

Elementos		Salina A		Salina 6		Salina M		Salina V	
		FE	FEB	FE	FEB	FE	FEB	FE	FEB
As	Média	12	1,6	9	NE*	11	1	79	NE
	Intervalo	3 - 49	0,6 - 4,0	29 - 4		6 - 46	1 - 6	108 - 62	
Ba	Média	NE	NE	3	1	NE	NE	16	NE
	Intervalo			1 - 6	1 - 2			11 - 19	
Co	Média	NE	NE	NE	2	NE	2	7	NE
	Intervalo				1 – 3		1 - 3	4 - 9	
Cr	Média	NE	NE	7	1	10	NE	4	1
	Intervalo			3 - 20	1 - 4	5 - 17		3 - 5	1 - 2
Cs	Média	NE	NE	NE	1	NE	NE	NE	NE
	Intervalo				1 - 2				
Fe	Média	NE	NE	4	1	NE	1	NE	NE
	Intervalo			3 – 6	1 - 2		1 - 2		
Hf	Média	3	1,7	11	NE	20	NE	7	1
	Intervalo	1 - 9	0,6 - 3,6	3 - 30		6 - 28		5 - 10	1 - 2
K	Média	NE	NE	NE	NE	NE	1	NE	NE
	Intervalo						1 – 2		
Sb	Média	6	NE	5	NE	5	NE	9	NE
	Intervalo	3 - 11		2 – 9		4 – 6		6 - 13	
Ta	Média	NE	1,1	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	Intervalo		0,4 - 2,3						
Zn	Média	NE	NE	NE	1	NE	NE	NE	NE
	Intervalo				1 - 3				
Elementos Terras Raras									
Ce	Média	NE	0,6	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	Intervalo		0,3 - 1,5						
La	Média	NE	NE	NE	0,7	NE	1	NE	NE
	Intervalo				0,2 - 1,8		1 - 2		
Lu	Média	2	NE	3	NE	5	NE	NE	NE
	Intervalo	1 - 5		1 - 6		2 - 6			
Nd	Média	NE	0,7	NE	0,5	NE	NE	NE	0,9
	Intervalo		0,3 - 1,7		0,1 - 1,2				0,4 - 1,6
Sm	Média	NE	NE	NE	0,7	NE	NE	NE	NE
	Intervalo				0,2 - 1,5				
Yb	Média	NE	NE	3	NE	5	NE	NE	1
	Intervalo			1 - 5		2 - 6			1 - 2

*NE – Não Enriquecido

Na Salina A os elementos que apresentaram FE maior do que 5 foram o As, Hf e Sb, e o elemento terra rara Lu. O elemento As apresentou enriquecimento de moderadamente severo a severo segundo a classificação de Sutherland (2000) o que está provavelmente relacionado ao acúmulo do elemento devido à evaporação da coluna de água (Barbiero et al, 2007). Por se tratar de um ambiente natural, não se supõe uma contaminação, o que justifica o enriquecimento observado para o elemento nas salinas estudadas. Para o FEB os elementos que apresentaram enriquecimento maior que 1,5 foram As, Hf e Ta, e os elementos terra rara Ce e Nd.

Para a Salina 6 os elementos que apresentaram valores de FE maiores que 5 foram As, Ba, Cr, Fe, Hf e Sb, e os elementos terras raras Lu e Yb. Para o FEB os elementos Ba, Co, Cr,

Cs, Fe e Zn, e os elementos terras raras La, Nd e Sm apresentaram enriquecimento superior a 1,5. Para o FEB nesta salina, apenas os elementos Cs e Zn e o elemento terra rara Sm se apresentaram enriquecidos.

Os elementos que apresentaram enriquecimento maior que 5 para o FE na Salina M foram As, Cr, Hf e Sb, e os elementos terras raras Lu e Yb; para o FEB os elementos As, Co, Fe e K, e o elemento terra rara La apresentaram valores maiores que 1,5. O elemento K apresentou valores de FEB acima de 1,5 apenas nesta salina.

Na Salina V os elementos As, Ba, Co, Cr, Hf e Sb apresentaram valores de FE maiores do que 5. Nesta salina foram observados os maiores valores de enriquecimento para os elementos As e Ba, quando comparado com as outras salinas estudadas, com enriquecimento extremamente severo para o As e enriquecimento severo para o Ba. Para o FEB os elementos que apresentaram valores maior do que 1,5 foram Cr e Hf, e os elementos terras raras Nd e Yb.

4 Conclusões

Os resultados de FE para o As sugerem o acúmulo deste elemento devido à evaporação da coluna de água nas salinas estudadas. O Pantanal da Nhecolândia é um local onde não existe ação humana de forma densa, portanto discutir a contaminação dos sedimentos por determinado elemento não é apropriado. Assim foi utilizado neste trabalho duas metodologias para estudar o enriquecimento do sedimento e, constatou-se que a melhor estimativa deste é o cálculo do enriquecimento normalizado pelos valores determinados na base do perfil.

Referências

BACANI, V. M., SAKAMOTO, A. Y., QUENOL, H. (2006). ***Mapeamento da cobertura vegetal e uso do solo no Pantanal da baixa Nhecolândia: um estudo comparativo entre os anos de 1987 e 2004.*** Anais 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande, Brasil, 11-15 nov, Embrapa Informática Agropecuária/INPE,302-311

Barbiero et al., (2007) Barbiero, L., Furquim, S.A.C., Vallès, V., Furian, S., Sakamoto, A., Rezende Filho, A., Fort, M. ***Natural arsenic in groundwater and alkaline lakes at the Upper Paraguay Basin, Pantanal, Brazil***. In: Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., Loeppert, R.H. (Eds.), Arsenic in Soil and Groundwater Environment: Biogeochemical Interactions, Health Effects and Remediation. Trace Metals and Other Contaminants in the Environment series, vol. 9. Elsevier, pp. 101–126.

BLAHA, U., BASAVAIAH, N., DEENADAYALAN, K., BOROLE, D. V., MOHITE, R. D. (2011). ***Onset of Industrial Pollution Recorded in Mumbai Mudflat Sediments, Using Integrated Magnetic, Chemical, ^{210}Pb Dating, and Microscopic Methods***. Environ. Sci. Technol. 45, 686–692

DAMATTO, S. R. (2010). ***Radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th, elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimento da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas.*** Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo

GARCIA-ORELLANA, J., CAÑAS, L., MASQUÉ, P., OBRADOR, B., OLIDA, C., PRETUS, J. (2011) ***Chronological reconstruction of metal contamination in the Port of Maó (Minorca, Spain).*** Marine Pollution Bulletin 62: 1632–1640

SUTHERLAND, R. A. (2000) ***Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii.*** Environ Geo 39 (6): 611-627

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta. v. 59, p. 1217-1232, 1995

Metodologia para a Determinação da Porcentagem Moderna de Carbono da Matéria Orgânica de Sedimento Marinho por Espectrometria de Massa com Acelerador de Partículas

Luiz F. RODRIGUES[1,2], Roberto MEIGIKOS[1], Kita D. MACARIO[1], Vinicius N. MOREIRA[1], Marcelo C. MUNIZ[1]; Carla CARVALHO[1], Rogério V. LOUREGA[2], João M. M. KETZER[2]

[1]Universidade Federal Fluminense (UFF); Instituto de Geociências e Instituto de Física. luiz.frederico@pucrs.br; meigikos@gmail.com; kita@mail.if.uff.br, vnunes021@gmail.com; marcelomuniz.costa@gmail.com; c.carvalho@mail.if.uff.br.
[2]Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). luiz.frederico@pucrs.br; rogerio.lourega@pucrs.br, jketzer@pucrs.br.

RESUMO
A determinação de ^{14}C tem sido usada para compreender os ciclos de carbono no ambiente marinho, principalmente, para estimar as contribuições do carbono fóssil e o carbono gerado pelas bactérias até 50000 BP. Este trabalho tem como objetivo aplicar uma metodologia de preparo de amostra em sedimentos para posterior determinação da porcentagem de carbono marinho (pMC) por AMS. Os valores de pMC serão determinados em diferentes profundidades em um mesmo testemunho com seus respectivos valores de carbono orgânico total (COT).

Palavras-chave: sedimento marinho, matéria orgânica, carbono-14, AMS.

ABSTRACT
The determination of ^{14}C has been used to understand the carbon cycle in the marine environment, mainly to estimate the fossil carbon contributions and the carbon generated by bacteria until 50,000 BP. This work will apply a sample preparation methodology in marine sediments to percent modern carbon (pMC) determination by AMS. The pMC values will be determined at different depths in the same piston core with their respective total organic carbon values (COT).

Keywords: marine sediment, organic matter, carbon-14, AMS

1. Introdução

A determinação de ^{14}C pode auxiliar a descrever os ciclos de carbono no ambiente marinho e uma das maneiras de auxiliar nesta compreensão é através da quantificação da sua concentração em sedimentos superficiais (Pohlman *et. al*., 2009).

Devido as várias fontes de carbono, a composição dos sedimentos marinhos pode ser proveniente da degradação biológica de compostos (Kniemeyer *et al*., 2007), mistura de compostos voláteis derivados da degradação do óleo (Milkov e Dzou, 2007; Seewald, 2003) e o consumo do metano pela oxidação anaeróbica do metano (Barnes e Goldberg, 1976). As bactérias têm um papel importante nestas interações, pois enquanto há bactérias que consomem metano (metanotróficas), há também bactérias que produzem metano

(metanogênicas), sendo que o nível de ^{14}C no sedimento influenciado pela idade da fonte de carbono e da atividade das bactérias presentes (Kenneth, 2004).

Com a determinação de ^{14}C é possível estimar as contribuições relativas do carbono fóssil migrado (>50000 BP) e o metano gerado pelas bactérias (< 50000 BP) (Kessler et al., 2008; Pohlman *et. al*., 2009).

2. Metodologia

As amostras utilizadas neste estudo são de sedimento marinho utilizado como referência e foram lavadas com água Milli-Q e centrifugadas (3000 rpm por /5 minutos). Em seguida, as amostras foram secadas a 60°C por 24 horas e acondicionadas em tubos falcon. Adicionou-se HCl (3,24mo L^{-1}) e aqueceu-se os tubos falcon em banho maria a 60°C até a evaporação total do ácido. Finalmente, lavou-se novamente o sedimento com água de Milli-Q e secou-se a 60°C por 24 horas. Para a determinação da porcentagem de carbono orgânico total (%COT), as amostras foram queimadas numa atmosfera de oxigênio a 950ºC no analisador elementar, da marca Leco, modelo TRUSPEC.

A razão dos isótopos do carbono foi medida no acelerador de partículas a partir do CO_2 extraído das amostras, o qual foi convertido em grafite por redução catalítica do gás. Inicialmente, inseriu-se 200 mg de amostra no tubo de combustão, 80 mg de CuO e 5 mg de Ag. Após feito vácuo no sistema, o tubo foi selado com o uso do maçarico (acetileno e oxigênio) e em seguida levado para o forno a 900 °C por 3 h. O gás da combustão foi purificado na linha de vácuo (Figura 1) utilizando armadilhas de temperatura: *i*) a -78°C (mistura com gelo seco e álcool etílico); *ii*) a -196°C (nitrogênio líquido). Finalmente, o CO_2 puro é coletado em um tubo de pirex, onde estão colocados de 30 a 35 miligramas de Zinco (Zn), 10 a 15 miligramas de hidreto de titânio (TiH_2) e cerca de 3 a 5 miligramas de ferro (Fe). Levou-se o tubo de pirex ao forno a uma temperatura de 520°C, onde o CO_2 é transformado em grafite. Depois de grafitizadas, as amostras estão prontas para serem levadas ao acelerador para que suas concentrações isotópicas sejam determinadas.

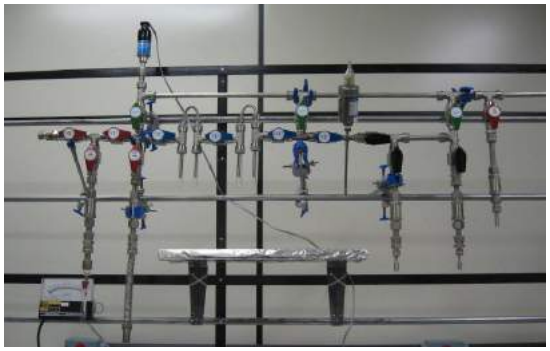


Figura 1. Linha de grafitização para a preparação de amostra de radiocarbono da UFF.

3. Resultados

A análise do carbono orgânico do sedimento marinho pode ser observada na Figura 2. As variações observadas entre as amostras demonstram uma variação do pMC na matéria orgânica de cada amostra, ao invés de um possível problema de medida nas análises por AMS. Os valores de pMC na matéria orgânica quantificado no sedimento marinho variaram entre 2,0 a 19 pMC, enquanto que os valores de carbono orgânico total foram praticamente constantes ao longo da profundidade, variando entre 0,46 a 0,61 % (m/m). Não há uma correlação direta entre o teor de carbono orgânico e os valores de pMC. De acordo com a Figura 2, a matéria orgânica permaneceu praticamente constante, enquanto que o pMC variou entre 2,0 a 19 pMC.

Esta variação de pMC também foi observada em outros trabalhos. Wang *et. al*. 2001 demonstraram uma variação nas amostras entre 35 a 65 pMC, o que sugere que aproximadamente a metade das amostras da matéria orgânica do sedimento nessas áreas originam de compostos antigos. MacDonald, *et. al*. 1990 estudaram a composição de ^{14}C em sedimentos no Golfo do México e encontraram uma variação entre 15 a 25 pMC, indicando uma contribuição de aproximadamente 80% de teor de carbono antigo no carbono orgânico total.

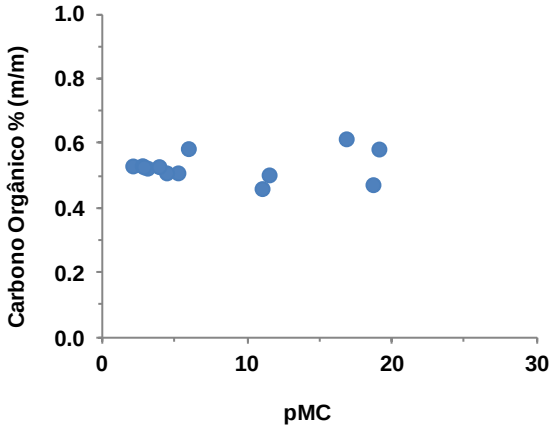


Figura 2. Resultados da determinação do COT e pMC.

4. Considerações

Com a determinação de ^{14}C foi possível estimar as contribuições relativas do metano gerado pelas bactérias (< 50000 BP). Os valores de pMC na matéria orgânica variaram de 2,0 a 19 pMC o que pode ser consistente com a elevada taxas de fluidos antigos.Não foi observada uma correlação entre o teor de carbono orgânico e os valores de pMC.

5. REFERÊNCIAS

Barnes, R.O., Goldberg, E.D., 1976. Methane production and consumption in anaerobic marine sediments. Geology 4,p. 297–300.

Kenneth S. Grabowski, David L. Knies, Scott J. Tumey b, John W. Pohlman C, Clark S. Mitchell C, Richard B., 2004. Carbon pool analysis of methane hydrate regions in the seafloor by accelerator mass spectrometry Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 223–224, p. 435-440.

Kessler, J.D., Reeburgh, W.S., Valentine, D.L., Kinnaman, F.S., Peltzer, E.T., Brewer, P.G., Southon, J., Tyler, S.C., 2008. A survey of methane isotope abundance (^{14}C,^{13}C, ^{2}H) from five near shore marine basins that reveals unusual radiocarbon levels in subsurface waters. Journal of Geophy Res-Oceans 113, C12021.

Kniemeyer, O.,Musat, F., Sievert, S.M.,Knittel,K., Wilkes,H., Blumenberg,M., Michaelis,W., Classen, A., Bolm, C., Joye, S.B., Widdel, F., 2007. Anaerobic oxidation of short-chain hydrocarbons by marine sulphate-reducing bacteria. Nature 449, p. 898–901.

MacDonald, I.R. Reilly J.F. Guinasso Jr. N.L., Brooks, J.M. Carney, R.S. Bryant, W.A. Bright, T.J., Chemosynthetic Mussels at a Brine-Filled Pockmark in the Northern Gulf of Mexico Science 248 (1990) 1096.

Milkov, A.V., Dzou, L., 2007. Geochemical evidence of secondary microbial methane from very slight biodegradation of undersaturated oils in a deep hot reservoir. Geology 35, p. 455–458.

Seewald, J.S., 2003. Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. Nature 426, p. 327–333.

Wang X. C., Chen, R.F. Whelan, J. Eglinton, L. Contribution of "old" carbon from natural marine hydrocarbon seeps to sedimentary and dissolved organic carbon pools in the Gulf of Mexico Geophys. Res. Lett. 28 (2001) 3313.

Metodologia para a Determinação de Isótopo Estável de Carbono ($\delta^{13}C$) por Espectrômetro de Massa com Razão Isotópica (IRMS) da Matéria Orgânica em Sedimento

Luiz F. RODRIGUES[1,2], Alessandro da S. RAMOS[2], Adriel KIDRYCK[2], Rogério V. LOUREGA[2], João M. M. KETZER[2], Roberto MEIGIKOS[1], Kita D. MACARIO[1],

[1]Universidade Federal Fluminense (UFF); Instituto de Geociências e Instituto de Física: luiz.frederico@pucrs.br; meigikos@gmail.com; kita@mail.if.uff.br.

[2]Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS): luiz.frederico@pucrs.br; alessandro.ramos@acad.pucrs.br, adrielkidrycki3@gmail.com rogerio.lourega@pucrs.br, jketzer@pucrs.br.

RESUMO

Atualmente, uma das formas de analisar o $\delta^{13}C$ de amostras sólidas é através de um analisador elementar acoplado diretamente ao IRMS (EA IRMS). No entanto, poucos laboratórios possuem um EA-IRMS devido ao elevado custo do equipamento. Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para a determinação de $\delta^{13}C$ de sedimento utilizando um sistema especial de amostragem de gases, os quais são provenientes da combustão de um analisador elementar não acoplado ao IRMS. Uma alíquota gasosa foi posteriormente injetada no IRMS. Além das amostras de sedimento marinho, também foi testado um material de referência certificado para validação da técnica. Com os valores encontrados de isótopo estável de carbono, foi possível conhecer a origem da matéria orgânica do ambiente coletado.

Palavras-chave: sedimento marinho, análise isotópica, IRMS

ABSTRACT

The $\delta^{13}C$ of organic matter in solid samples is analyzed by elemental analyzer coupled directly to the IRMS. However, few laboratories have an elemental analyzer coupled directly to the IRMS. The aim of this work is to develop a methodology of $\delta^{13}C$ determination in sediment using a special gas sampling system. The gas is generated by the combustion of the sample in elemental analyzer not connected to the IRMS and some aliquot was injected into the IRMS. In addition to the marine sediment samples it was also tested a certified reference material to validate the technique. With the values found for $\delta^{13}C$ is possible to know the origin of organic matter collected environment.

Keywords: marine sediment, isotope analysis, IRMS.

1. Introdução

A análise isotópica do isótopo de carbono estável ($\delta^{13}C$) da matéria orgânica em sedimentos marinhos tem sido relevante em diversos estudos na geoquímica, pois permite identificar se a origem do sedimento é somente marinha, ou então, identificar uma possível contribuição de matéria terrestre, uma vez que, tanto a vegetação terrestre quanto solos podem ser distribuídos em locais mais profundos da bacia ao longo do tempo geológico. (Bordovsky, 1965; Burdige, 2006, Meyers, 1994).

Durante as eras glaciais, por exemplo, o nível do mar foi reduzido a dezenas de metros e a entrada de material terrestre é facilitada em bacias marinhas. Os antigos rios

foram um dos responsáveis a transportar o material terrestre para perto da plataforma continental (Meyers, 1997). Sabe-se que as bactérias têm um papel importante nestas interações, pois enquanto existem bactérias que consomem metano (metanotróficas), há também bactérias que produzem metano (metanogênicas). Portanto, o carbono orgânico do sedimento é influenciado pela fonte de carbono e da atividade das bactérias presentes (Kenneth, 2004; Coffin *et. al*. 2000).

Sabe-se que uma das formas de analisar o $\delta^{13}C$ de amostras sólidas é através de um analisador elementar acoplado diretamente ao IRMS. No entanto, poucos laboratórios possuem um analisador elementar acoplado ao IRMS devido ao elevado custo do equipamento. Devido à relevância do conhecimento, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para a determinação de $\delta^{13}C$ por IRMS de sedimento utilizando um sistema especial de amostragem de gases provenientes da combustão de um analisador elementar não acoplado ao IRMS.

2. Metodologia

As amostras utilizadas neste estudo são de sedimento marinho recente utilizado como referência foram lavadas com água Milli-Q e centrifugadas (3000 rpm por /5 minutos). Em seguida, a amostra foi secada a 60°C por 24 horas e acondicionada em um tubo falcon. Adicionou-se HCl (3,24mo L^{-1}) e aqueceu-se o tubo falcon em banho maria a 60°C até a evaporação total do ácido. Finalmente, lavou-se novamente o sedimento com água de Milli-Q e secou-se a 60°C por 24 horas.

Com o objetivo de coletar os gases da queima da matéria orgânica das amostras, utilizou-se um analisador elementar da marca Leco, modelo SC-632.

A posterior análise do isótopo estável de carbono ($\delta^{13}C$) foi feita com um cromatógrafo gasoso Trace GC com um módulo de combustão/redução GC IsoLink acoplados ao IRMS Delta V Plus da empresa Thermo Fisher Scientific.

3. Resultados

Para o sistema de coleta dos gases da combustão do sedimento marinho, pesou-se 400 mg de amostra em uma plataforma de cerâmica, a qual foi inserida no interior do analisador elementar com auxílio de um braço mecânico. A temperatura de combustão foi de 1350 °C e os gases da combustão foram coletados através de uma tubulação adaptada na saída dos gases do equipamento. Através desta tubulação, os gases foram direcionados em tubos coletores de vidro de 500 ml para serem armazenados. Os tubos coletores foram projetados especificamente para este trabalho (Figura 1) e purgados com gás hélio antes de iniciar qualquer coleta. O tempo de amostragem dos gases foi de 60 s.

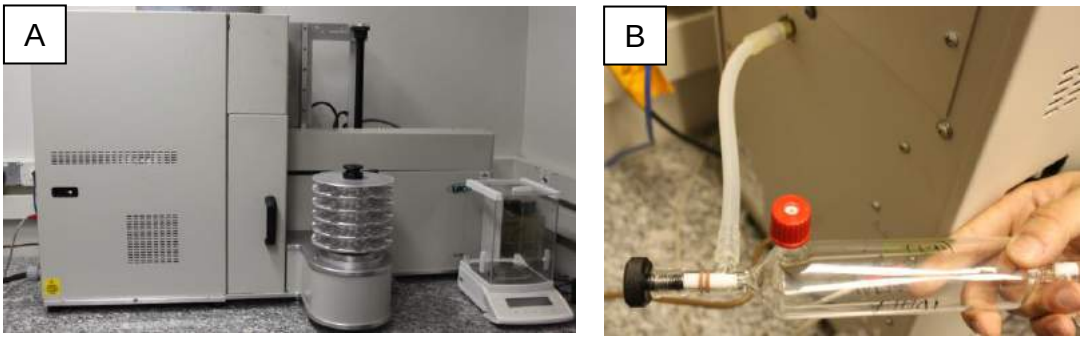


Figura 1. Sistema de coleta dos gases da combustão do sedimento marinho A) Analisador elementar modelo Leco SC-632 e B) tubos de vidro de 500 ml conectados na saída dos gases pela tubulação.

Os valores das amostras variaram de -18,00 a -21.5 ‰ indicando uma composição dominantemente marinha (Freire et al., 2013). Para verificar a exatidão e precisão do método, foi utilizado um composto orgânico como material de referência cujo valor isotópico era conhecido. O composto de referência foi o ácido oxálico, cujo valor de $\delta^{13}C$ é de -17.8‰. Os valores da média do material de referência obtidos foram de -17.96 ± 0.50‰ (n =5), o que demonstra que o sistema de coleta de gases da combustão é eficiente e não causa algum tipo fracionamento que prejudicaria o resultado final da análise por IRMS.

4. Considerações

Os valores das amostras indicaram uma composição dominantemente marinha A análise de $\delta^{13}C$ da matéria orgânica do sedimento marinho também será feita por outro laboratório para obtermos uma comparação interlaboratorial do isótopo estável de carbono.

5. REFERÊNCIAS

Bordovsky, O. K. “Sources of Organic Matter in Marine Basins,” *Marine Geology*, Vol. 3, No. 1-2, 1965, pp. 5-31.

Burdige, D. “Geochemistry of Marine Sediments,” Princeton University Press, New Jersey, 2006.

Coffin, R.B., Grabowski, K.S., Chanton, J.P., 2000. in: M.A. Max (Ed.), Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments, Kluwer, Boston, MA, p. 77.

Freire, A.F.M., Monteiro, M.C., A Novel Approach for Inferring the Proportion of Terrestrial Organic Matter Input to Marine Sediments on the Basis of TOC:TN and *δ*13Corg Signatures, *Open Journal of Marine Science*, 2013, 3, 74-92.

Meyers, P. A. “Preservation of Elemental and Isotopic Source Identification of Sedimentary Organic Matter,” *Chemical Geology*, Vol. 114, No. 3-4, 1994, pp. 289-302.

Meyers, P. A. “Organic Geochemical Proxies of Paleoceanographic, Paleolimnologic and Paleoclimatic Proc-esses,” *Organic Geochemistry*, Vol. 27, No. 5-6, 1997, pp. 213-250.

Kenneth S. Grabowski, David L. Knies, Scott J. Tumey b, John W. Pohlman C, Clark S. Mitchell C, Richard B., 2004. Carbon pool analysis of methane hydrate regions in the seafloor by accelerator mass spectrometry Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 223–224, p. 435-440.

Martins, I.L.R. (1983). Modelo Sedimentar do Cone do Rio Grande. Tese de doutorado, Curso de Pós-graduação Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 222 p.

Estudo experimental do sistema Leucita – Nefelina – Diopsidio: seria o potássio a bateria do planeta Terra?

Márcio R. W. de SOUZA, Rommulo V. CONCEIÇÃO, Daniel G. CEDEÑO, Roberto QUINTEIRO, Susan M. DRAGO.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, rwsmarcio@gmail.com, rommulo.conceicao@ufrgs.br, daniel.grinscedeno@hotmail.com, robertovsq@gmail.com, susan.drago@gmail.com.

Abstract: Is well known today that the Earth's internal heat is greater than expected (calculated), counting the heat generated in the planetary accretion period and by the decay of radiogenic isotopes (^{40}K, ^{235}U, ^{238}U e ^{232}Th, mainly). So, or exist other sources to the heat, or the concentrations of this elements are underestimated. The focus of this study is the construction of the phase diagram "Leucite – Nepheline – Diopside at 4.0 GPa" (~120km deep), in dry conditions, by experimental petrology techniques. With that, we expect better understand the behavior of potassic phases, and rich potassium phases, in the mantle, as their role like heat generator to the Earth. Preliminary data, obtained by DRX, SEM-EDS and EPMA, shows that onfacite (CPx) can keep up to 2% K_2O in their structure, in the absence of potassic phases, but this amount decreases to 0,1% in presence of kalsilite, the potassic phase stable in the experiments. It was determined the nepheline, wollastonite ans diopside stable fields for 4GPa (~120km deep) too.

Keywords: Experimental petrology, potassium, mantle, internal heat, mantellic metasomatism.

Resumo: Sabe-se que o calor interno atual medido do Planeta Terra é muito maior do que o calculado, considerando-se o calor gerado no período de acreção planetária (formação do Planeta) e o do produto de decaimento radioativo dos nuclídeos ^{40}K, ^{235}U, ^{238}U e ^{232}Th. Portanto, ou existem outras fontes para gerar este calor, ou as concentrações calculadas para estes elementos químicos estão subestimadas. O foco deste trabalho é o desenvolvimento do diagrama de fase ternário "Leucita – Nefelina – Diopsídio" (inicalmente a 4GPa e anidro), através de técnicas de petrologia experimental, para auxiliar a elucidar a importância e o comportamento de fases potássicas, ou enriquecidas neste elemento, estáveis no interior da Terra, que poderiam contribuir para gerar seu calor interno atual. Resultados preliminares, analisados através de DRX, MEV-EDS e EPMA, são promissores, e mostraram que fases minerais como a onfacita (Cpx), são capazes de admitir até 2% de potássio em sua estrutura na ausência de fases potássicas. Porém, estes teores diminuem para 0,1% (na presença de kalsilita, estável a 4GPa). Nossos estudos também demarcaram regiões de estabilidade para nefelina, diopsídio e wollastonita no sistema, mostrando pouca solução sólida entre kalsilita-nefelina e diopsídio-wollastonita-onfacita à pressão de 4 GPa (~120km de profundidade).

Palavras-Chave: petrologia experimental, potássio, manto, calor interno, metassomatismo mantélico

1. Introdução

O calor interno do planeta Terra possui três origens: a) a energia recebida por radiação solar; b) a energia gerada no período de acreção planetária; c) a energia gerada por decaimento de isótopos radioativos que fazem parte da composição terrestre. As duas últimas fontes citadas são as mais importantes. Arévalo Jr. et al. (2009), afirma que a Terra emite 46±6 TW de calor atualmente, dos quais ~13 TW seriam gerados por decaimento de elementos radiogênicos. Porém, levando-se em consideração as concentrações calculadas por modelos teóricos para os reservatórios terrestres destes elementos, a soma das suas concentrações seria capaz de gerar apenas ~5TW. Desta forma ou existem outras fontes de calor para o interior do planeta, ou as concentrações dos elementos radioativos estão subestimadas.

Os elementos mais importantes geradores de calor são potássio (isótopo ^{40}K), urânio (isótopos ^{235}U e ^{238}U) e tório (isótopo ^{232}Th). Dentre estes, a concentração de potássio considerada para a Terra é a mais discutível. Ela é calculada através da razão K/U, pois o potássio e o urânio possuem comportamento incompatível (durante a fusão de peridotito, eles enriquecem na fase líquida) e esta razão não muda para os diversos reservatórios do Planeta. Entretanto, diferente do urânio, o potássio é moderadamente volátil, podendo ter sido perdido para o espaço durante o período de acreção Planetária. Por outro lado Corgne et al. (2007), afirma que o K possui comportamento levemente calcófilo, e desta forma poderiam haver reservas deste elemento em grandes profundidades, formadas durante o período de acreção planetária, ou por outros processos. Para ambos os modelos, é importante verificar quais são as fases estáveis que contém o potássio como elemento maior (kalsilita, por exemplo) e fases que têm o potássio como elemento traço (diopsídio, por exemplo) em toda a extensão mantélica do planeta até o seu núcleo e verificar os coeficientes de partição dessas fases para os elementos urânio e potássio. Com isso, poderemos gerar modelos mais realistas, que levem em consideração a quantidade dessas fases presentes e suas contribuições no calor interno do Planeta. Fases de altas pressões como hollandita, de composição equivalente a de feldspatos potássicos, e poderia ser uma forte candidata para hospedar estes elementos. Raramente nos modelos de composição planetária essas fases são consideradas.

Desta forma, o presente estudo busca, por meio de técnicas de petrologia experimental, construir o diagrama de fase Leucita – Nefelina – Diopsídio a 4GPa em condições anidras, inicialmente, e hidratadas posteriormente, para verificar a estabilidade dessas fases. Neste resumo, apresentaremos os primeiros resultados em condições anidras.

2. Metodologia

O diagrama de fase Leucita – Nefelina – Diopsídio foi produzido a 4 GPa (pressão equivalente a 120km de profundidade) através de experimentos realizados numa prensa hidráulica de 1000 tonf, com câmaras de perfil toroidal, em condições anidras, e temperaturas entre 1000 a 1400°C. A metodologia de construção de diagramas é dividida em quatro passos: *1)* confecção de vidros com composições estequiometricamente calculadas para representarem os vértices do diagrama (leucita - $KAlSiO_6$, nefelina - $NaAlSiO_4$ e diopsídio - $CaMgSi_2O_6$), a partir de sais ($CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3) e óxidos (SiO_2 e Al_2O_3); *2)* mistura destes vidros em quantidades calculadas e moagem em graal de ágata (para evitar contaminações relevantes), para se atingir os pontos desejados do diagrama (buscando as linhas cotéticas e ponto eutético do diagrama); *3)* Processamento deste material em cápsulas de platina (material inerte às reações dos nossos experimentos) na prensa de 1000 tonf a 4.0 GPa (a pressão de cada diagrama é constante) e variadas temperaturas (entre 1000 e 1400°C), desvendando as fases estáveis nos parâmetros P e T aplicados; *4)* Análise em DRX, MEV-EDS (semiquantitativo) e microssonda eletrônica (EPMA, quantitativo), com subsequente tratamento de dados, para que as fases encontradas em equilíbrio entre si e com um líquido (melt) tenham suas composições determinadas, podendo em fim ser dispostas no diagrama.

3. Resultados e Discussões

Dados preliminares (experimentos 1 a 8), estão expressos na *tabela 1*. Nos experimentos foram encontradas fases euédricas a subédricas em equilíbrio com líquido, conforme exemplificado pela *figura 1* (Experimento 6). Os clinopiroxênios encontrados são euédricos, e admitem quantidades de potássio que variam entre ~0,1% (peso) de K_2O no diopsídio (Di), na presença de fases potássicas, até ~2% na onfacita (Onf), na ausência de fases potássicas. A onfacita poderia então ser mineral reservatório ou transportador de potássio para ambientes mantélicos, sugerindo maior importância dele como fornecedor de calor para o interior da Terra do que é atualmente considerado. Outras fases encontradas foram Kalsilita (Ks), que é a fase potássica encontrada nas condições de estudo (substituindo a leucita em função da subsaturação de SiO2 nos experimentos), nefelina (Ne) e wollastonita (Wo), mineral este correlato a Perovskita em altas pressões (importante mineral em paragêneses mantélicas). As composições dos líquidos, normalizadas, estão dispostas na *figura 2*, o diagrama parcial Leucita – Nefelina – Diopsídio, a 4GPa e condições anidras. O mesmo diagrama está sendo trabalhado a 7.7GPa e com adição de voláteis (H_2O e CO_2), a fim de estudar ambientes mais próximos dos naturais, que apresentam importantes minerais, como a flogopita, mineral não raro em paragêneses mantélicas.

Tabela 1: Experimentos E1 a E8 e seus produtos (4GPa)

N°	Inicial	T (°C)	Fases (+liq.)	Líquido
1	Lc69Ne10Di21	1400	Ks + Lc + Di	Lc78Ne18Di4
2	Lc10Ne15Di75	1300	Ks + Di	Lc56Ne41Di3
3	Lc73Ne11Di16	1200	Ks + Lc + Di	Lc79Ne18Di3
4	Lc15Ne66Di19	1400	Ne + Onf	Lc22Ne77Di1
5	Lc33Ne47Di20	1000	Ne + Onf	Lc48Ne51Di1
6	Lc18Ne7Di75	1000	Di + Ks + Wo	Lc74Ne17Di9
7	Lc31Ne17Di52	1300	Di	Lc62Ne26Di12
8	Lc33Ne17Di50	1000	Di + Ks	Lc62Ne23Di15

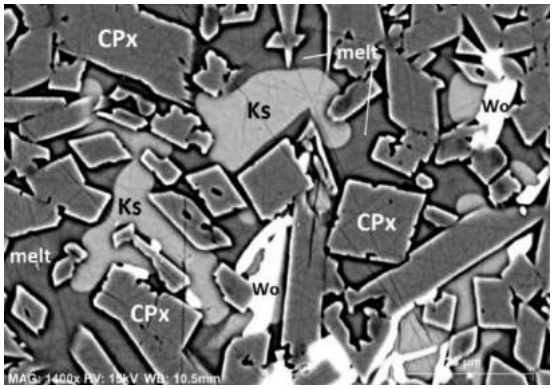


Figura 1: Experimento E6, mostrando equilíbrio entre Di, Wo, Ks (subédrica) e um líquido (melt).

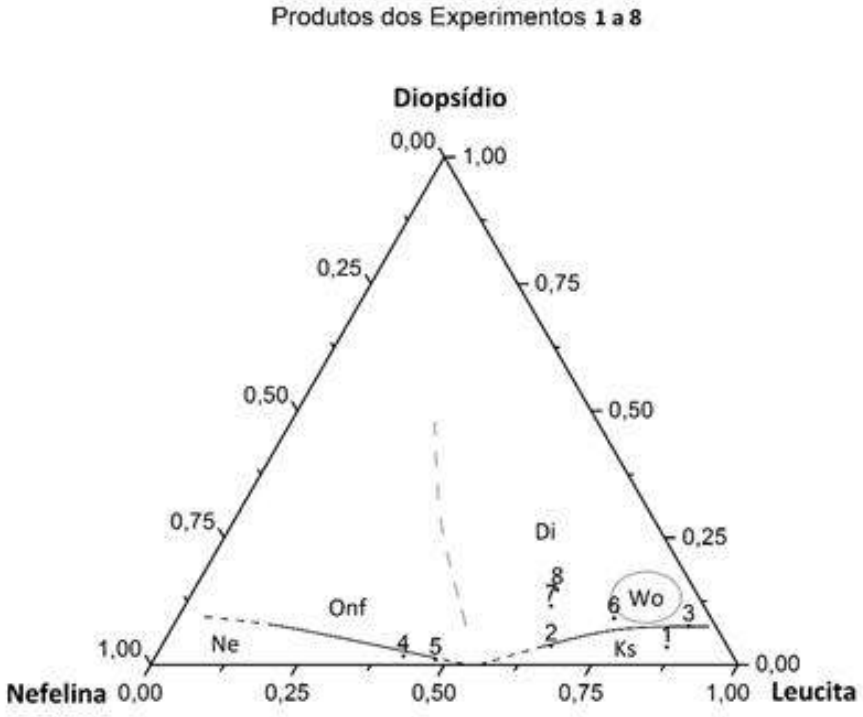


Figura 2: Diagrama parcial "Leucita – Nefelina- Diopsídio" a 4GPa e condições anidras. Este diagrama está praticamente completo, mas deverão ser acrescentados experimentos próximos à aresta Nefelina-Diopsídio, buscando o campo da olivina, importante mineral de ambientes mantélicos.

4. Referências

Ar.valo Junior, R., Mcdounogh, W. F. & Luong, M. (2009). The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle composition, structure and thermal evolution. *Earth And Planetary Science Letters*, 278: 361-369.

Corgne, A., Keshav, S., Fei,Y. & McDonough, W. F. (2007). How much potassium is in the earth core? New insights for partitioning experiments. *Earth And Planetary Science Letters*, 256: 567-576.

Conceiçãoo, R. V. & Green, D. H. (2004). Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite+pargasite lherzolite. Lithos, 72: 209-229.

Dissolução rápida e eficiente de rochas com bifluoreto de amônio em forno de micro-ondas

Margareth Sugano NAVARRO, Jacinta ENZWEILER

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

Resumo

A digestão completa de amostras de rocha é um requisito e, também, o calcanhar de Aquiles para a determinação multielementar de elementos-traço em ICP-MS. A principal dificuldade reside na presença de minerais resistentes, mas a introdução de contaminantes durante as etapas preparatórias também deve ser mínima. O ataque ácido clássico em bombas de Teflon à pressão e temperatura (~180 ^{o}C) elevadas por longos períodos de tempo (4-5 dias) costuma ser eficiente para tal finalidade, mas apresenta limitações. A busca por alternativas passou por testes em fornos de micro-ondas, mas estes quando usados com ácidos convencionais produzem recuperações incompletas. Mas neste trabalho apresentamos resultados adequados para uso em litogeoquímica obtidos quando a digestão das amostras é realizada com o reagente bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) em forno de micro-ondas. As recuperações quantitativas obtidas para 34 elementos-traço, entre eles Zr e Hf, indicam a dissolução completa das amostras testadas, entre elas os materiais de referência internacionais GS-N (granito) e DR-N (diorito). O método consiste em duas etapas rápidas (30 minutos cada) de aquecimento sob pressão em forno de micro-ondas. A primeira etapa somente contempla amostra, NH_4HF_2 e água, enquanto na segunda, há adição de HNO_3. O estudo terá prosseguimento para aplicar o método a um amplo grupo de materiais de referência certificados e amostras comuns.

Palavras-chave: ICP-MS, geoquímica, dissolução de rochas

Abstract

The complete digestion of rock samples is a requirement and also the Achilles' heel for the multielement determination of trace elements by ICP-MS. The main difficulty lies in the presence of resistant minerals, but the introduction of contaminants during the preparatory steps should also be minimal. The classic acid attack in Teflon bombs under pressure and high temperature (~ 180 °C) for extended periods of time (4-5 days) may be effective for this purpose, but it has limitations. An alternative are microwave ovens, but these, when used with conventional acids, produce incomplete recoveries. However, in this paper we present fit-for-purpose results obtained by sample digestion with ammonium bifluoride (NH_4HF_2) in the microwave oven. Quantitative recoveries obtained for 34 trace elements, among them Zr and Hf, indicate the complete dissolution of the tested samples, which include the international reference materials GS-N (granite) and DR-N (diorite). The method consists of two fast steps (30 minutes each) of heating under pressure in a microwave oven. In the first heating stage, the vessel contained the sample test-portion, NH_4HF_2, and water while for the second HNO_3 was added. The study will continue to apply the method to a wide group of certified reference materials and common samples.

Keywords: ICP-MS, geochemistry, rock dissolution

1.Introdução

Nas últimas décadas a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tornou-se a técnica analítica preferida para determinar elementos-traço em amostras geológicas. A elevada sensibilidade e a capacidade multielementar do ICP-MS justificam tal escolha. A dissolução completa das amostras é um requisito indispensável para se obter resultados exatos em rocha total. Esta necessidade

reavivou o tópico da digestão de amostras. Diferentes autores abordam a eficiência, as vantagens e desvantagens dos diversos métodos de dissolução ácida, em sistemas abertos ou fechados, e a fusão alcalina (e.g. Cotta e Enzweiler 2012). Um dos métodos mais eficientes para dissolver rochas contendo minerais acessórios refratários como zircão é o ataque ácido com misturas de HF, HNO_3, HCl e $HClO_4$ em recipientes fechados de Teflon® inseridos em jaquetas metálicas sob pressão por aquecimento a 180 ^oC por 4 a 5 dias. O método porém é demorado, envolve a perigosa manipulação de ácidos concentrados e é suscetível à contaminação pela jaqueta metálica. A dissolução ácida rápida em fornos de micro-ondas mostra-se adequada para dissolver rochas básicas, porém, apresenta baixa eficiência para dissolver rochas ácidas (Navarro *et al*, 2008). Alternativamente, fluoretos como o NH_4F em bombas de pressão (Hu *et al*, 2010) ou em frasco aberto (Hu *et al*, 2013) e o NH_4HF_2 (Zhang *et al*, 2012) em frascos de média pressão apresentaram resultados adequados de maneira mais rápida e segura. Neste trabalho testamos a eficiência da decomposição de rochas após um rápido ataque com NH_4HF_2 em forno de micro-ondas. Dois materiais de referência (MR) internacionais de difícil dissolução, o granito GS-N e o diorito DR-N, foram utilizados para testes iniciais.

2.Materiais e métodos

2.1.Método de dissolução em forno de microondas

Alíquotas de 0,050 g das amostras, 0,5 g de NH_4HF_2 e 1 mL de água ultrapura foram transferidos para frascos de digestão inseridos no rotor de alta pressão 8NXF100 do forno de micro-ondas Multiwave Pro (Anton Paar, Áustria). O forno foi programado para atingir 1500 W em 5 minutos. Esta potência, que foi mantida durante 30 minutos, é limitada pela temperatura e a pressão máximas de operação, respectivamente 240 ^oC e 60 bar.

Após o resfriamento (55 ^oC) e a adição de 1 mL de HNO_3 destilado, a etapa de 30 minutos a 1500 W foi repetida. Em seguida, os tubos foram transferidos para o rotor de evaporação (Scruber) e o forno foi programado para realizar a evaporação em 20 minutos. Após novo resfriamento e adição de 1 mL de HNO_3 destilado, a evaporação foi repetida por 10 minutos. Os resíduos foram dissolvidos em 2 mL de HNO_3 destilado e 5 mL de água ultrapura por 20 minutos, à 130 ^oC, sob pressão e as soluções avolumadas gravimetricamente a 25 mL com água ultrapura. No dia da análise no ICP-MS, uma alíquota de 0,5 mL da amostra foi diluída para 10 mL de HNO_3 1% v/v.

2.2.Instrumentação analítica

As medidas foram realizadas em equipamento ICP-MS modelo X Series II (Thermo, Alemanha). O equipamento foi ajustado para maximizar as intensidades e minimizar a

formação de óxidos e íons bivalentes. O modo convencional de operação foi utilizado para medir os isótopos ^{7}Li, ^{9}Be, ^{71}Ga, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{93}Nb, ^{133}Cs, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{143}Nd, ^{147}Sm, ^{151}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb, ^{175}Lu, ^{180}Hf, ^{181}Ta, ^{208}Pb, ^{232}Th e ^{238}U. A câmara de colisão (CCT – Collision Cell Technology, com He/H_2) foi utilizada para minimizar interferências moleculares e medir os isótopos ^{45}Sc, ^{51}V, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{66}Zn.

As curvas de calibração foram obtidas medindo soluções multielementares preparadas a partir de soluções monoelementares de 100 μg/g (AccuStandard, EUA). Os elementos Re e In foram utilizados como padrão interno, nos modos de operação convencional e CCT, respectivamente.

3. Resultados e discussão

Na Figura 1 são apresentadas as porcentagens de recuperação dos elementos determinados nos MR GS-N e DR-N. Para comparação, são mostrados também os resultados obtidos em testes anteriores de dissolução dos mesmos MR realizados no micro-ondas (não descritos no presente trabalho) com mistura de ácidos (HF/HNO_3). Nestes testes Zr e Hf apresentaram baixas recuperações, uma indicação da dissolução incompleta de zircão. Repetições das etapas de aquecimento realizadas para aumentar a eficiência de decomposição ácida somente permitiram atingir recuperações de até 75% e 50% para Zr e Hf nos MR GS-N e DR-N, respectivamente.

Os resultados da determinação de 34 elementos-traço após a digestão dos MR em forno de micro-ondas empregando NH_4HF_2, indicaram recuperações satisfatórias, isto é, na faixa de 100±20%. As recuperações de Zr foram de 92% e 102% para os materiais GS-N e DR-N respectivamente, enquanto as de Hf foram de 100% em ambos MR, indicando a decomposição total do mineral zircão.

Durante a digestão no micro-ondas, a temperatura de cada frasco permaneceu em aproximadamente 230 ^{o}C e a pressão média do rotor alcançou 60 bar. Os resultados mostram que tais condições em conjunto com o reagente NH_4HF_2 propiciaram um ataque rápido e eficiente dos MR. O procedimento completo, incluindo os dois ciclos de aquecimento e as etapas de evaporação e retomada, pode ser realizado em aproximadamente 3 horas.

A digestão incompleta de rochas com misturas ácidas à base de HF e métodos convencionais de aquecimento deve-se à presença de minerais resistentes. Além disto, em condições ainda não completamente estabelecidas, mas em geral sob pressão na presença de HF, se formam fluoretos insolúveis (principalmente de Al e Ca) que incorporam elementos-traço. Isto pode gerar resultados inadequados, especialmente para Rb, Sr, La, Ce, Sm, Nd, U, Th e Pb. Aparentemente a precipitação não ocorre durante o aquecimento

por micro-ondas. Uma possível razão pode ser rotação e a vibração das moléculas de água, que produzem uma agitação constante e natural do meio.

Os brancos do método em estudo apresentaram valores elevados para Ba, Ce, La, Li, Nd, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Y e Zn, o que indica a necessidade de purificação do reagente conforme descrito por Hu *et al*, 2013. Dentre os elementos citados, o Pb apresentou o maior valor (6,4 $\mu g.g^{-1}$) de contaminação proveniente do NH_4HF_2 justificando a elevada recuperação (117%) para o material GS-N apresentada na Figura 1. A continuidade deste trabalho prevê a purificação do NH_4HF_2 e a aplicação do procedimento de digestão a um grupo representativo de materiais de referência para a sua validação.

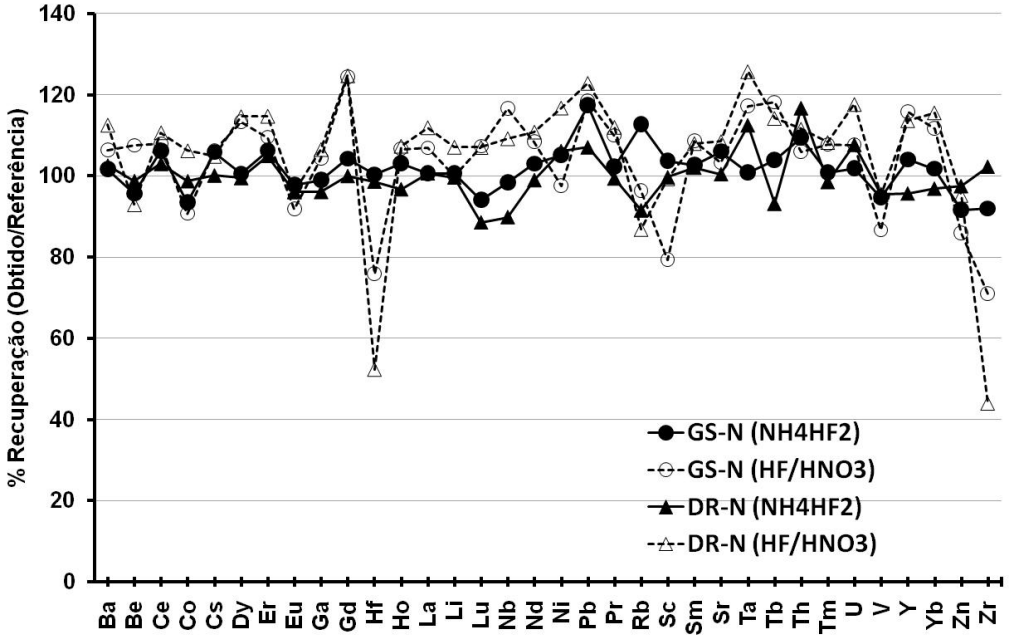


Figura 1. Comparação entre as recuperações obtidas para os materiais GS-N e DR-N após as digestões com NH_4HF_2 ou HF/HNO_3 em forno de micro-ondas.

Referências

Cotta, A.J.B., Enzweiler, J., 2012. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace element determination by ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research, **36**: 27-50.

Hu,Z., Zhang,W., Liu,Y., Chen,H., Gaschnig,R.M., Zong,K., Li,M., Gao,S., Hu,S., 2013.Rapid bulk rock decomposition by ammonium fluoride (NH_4F) in open vessels at an elevated digestion temperature. Chemical Geology, **355**: 144–152.

Hu,Z., Gao,S., Liu,Y., Hu,S., Zhao,L., Li,Y., Wang,Q., 2010. NH_4F assisted high pressure digestion of geological samples for multi-element analysis by ICP-MS.Journal of AnalyticalAtomic Spectrometry, **25**: 408-413.

Navarro, M.S., Andrade,S.,Ulbrich,H., Gomes,C.B., Girardi,V.A.V., 2008. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS:testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures. Geostandards and Geoanalytical Research, **32:** 167-180.

Zhang,W., Hu,Z., Liu,Y., Chen,H., Gao,S., Gaschnig,R.M., 2012. Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH_4HF_2) in screw-top teflon vials: a new development in open vessel digestion.Analytical Chemistry, **84**: 10686–10693.

IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROTECTITOS NA FORMAÇÃO IRATI, RS

Sara NASCIMENTO[1,2], M. Lidia VIGNOL-LELARGE[1,3], Carla C. PORCHER[1,4], Valesca Brasil LEMOS[1,5] & Marcia E. Boscato GOMES[1,6]

[1]Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Porto Alegre, RS – Instituto de Geociências CEP 91501-970.
[2]sara@gmail.com,[3]lidia.vignol@ufrgs.br,[4]carla.porcher@ufrgs.br,[5]valesca.lemos@ufrgs.br,[6]marcia.boscato@ufrgs.br

Resumo: Microtectitos foram identificados em um siltito da Fm.Irati (RS) e análises por microscopia eletrônica de varredura permitiram estabelecer a composição química das esférulas vítreas e metálicas e suas relações com a rocha e os fósseis associados.

Palavras-chave: Microtectito, Bacia do Paraná, caracterização química

Abstract: Microtecktites were identified in a Siltstone of the Irati formation (RS) and analysis by scanning electron microscopy has allowed to establish the chemical composition of the glass and metal spherules and its relations with the rock and the associated fossils.

Keywords: microtecktite, Paraná Basin, chemistry characterisation.

1.Introdução

Microtectitos são pequenos corpos vítreos formados a partir da fusão de materiais terrestres que sofreram impacto por projétil extraterrestre. A identificação dos microtectitos em um determinado local pode estabelecer relações entre estruturas de impacto e eventos geológicos ocorridos em escalas regionais. Próximo à São Gabriel (RS) foram encontradas esférulas vítreas e metálicas na Formação Irati identificadas como microtectitos. Este estudo tem como objetivo descrever e caracterizar as formas, estruturas e composição química das microesférulas encontradas na Formação Irati.

2. Contexto Geológico

A Formação Irati constitui a base do Grupo Passa Dois da Bacia do Paraná e ocupa uma área de, aproximadamente, 1.000.000 km² (HACHIRO, 1996 *apud* LAGES 2004). Sua deposição ocorreu no Neopermiano (Kazaniano) e é constituída por folhelhos, siltitos e argilitos cinza escuros, folhelhos pirobetuminosos, arenitos e calcários, No Brasil, a formação é representada por afloramentos nos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (SCHNEIDER et al., 1974), e no

Uruguai (Formação Mangrullo) e Argentina, por afloramentos na Bacia do Chaco-Paraná (HACHIRO, 1996 *apud* LAGES 2004).

A reconstrução paleoambiental da deposição da Formação Irati tem sido tema de inúmeras discussões. Segundo Schneider et al. (1974), essa formação registra o máximo da inundação no final do Paleozóico da Bacia do Paraná. Para Amaral (1971), essa formação desenvolveu-se em um grande lago, em comunicação com o mar, principalmente na região sul da bacia. Lavina (1991) identificou na Formação Irati, tempestitos que apresentariam estratificação cruzada hummocky e frequentemente concentrações de ossos de mesossaurídeos e carapaças de crustáceos. Condições de tempestades também são sugeridas por Ferreira et al. (2006) as quais poderiam ter causado mortalidade catastrófica em toda a assembléia de organismos, quando revolviam o fundo anóxico e colocavam em suspensão um grande volume de sedimento fino e tóxico. Segundo Xavier (2014), grandes tempestades assolavam o paleo Mar Whitehill-Irati que abrangia grande parte, se não toda, a região que hoje compreende o estado do Rio Grande Sul. Fósseis de répteis (Mesosaurus), crustáceos (Paulocaris, Pygaspis, Liocaris, Clarkecaris), insetos, vegetais, e dentes e escamas de peixes já foram encontrados ao longo da Formação Irati e auxiliam no estabelecimento cronoestratigráfico e do cenário paleoambiental para o Permiano desta bacia.

3.Metodologia

Aplicação da petrografia em microscópio óptico e em microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a um sistema EDS (Energy Dispersive Spectrometer) para identificar as fases minerais e suas composições a partir de análises das microesférulas e da seção delgada. As análises foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica-CPGq-IG-UFRGS.

3.Resultados

A amostra coletada na Formação Irati próximo de São Gabriel (RS), um siltito cinza-escuro litificado, possui uma massa bem superior às amostras normalmente processadas dessa formação. A camada vítrea onde as esférulas foram recuperadas está à alguns centímetros abaixo das primeiras costelas de mesossauros, que ocorrem em grandes quantidades nessa amostra. Essa delgada camada vítrea não se encontra completa ao longo de toda amostra, apresentando-se muitas vezes de forma pontual. Devido ao grau de endurecimento da amostra sua desagregação foi efetuada com o auxílio de métodos manuais para a recuperação das esférulas que apresentam coloração dourada e a brilho metálico. A

composição mineralógica da amostra é representada por calcita, vidro vulcânico, quartzo e as microesférulas.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), através das análises por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados (figura 1) forneceram informações acerca das relações e estruturas das esférulas e de suas composições. As análises composicionais mostraram teores variados de ferro, enxôfre e sílica. Na imagem B as esférulas são cimentadas por uma composição principal em sílica enquanto que as esférulas da imagem C tem um cimento de composição sílica, alumínio e ferro. Algumas esférulas apresentam composição principal em ferro (imagens A, C e D) e outras em sílica (imagem B e G). Este comportamento está evidenciado na figura 2-A, diagrama Fe x Si. A análise da figura 2-B mostra que as esférulas com teores mais elevados em ferro apresentam diâmetros menores enquanto que aquelas cujas composições são predominantemente silicosas apresentam diâmetros maiores. As microesférulas do evento YDB (Younger Drias boudary), ao qual atribui-se a passagem de um objeto extraterrestre na atmosfera terrestre há 12,8 Ka, apresentam os mesmos comportamentos composicionais (Wittke et al, 2013). Algumas esférulas apresentaram igualmente teores de sódio, alumínio, potássio, cálcio e níquel, em torno de 1 a 10%.

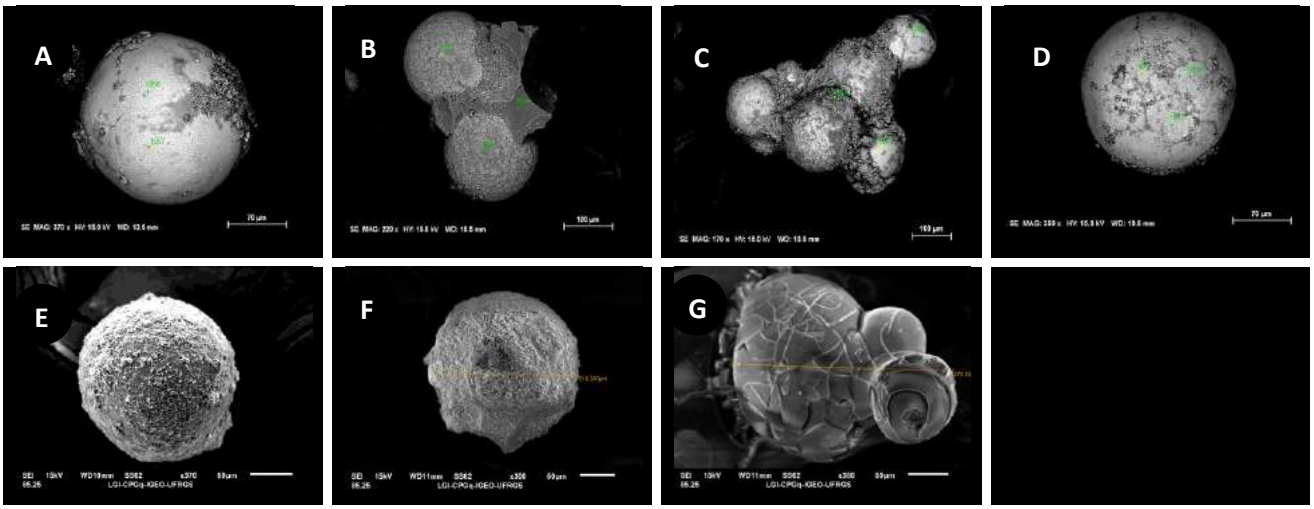


Figura 1 - Esférulas de aspecto metálico encontradas no siltito cinza escuro da Formação Irati. Imagens A, B, C e D foram obtidas por elétrons secundários e imagens E, F e G por elétrons retroespalhados.

4.Conclusão

A análise geoquímica das esférulas identificadas no siltito permitiu classificá-las como microtectitos. Os resultados composicionais das microesférulas aqui obtidos são similares àqueles das microesférulas associadas às estruturas de impacto do limite Younger Drias (YDB) e Chicxulub (Mexico). Sugere-se efetuar novos estudos geoquímicos tanto das esférulas quanto da rocha associada visando identificar a presença de elementos tais como

o irídio e níquel ou ainda a presença de nanodiamantes, bem como aprofundar os estudos na região e integrar com dados climáticos, fossilíferos e reconstituição paleoambiental.

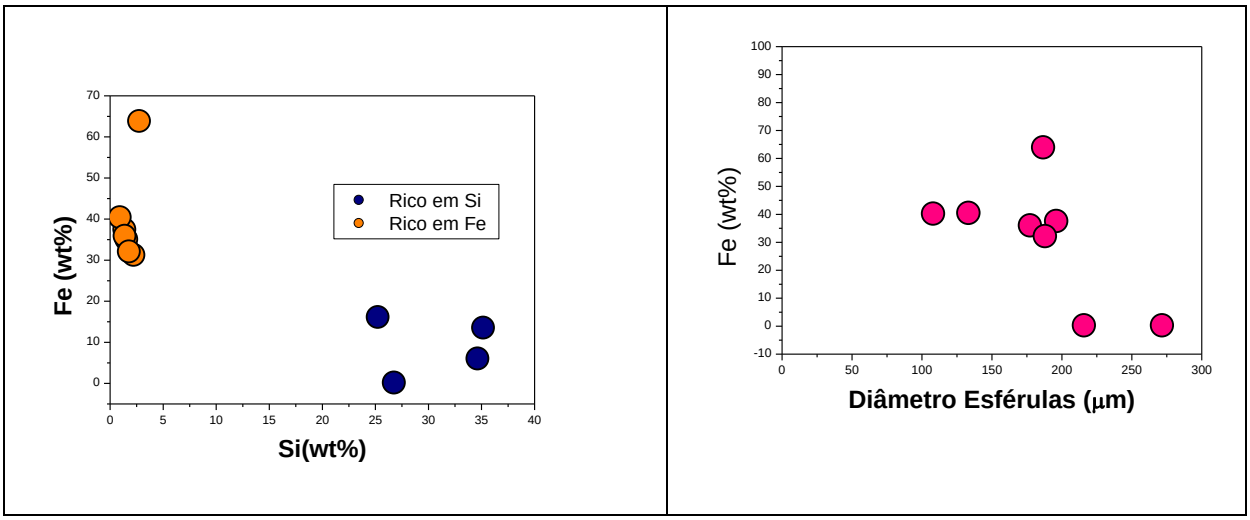


Figura 2 – A:relação entre ferro e sílica das esférulas; B: relação entre teores de ferro e dimensão das esférulas.

Referências Bibliográficas

AMARAL S. E., Geologia e petrologia da formação Irati (Permiano) no estado de São Paulo 1971 - Boletim IGA (PPEGEO.igc.usp.br).

FERREIRA J.T.S., SILVA H.P. & KELLNER A.W.A. Mesossauros. Saúde & Ambiente em Revista, Duque de Caxias, 2006, v.1 (1):01-07.

GUIMARÃES, E. M & ANJOS, C. W. D., Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná, Revista Brasileira de Geociências, 2008, 38(4): 629-641.

LAGES L. C., A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no furo de sondagem Fp-01-Pr (Sapopema, Pr). Dissertação (Mestrado em Geociências)- em Geociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

LAVINA E.L. Geologia sedimentar e paleogeografia do Neo-permiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná.1991. Porto Alegre. 2v. 675p. (Tese de doutorado. PGG-UFRGS)

SCHNEIDER, R. L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28., 1974, Porto Alegre. Anais do... São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1974. v.1, p. 41-65.

XAVIER, P.L.A. Grandes Tempestades na Formação Irati (Permiano Inferior) Rio Grande do Sul: Interpretações Tafonômicas e Faciológicas. 2014, SIC - Xxvi Salão De Iniciação Científicada Ufrgs Porto Alegre, (164f.).

Wittke J.H., Weaver J.C., Bunch T.E., Kennett J.P., Kennett D. J., Moore A.M.T., Hillman G.C., Tankersley K.B., Goodyear A.C., Moore C.R., Daniel, Jr. I.R., Ray J.H., Lopinot N.H., Ferraro D., Israde-Alcántara I., Bischoff J.L., DeCarli P.S, Hermes R.E., Kloosterman J.B., Revay Z., Howard G.A., Kimbel D.R., Kletetschka G., Nabelek L., Lipo C.P., Sakai S., West A. & Firestone R.B. – Evidence for deposition of 10 million tonnes of impact spherules across four continents 12,800 y ago .2013– www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1301760110.

Schulte P., Alegret L., Arenillas I., Arz J.A., Barton P.J., Bown P.R., Bralower T.J., Christeson G.L., Claeys P., Cockell C.S., Collins G.S., Deutsch A., Goldin T.J., Goto K., Grajales-Nishimura J.M., Grieve R.A.F., Gulick S.P.S., Johnson K.R., Kiessling W.,Koeberl C., Kring D.A., MacLeod K.G.,Matsui T., Melosh J., Montanari A., Morgan J.V., Neal C.R., Nichols D.J.,Norris R.D., Pierazzo E., Ravizza G., Rebolledo-Vieyra M., Reimold W.U., Robin E., Salge T., Speijer R.P., Sweet A.R., Urrutia-Fucugauchi J., Vajda V., Whalen M.T., Willumsen P.S. The Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary 2010. DOI: 10.1126/science.1177265 *Science* 327, 1214.

MINERALOGIA E QUÍMICA MINERAL DO MINÉRIO AURÍFERO DA MINA DE POSSE, MARA ROSA, GOIÁS.

Mateus Andrade REIS[1], THIAGO MATHEUS CÂMARA DE ARAUJO[2] & NILSON FRANCISQUINI BOTELHO [3]

[1]Graduando–Universidade de Brasília, bsbmateus@hotmail.com; [2]Mestrando–Universidade de Brasília; [3]Instituto de Geociências–Universidade de Brasília, nilsonfb@unb.br; [3]Instituto de Universidade de Brasília, gouveia@unb.br

RESUMO A mina de Posse possui registros de exploração mineral que consta do início da década de 1970, esta por sua vez desde o começo da exploração do ouro havia problemas relacionados com a recuperação do mesmo que se encontrava na forma de teluretos. Por meio de análises realizadas com o auxílio de microssonda eletrônica (EPMA) e de microscopia eletrônica, com material amostrado e estudado da Mina de Posse foi possível salientar as seguintes observações acerca da mesma: não existe, ou é muito raro, a presença de ouro como grãos livres; o metal na forma de telureto ($AuTe_2$) é o mais comum observado; predominantemente encontra-se incluso na pirita.

Palavras-chaves: Mina de Posse, Ouro em teluretos, Microssonda eletrônica.

1. INTRODUÇÃO

A mina de Posse tem como seu principal alvo de exploração de ouro, porém a extração do minério foi interrompida devido a problemas no processo de recuperação de parte desse ouro, que está presente em associação química na forma de telureto. O minério tem como seu principal componente o $AuTe_2$ podendo também estar associado a outros metais sendo eles: ($(Ag, Au)_2Te$; (PbTe)).

Ainda são temas de discussão aspectos acerca da origem do minério da Mina de Posse e o modelo metalogenético do depósito aurífero, havendo diversas propostas divulgadas dentro da literatura(ARANTES, 1991; PALERMO,2000). Com um novo contexto de conhecimento geológico da região em foco e de valor econômico do ouro, a mina de Posse retorna a ser alvo de interesse para a exploração do minério de ouro. Em fase final de pesquisas e trabalhos na região a empresa Amarillo Gold Corporation e tem interesse na elucidação das questões referidas acima, para a reabertura da mina. Tais questões estão relacionadas com o tema de Dissertação de Mestrado do Programa de Geologia do IG-UnB, iniciada em 2013.

Para contribuir como a solução do problema de recuperação do minério o Mestrado tem como um de seus focos mostrar como está disposto o ouro livre na rocha e o telureto ($AuTe_2$), a fim de que haja uma otimização no processo de extração do minério em questão.

2.CONTEXTO GEOLÓGICO

O Arco Magmático de Goiás é compreendido de uma faixa de cerca 1000 km de extensão que se estende pela borda oeste do Domínio Goiano. O arco por sua vez é compreendido em subdomínios, sendo eles o central e o norte, no qual

neste último observa-se o arco magmático de Mara Rosa. Sua formação relacionasse com a convergência pré-colisional dois Crátons sendo eles: São Francisco e Amazônico, no qual durante o processo de subducção da litosfera oceânica que possibilitou o desenvolvimento de rochas plutônicas em arcos insulares e cordilleranos, e também teve a formação de pacotes metavulcano-sedimentares associados.

3.METODOLOGIA

O desenvolvimento da pesquisa foi iniciado pela realização da revisão bibliográfica acerca dos teluretos(Anthony et al., 1990) e também sobre a geologia da mina de Posse (PALERMO, 2000; OLIVEIRA, 2004). Após a etapa de amostragem de amostras coletadas em trabalho de campo anterior foi possível a confecção lâminas delgadas e treze seções polidas, no qual as ultimas estão relacionadas com o desenvolvimento do trabalho em questão. As seções polidas foram confeccionadas a partir de testemunhos de sondagem e de rochas aflorantes na região da mina. Os procedimentos analíticos foram todos executados nas dependências dos laboratórios do Instituto de Geociências (IG-UnB). As descrições das seções polidas foram realizadas em microscópio polarizador de luz refletida. Já com as descrições, foi possível realizar o imageamento e as análises qualitativas por EDS no microscópio eletrônica de varredura (MEV). A etapa analítica final baseou-se na obtenção de análises químicas por microssonda eletrônica (EPMA). Em termos de condições analíticas na EP-MA foram de 20Kv de aceleração, corrente de 20 nA e tempos de contagem de 30s para ouro e 10s para os demais elementos.

4.RESULTADOS

Com a conjugação dos resultados obtidos por meio das análises químicas em conjunto com as descrições previamente realizadas obteve-se que o ouro (Au) encontra-se realmente associado ao telúrio na forma de calaverita ($AuTe_2$), não sendo então observado sua associação a outro mineral ou na forma de elemento nativo, isto é, grãos livres. Relacionado ao telúrio (Te) este pode ser encontrado nas formas de altaíta (PbTe), Frohbergita ($FeTe_2$) e como elemento nativo. Além disso, os teluretos são observados predominantemente na forma de inclusões, tendo o tamanho máximo de 100 micras, em cristais de pirita. Em associação com os teluretos encontra-se outros sulfetos como a calcopirita ($CuFeS_2$), pirita (FeS_2) molibdenita (MoS_2) e esfalerita (ZnS).

Foram realizadas ao todo 73 análises pontuais, EWS, no qual incluíam cristais de calcopirita, pirita, molibdenita e esfalerita, contudo obtidos em 61 das análises realizadas resultado significativos, sendo os demais não satisfatórios devido a erro analítico. Com essas análises foi construída uma tabela representativa que é mostrada na Tabela 1.

As análises mostram impurezas encontras nos sulfetos no qual há variações de porcentagens de bismuto (Bi) de até 5%, prata (Ag) 0,1%, chumbo (Pb) 3%, cobalto (Co) 0,1% e cobre 0,7%. Na pirita, mineral com as maiores

porcentagens, o ouro (Au) e o telúrio(Te) são encontrados com teores de até 0,9% e 6% respectivamente, de modo que parte desses elementos estão presentes como inclusões sub-microscópicas. Em outros minerais como a calcopirita os teores relacionados são menores que 0,03%.

Seção Polida	Mineral	As	S	Pb	Bi	Ag	Te	Fe	Cu	Mo	Au	Zn	Total
TMP-33B	Pirita	0,00	54,12	0,09	0,17	0,01	0,01	47,08	0,00	N.a	0,03	0,03	**101,53**
TMP-33B	Calcopirita	0,00	35,08	0,00	0,16	0,03	0,00	29,64	34,42	N.a	0,00	0,09	**99,43**
TMP-33B	Calcopirita	0,01	35,39	0,02	0,15	0,00	0,04	30,55	34,67	N.a	0,00	0,00	**100,82**
TMP-33B	Pirita	0,00	53,66	0,02	0,16	0,03	0,00	46,43	0,00	N.a	0,16	0,00	**100,45**
TMP-27	Pirita	0,00	53,64	0,04	0,10	0,00	0,01	47,41	0,00	N.a	0,01	0,00	**101,20**
TMP-27	Pirita	0,00	54,27	0,12	0,18	0,00	0,00	47,56	0,02	N.a	0,00	0,00	**102,15**
TMP-27	Pirita	0,00	54,21	0,00	0,15	0,02	0,00	47,22	0,01	N.a	0,00	0,02	**101,63**
TMP-27	Pirita	0,00	54,15	0,02	0,05	0,00	0,00	47,39	0,00	N.a	0,00	0,00	**101,62**
TMP-27	Pirita	0,00	53,99	0,00	0,21	0,01	0,04	46,78	0,00	N.a	0,00	0,02	**101,04**
TMP-27	Pirita	0,00	54,05	0,01	0,21	0,00	0,00	47,27	0,03	N.a	0,03	0,06	**101,65**
TMP-27	Pirita	0,00	51,56	0,05	0,21	0,02	0,00	45,50	0,00	N.a	0,00	0,00	**97,35**
TMP-27	Pirita	0,00	54,14	0,00	0,15	0,00	0,08	47,41	0,04	N.a	0,04	0,00	**101,85**
TMP-27	Pirita	0,00	53,99	0,00	0,14	0,00	0,00	46,98	0,01	N.a	0,00	0,03	**101,15**
TMP-27	Pirita	0,00	53,78	0,00	0,18	0,00	0,02	47,18	0,00	N.a	0,03	0,00	**101,19**
TMP-27	Pirita	0,00	53,69	0,14	0,20	0,00	0,00	46,89	0,00	N.a	0,00	0,01	**100,92**
TMP-27	Pirita	0,00	53,96	0,03	0,10	0,01	0,00	47,07	0,00	N.a	0,02	0,04	**101,22**
TMP-27	Pirita	0,00	54,03	0,06	0,19	0,00	0,02	47,17	0,01	N.a	0,04	0,03	**101,56**
TMP-27	Pirita	0,03	53,80	0,08	0,23	0,00	0,02	47,31	0,00	N.a	0,00	0,00	**101,46**
TMP-27	Pirita	0,00	54,48	0,00	0,20	0,00	0,04	47,30	0,00	N.a	0,00	0,03	**102,05**
TMP-28	Pirita	0,00	53,67	0,04	0,16	0,00	0,02	47,14	0,00	N.a	0,00	0,00	**101,03**
TMP-31	Pirita	0,00	53,25	0,09	0,24	0,00	0,01	46,66	0,00	N.a	0,00	0,00	**100,24**
TMP-31	Pirita	0,00	53,36	0,12	0,20	0,00	0,00	47,07	0,00	N.a	0,04	0,00	**100,78**
TMP-31	Pirita	0,00	53,66	0,00	0,16	0,02	0,00	46,99	0,00	N.a	0,03	0,04	**100,90**
TMP-31	Pirita	0,00	53,36	0,01	0,19	0,01	0,03	46,96	0,02	N.a	0,08	0,00	**100,64**
TMP-31	Pirita	0,00	53,37	0,05	0,12	0,01	0,00	47,13	0,00	N.a	0,00	0,00	**100,68**
TMP-31	Pirita	0,00	53,68	0,03	0,15	0,00	0,04	47,23	0,00	N.a	0,07	0,00	**101,19**
TMP 19	Calcopirita	0,03	32,35	0,09	0,12	0,00	0,00	29,98	35,14	0,11	0,00	0,06	**97,86**
TMP 19	Pirita	0,00	51,65	0,10	0,17	0,00	0,01	46,39	0,02	0,07	0,00	0,00	**98,40**
TMP 19	Pirita	0,00	50,98	0,09	0,20	0,00	0,00	45,21	0,00	0,07	0,00	0,00	**96,56**
TMP 19	Molibdenita	0,01	38,74	0,16	0,21	0,00	0,00	0,64	0,00	59,73	0,00	0,01	**99,50**
TMP 19	Molibdenita	0,00	38,36	0,09	0,34	0,00	0,00	0,09	0,02	59,61	0,00	0,03	**98,54**

Tabela 1. Composição química dos sulfetos analisados na Mina de Posse. N.a: não analisado.

Os teluretos, devido ao seu tamanho reduzido, teve a análise realizada em 7 grãos sendo utilizados os resultados de 6, de modo a análise não utilizada foi não satisfatória devido a erro analítico. Com as informações destas análises foi construída uma tabela representativa que é mostrada na Tabela 2.

Nos grãos de calaverita, o telureto de ouro, há variações relacionada a Ag de até 7,3% e de cobre(Cu) 0,7%. No telureto de chumbo relacionado observa-se uma quantidade de 0,5% Bi. No telúrio nativo tem-se porcentagens que podem variar de 4% para o enxofre(S), 6% de ferro(Fe) e 5% de cobre(Cu).

Seção Polida	Mineral	As	S	Pb	Bi	Ag	Te	Fe	Cu	Mo	Au	Zn	Total
TMP-33B	Cavalerita	0	0	0	0,102	7,197	61,07	0,124	0,716	N.a	30,807	0,01	100,026
TMP-33B	altaita	0	0,007	60,122	0,537	0,011	37,553	0,223	0	N.a	0	0	98,453
TMP-33B	Cavalerita	0,023	0	0	0,21	7,304	61,51	0,11	0,674	N.a	29,903	0,009	99,743
TMP-31	Cavalerita	0	0,007	0	0,471	0,168	58,461	2,269	0,152	N.a	37,19	0	98,718
TMP 21	Telúrio Nativo	0	4,062	0	0,021	0	74,754	6,871	5,83	0,017	0	0,034	91,589
TMP 21	Telúrio Nativo	0	0,261	0	0,012	0	100,717	1,393	0,027	0,071	0	0	102,481

Tabela 2. Representa as relações das seções polidas e os elementos analisados em

cada um dos teluretos analisados. N.a: não analisado.

Das amostras estudas a seção TMP-27 foi obtida de um furo de sondagem no qual foi realizada análise química pela empresa Amarillo Gold Corporation, no qual os resultados obtidos do furo indicaram altos teores de Au, porém durante nas análises realizadas de EWS não foram constatados os mesmos altos teores, anteriormente encontrados na análise química.

5.DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Com a análise dos dados obtidos por meio da microssonda eletrônica (EPMA) e de microscopia eletrônica, juntamente com as descrições previamente realizadas, evidencia-se que, nas amostras no qual foi realizado o trabalho acerca da Mina de Posse, a concentração do ouro está acima de tudo associada ao telúrio na forma de calaverita ($AuTe_2$), que tem sua principal manifestação relacionada com inclusão na pirita, em grãos muito finos, sendo que o ouro na forma de grãos livres não existe, ou é muito rara. Por meio de todos os aspectos observados sobre como ocorre a disposição do minério de interesse, constata-se previamente que durante o processo de extração deste ouro associado ao telureto não deve ser realizada utilizado-se de métodos convencionais, para evitar problemas de recuperação e, portanto, de viabilidade de exploração do minério restante na Mina de Posse.

6.REFERÊNCIAS BLIOGRÁFICAS

ANGEIRAS, A.G., COSTA, L.A.M., SANTOS, R.C., 1988. Depósito de ouro de Mara Rosa, Goiás. In: Schobbenhaus, C., Coelho, C.E.S. (Eds.), Principais depósitos minerais do Brasil, vol. 3. Departamento Nacional de Produção Mineral/Companhia Vale do Rio Doce, pp. 523 534.

ANTHONY J.W., BIDEAUX R.A., BLADH K.W., NICHOLS M.C. 1990. Handbook of Mineralogy, vol.I: Elements, Sulfides ,Sulfosalts. Mineral Data Pub., Tucson, Arizona, 588 p.

ARANTES,D.,OSBORNE, G.A., BUCK, P.S.,1991. The Mara Rosa volcano-sedimentary sequence and associated gold mineralization. In: Laddeira, E.A.(Ed.), Brazil Gold ´91. Balkema, Rotterdam, pp. 221-229.

OLIVEIRA C.G., PIMENTEL M. M., MELO V., FUCK R. A. 2004. The copper-gold and gold deposits of the Neoproterozoic Mara Rosa magmatic arc, central Brazil.Ore GeologyReviews 25 (2004) 285-299.

PALERMO N., PORTO C. G., COSTA JR. C. N. 2000. The Mara Rosa Gold District, Central Brazil. Revista Brasileira de Geociências. 30(2): 256-260, junho de 2000.

RAMDOHR, P. 1980. The ore minerals and their intergrowths.2a. edição, 2 vols. Pergamon Press, Oxford.

PIMENTEL, M. M. ; JOST, Hardy ; FUCK, Reinhardt A . O Embasamento da Faixa Brasília e o Arco Magmático de Goiás. In: Virginio Mantesso-Neto; Andrea Bartorelli; Celso Dal Ré Carneiro; Benjamin Bley de Brito Neves. (Org.). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. 1ed.São Paulo: Beca, 2004, p. 355-368.

Feições texturais de fusão por choque e variações composicionais em condrito L6 Putinga

Renata Brandelli SCHAAN[1], Márcia Elisa Boscato GOMES[1], Rommulo Vieira CONCEIÇÃO[1], Jorge Alberto QUILLFELDT[2], Tiago JALOWITZKI[1], Jairo Francisco SAVIAN[1]

[1]Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

[2]Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

renata.schaan@ufrgs.br, marcia.boscato@ufrgs.br, rommulo.conceicao@ufrgs.br, quillfe@ufrgs.br, tiago.jalowitzki@ufrgs.br, jairo.savian@ufrgs.br

Resumo

Meteoritos condríticos são excelentes ferramentas para compreender a evolução planetária e do Sistema Solar. No espaço, estes corpos são submetidos constantemente a choques em hipervelocidade que elevam a energia do sistema, gerando fusão, recristalizações, fraturas e diferentes tipos de texturas. O meteorito Putinga é um condrito ordinário L6, caído em 1937 nos arredores do município de Putinga, Rio Grande do Sul, que está sendo estudado neste trabalho através de técnicas petrográficas, de difração de raio-x, de microanálise por microssonda eletrônica e de análise elementar CHN. As texturas apresentadas neste material demonstram, entre outras informações, evidências de imiscibilidade de líquidos com composições ricas em sulfetos e sílica.

Palavras-chave: meteorito, condrito L6, fusão por choque, imiscibilidade de líquidos

Abstract

Chondritics meteorites are excellent tools to understand the planetary and Solar System evolution. In space, these bodies are frequently under hypervelocity shocks, generating fusion, recristalization, fractures and different kinds of textures. The Putinga meteorite is a L6 chondrict, fell in Putinga city, Rio Grande do Sul, in 1937, which is being study in this work thru petrographic, X-ray diffraction, eletron microprobe microanalysis and CHN elementar analisis techniques. The textures presented in this material show, beside other informations, evidences of liquid immiscibility with sulfide and silica-rich compositions.

Keywords: meteorite, chondrite L6, shock melt, liquid immiscibility

1. Introdução

Os meteoritos condríticos, de modo geral, são materiais menos diferenciados do que as rochas terrestres, representam os primeiros agregados a cristalizarem no Sistema Solar e possuem maior concentração de elementos voláteis. O meteorito de Putinga caiu em 1937 na região central do estado do Rio Grande do Sul. Foi classificado no grupo L e é caracterizado como tipo petrológico 6 (Keil *et al*., 1978), significando que possui baixas concentrações em elementos siderófilos e que passou por diversos processos metamórficos que homogeneizaram a composição de seus minerais, transformando piroxênios com baixo cálcio em ortopiroxênios e obliterando a maioria de seus côndrulos. Sua matriz apresenta-se recristalizada, com pouca ou nenhuma presença de vidro.

2. Metodologia

Uma amostra de aproximadamente 7 cm de diâmetro do meteorito Putinga foi preparada para confecção de lâmina petrográfica. A seção delgada foi descrita ao microscópio ótico, sendo observadas a mineralogia principal e secundária, texturas e estruturas. Após, a lâmina foi levada à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microssonda eletrônica, onde imagens e análise EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) e WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer) foram realizadas em bolsões de fusão e nódulo de cromita. Parte da amostra do condrito foi cominuida a fração 200 *mesh* e encaminhadas para a difração de raios x e cromatografia de análise elementar CHN.

3. Resultados Preliminares e Discussão

As principais fases minerais encontradas são olivina dominantemente magnesiana, plagioclásio, piroxênio cálcico e minerais metálicos, como a cromita e a troilita. As olivinas apresentam intenso fraturamento, possivelmente em decorrência de esforços por choques, formando grãos de até 2 mm e, em algumas porções, mostram-se intensamente recristalizados, com contatos a 120º. Em imagens eletrônicas (elétrons retroespalhados), percebe-se que a fase aluminosa ocupa posições mais intersticiais no condrito. Os minerais opacos são essencialmente sulfetos, podendo conter quantidades significativas de cromo, exibindo texturas de exsolução entre eles.

Feições de imiscibilidade de líquidos são frequentes (Figuras 1 e 2), podendo ser individualizadas uma porção sulfetada e outra silicatada. Essa textura sugere uma alta energia no sistema, provavelmente ocasionada por recorrentes choques em hipervelocidade que geraram fusão de porções desse meteorito (Dodd & Jarosewich, 1979). Os contatos entre essas fases aparecem interlobados e na forma de pequenas inclusões arredondadas, tanto do material silicático dentro do sulfetado, como o

contrário. O aspecto geral sugere exsolução dos sulfetos durante os episódios de choque, favorecendo a concentração de pequenas gotas dentro do silicato, aumentando sua concentração com a recorrência dos choques.

A assembleia cromita-plagioclásio é formada pela fusão por choque de plagioclásio (Figura 3), seguida pela fusão da cromita, a partir do calor liberado da fusão do plagioclásio (Rubin, 2003). A temperatura deste processo provavelmente atinge mais de 1100ºC. Os grãos de cromita que estão cercados de plagioclásio tendem a ter elevados teores de Al_2O_3 (maiores que os da cromita que não sofreu fusão na mesma rocha). Vênulas de cromita também ocorrem nas proximidades das assembleias cromita-plagioclásio e devem ter a mesma origem, isto é, fusão por impacto do plagioclásio, fusão da cromita adjacente ao plagioclásio fundido, injeção desse líquido nos silicatos máficos, cristalização da cromita e continuidade do fluxo da fusão de plagioclásio que acaba precipitando na forma de um bolsão de fusão sem ou pobre em cromita.

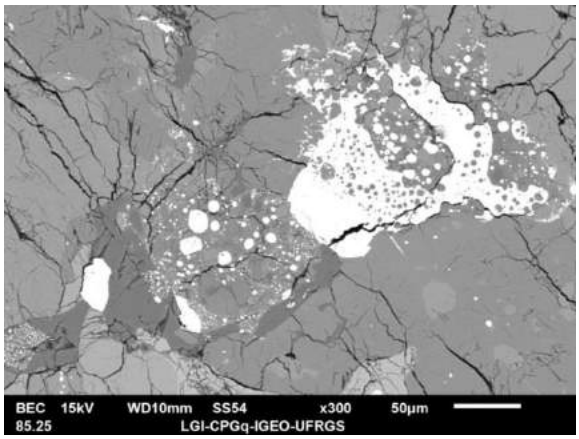


Figura 1: EDS de bolsões de fusão

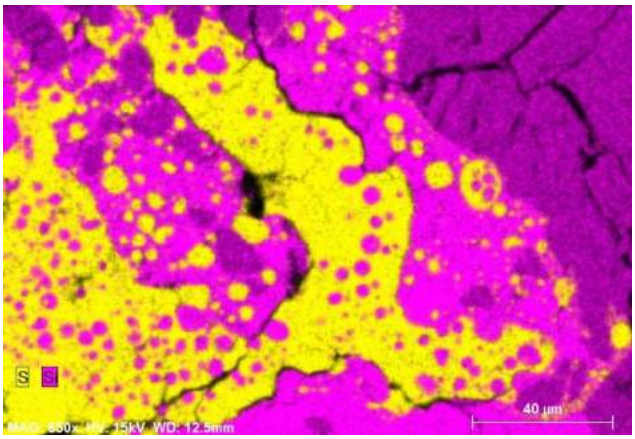


Figura 2: Mapa composicional EDS. Em amarelo, enxofre; em rosa, silício.

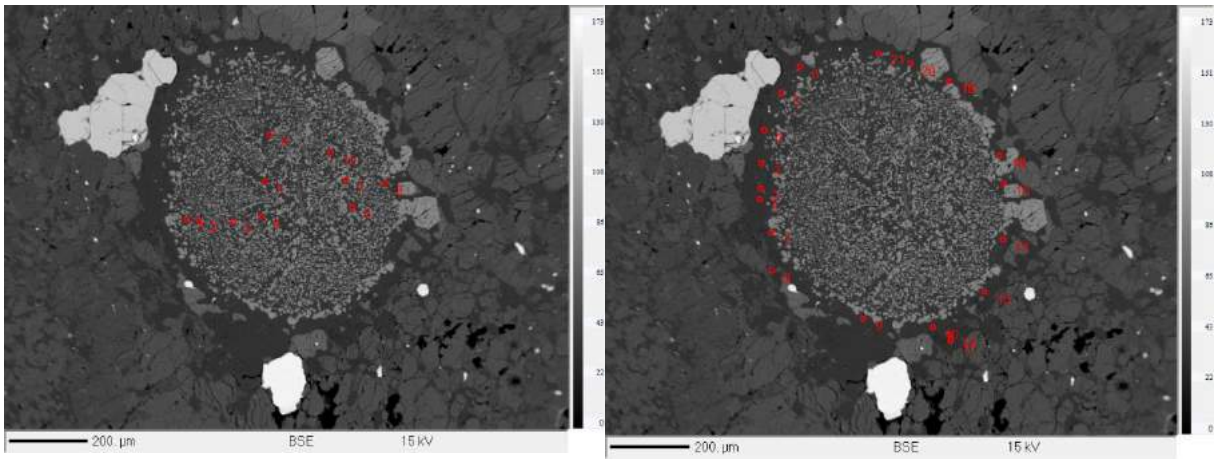


Figura 3: Agregado nodular de cromita. Pontos de análise em microssonda eletrônica.

4. Conclusões

As feições apresentadas no meteorito Putinga sugerem uma história de choques intensos e recorrentes, alterando sua estrutura e mineralogia, fraturando intensamente os grãos, por vezes homogeneizando as composições minerais, mas sobretudo gerando eventos de fusão que podem ter sido responsáveis por mobilizar elementos.

5. Referências Bibliográficas

Dodd, R.T& Jarosewich, E. 1979. Incipient melting in and shock classification of L-group chondrites. Earth and Planetary Science Letters, 44: 335-340.

Keil, K, Lange, D., Ulbrich, M.N.C., Gomes, C.B., Jarosewich, E., Roisenberg, A., Souza, M.J. 1978. Studies of Brazilian meteorites. XIII - Mineralogy, petrology, and chemistry of the Putinga, Rio Grande do Sul, chondrite. Meteoritics & Planetary Science, 13: 165-175.

Rubin, A.E. 2003. Chromite-plagioclase assemblages as a new shock indicator; implications for the shock and thermal histories of ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67: 2695-2709.

Celadonita sob altas pressões e temperaturas, mudanças estruturais e sua influência no processo de re-enriquecimento de elementos incompatíveis no manto.

Roberto Vicente Schmitz QUINTEIRO[1], Rommulo Vieira CONCEIÇÃO[1], Márcia Elisa Boscato GOMES[1], Daniel Cadeño GRINGS[1], Márcio Roberto Wilbert SOUZA[1].

1. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal: 15.001, CEP: 91501-970 Porto Alegre, RS, BR. Email: robertovsq@gmail.com, rommulo.conceicao@ufrgs.br, marcia.boscato@ufrgs.br, dani_grings@hotmal.com, rwsmarcio@gmail.com..

O hidrotermalismo de baixa temperatura da crosta oceânica, gera mudanças químicas e mineralógica, enriquecendo-a em elementos incompatíveis, tais como K, Cs, Rb e Ba. Esta mesma crosta oceânica quando subductada sofre desidratação, metamorfismo e fusão à diferentes profundidades, podendo levar elementos incompatíveis para o manto e causarem gênese de importantes tipos de magmatismo (principalmente alcalinos) e garantir o calor interno do planeta causado pelo decaimento radioativo do potássio. Os principais minerais de alteração formados no hidrotermalismo da crosta oceânica são celadonita, palagonita, filipsita, saponita e óxidos de ferros.Para simular as transformações ocorrentes durante o processo de subducção,presente estudo focou na estabilidade destas alterações à 2,5 Gpa e temperaturas de 300° a 700° , para isso utilizamos uma amostra natural de celadonita que foi previamente caracterizada.

Condições de alta pressão e temperaturas foram realizadas em uma prensa hidráulica de 1000 toneladas. Esta prensa tem uma configuração toroidal que distribui a pressão relativamente de forma homogênea. Análises termo-gravitacional (TGA) e analises termo diferencias (DTA) foram feitas em amostras naturais, mas Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier(FTIR)foram feitas tanto em amostras naturais como em amostras processadas.

As mudanças estruturais podem ser acompanhadas na DRX. A 300°C observamos a ausência do pico de valor 15,30Å, característico da saponita. A 400°C o pico 4,26Å aparece, sendo característico da cristalização do quartzo. A 500°C não a mudança significativa na DRX. A 600°C além dos picos entre 1,53Å e 1,50Å, característicos de reflexões dioctaédricas, também há picos de valores, entre 1,57Å e 1,53Å, característicos de reflexões trioctaédricas. A 700°C dominam picos trioctaédricos, característicos da flogopita..

Os resultados demonstraram a importância da transformação de celadonita para flogopita na crosta oceânica subductada responsável pelo ciclo do potássio e outros elementos incompatíveis, além de água em zonas de subducção para o manto causando sua heterogeneidade. A celadonita pode transportar água e potássio a profundidades de até 75Km,a qual se transforma em flogopita podendo influenciar o calor interno do planeta pelo decaimento radioativo do potássio .

Celadonita sob altas pressões e temperaturas, mudanças estruturais e sua influência no processo de re-enriquecimento de elementos incompatíveis no manto.

Roberto Vicente Schmitz QUINTEIRO[1], Rommulo Vieira CONCEIÇÃO[1], Márcia Elisa Boscato GOMES[1], Daniel Cadeño GRINGS[1], Márcio Roberto Wilbert SOUZA[1].

1. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal: 15.001, CEP: 91501-970 Porto Alegre, RS, BR. Email: robertovsq@gmail.com, rommulo.conceicao@ufrgs.br, marcia.boscato@ufrgs.br, dani_grings@hotmal.com, rwsmarcio@gmail.com.

Resumo: Muitos estudos focaram no hidrotermalismo de baixa temperatura da crosta oceânica, o qual gera uma mudança química, enriquecendo- a em elementos incompatíveis como K, Sr e Cs, e uma mineralogia secundária hidratada. Esta mineralogia secundaria sofre desidratação, metamorfismo e fusão à diferentes profundidades quando subductada, o que por sua vez causa um re-enriquecimento do manto naqueles elementos, e portanto a sua reciclagem. Os principais minerais de alteração são celadonita, palagonita, filipsita, saponita e óxidos de ferro. O presente estudo focou na estabilidade da celadonita, um dos minerais principais destas alterações, à 2,5 Gpa e à temperaturas entre 300°C e 700°C, condições estas que simulam uma subducção. Para isso utilizamos uma amostra natural de celadonita que foi previamente caracterizada . A amostra natural, bem como as processadas, foram analisadas com Difração de Raio X, demonstrando uma mudança estrutural de um arranjo dioctaédrico, característica da celadonita para um arranjo trioctaédrico, típico da flogopita [6] à temperatura de 700°C e 2,5Gpa.

Palavras chaves : Celadonita, flogopita, subducção, altas pressões, ciclo do potássio.

1) Introdução:

O modelo de evolução terrestre sugere a formação de um manto superior empobrecido em relação a elementos químicos incompatíveis, como o potássio, rubídio, bário e césio, nas fases inicias da formação do Planeta. Porém as altas temperaturas atuais no interior da Terra, diamantes com inclusões de soluções sólidas entre flogopita e celadonita [1] e a ocorrência de magmatismo shoshoníticos nos indicam que há existência de ciclos de reciclagem de potássio e de demais elementos incompatíveis em zonas de subducção ao longo da história do Planeta[2]. A fonte de geração da crosta oceânica, caracterizada por um manto empobrecido em elementos incompatíveis, não é capaz de produzir essa assinatura geoquímica. Entretanto, a circulação de água na crosta oceânica causa uma importante interação entre hidrosfera e litosfera, e deixa uma marca geoquímica principalmente na parte superior da crosta oceânica. A parte superior da crosta oceânica é composta por uma variedade de tipos de rochas (*pillows* , derrames, brechas) todos modificados fisicamente e quimicamente durante o processo de alteração que pode atuar em até 100% da rocha [2]. Durante a alteração a maioria dos elementos maiores e alguns elementos traços sofrem uma grande redistribuição como o aumento do conteúdo de Mg, K, Rb, B, Cs, Li, CO2 e além de uma intensa hidratação das rochas comparados a rocha sã. No presente trabalho, utilizamos a celadonita como representante da alteração da crosta oceânica e a submetemos às condições de altas pressões e temperaturas para simular uma subducção e verificar sua estabilidade, entendendo as troca de elementos, incompatíveis, principalmente o potássio, e água entre a placa subductada e o manto sobrejacente a ela. A celadonita

utilizada nos experimentos possui menores quantidades de pirita e saponita , assembleia característica de sua formação que dificilmente é possível separar [2]. Celadonita substitui minerais primários como plagioclásio e mais intensamente olivina, e preenche vesículas e fraturas [1] sendo levada a diferentes condições de pressão e temperatura pelas zonas de subducção.

2)Materiais e métodos :

Condições de altas pressões e temperaturas foram obtidas em uma prensa hidráulica de 1000 toneladas, na qual foram acopladas câmaras com perfil toroidal, e um sistema composto por uma gaxeta de carbonato , duas capsulas de grafite para condução da corrente geradora de temperatura, capsulas de hBN para distribuição homogênea da pressão e placas de pirofilita, responsáveis pela manutenção da temperatura.As amostras são colocadas em cápsulas de grafite e inseridas nestas configuações. Todos os experimentos foram realizadas por um período de 8 horas, marcados após a estabilização da temperatura. A Difração de Raio X foi feita na amostra antes e depois dos experimentos sob pressão e temperatura. As fases minerais são examinadas em forma de pó usando um Difratometro Siemens D-500. Os dados são coletados com radiação CuKα, com um intervalo angular de 5° a 70° (2θ) e tempo de contagem de 2s por passo para todas as amostras. Foram também realizados medições entre o intervalo angular 58° a 64° e tempo por contagem de passo de 8s. Espectroscopos no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos a partir de um espectrômetro modelo MB Bomem 100 na amostra natural e nas processadas, num intervalo de espectro entre 350 cm−1 até 4000 cm−1.A amostra natural foi submetida a Análise Termo Diferencial (DTA), assim como à Analise Termo Gravitacional (TGA).

3) Resultados e Discussões:

Analise de Difração de Raio X em amostras naturais não orientadas apresentou picos basais com valores de “d” 15,30Å, 10Å e 2,72Å característicos da presença de saponita, celadonita e pirita respectivamente [2][3] (Figura 1). No intervalo entre de distância 58° e 64° os picos se encontram entre 1,52Å e 1,48Å característico da celadonita e micas dioctaédricas[4] (Figura 2).No processamento de 300°C e 2,5Gpa, não observamos mais o pico de 15,30Å característico da saponita e todos os picos da celadonita e pirita se mantém, logo interpretamos como uma transformação da saponita para ilita/esmectita(Figura 1)[3]. No processamento a 400°C e 2,5Gpa observamos além dos picos da celadonita e pirita o surgimento do pico 4,26Å característico do mineral quartzo(Figura 1). A 500°C e 2,5Gpa todos os picos da celadonita, quartzo e pirita aparecem com boas intensidade (Figura 1). A 600°C e 2,5Gpa, observamos uma mudança nos pico do intervalo entre 58°e 64°, surgem picos entre as distâncias 1,57Å e 1,53Å, característico de micas trioctaédricas[4], juntamente com picos entre 1,53Å e 1,50Å, logo há uma estrutura mista entre micas di e trioctaédricas. A 700°C e 2,5Gpa o pico basal muda para o valor de “d” igual a 10,1Å e no intervalo entre 58° e 64° observamos um aumento na intensidade no pico 1,54Å além do pico1,58Å característico de micas trioctaédricas (Figura 2), essas mudanças são interpretadas com a transformação de celadonita para flogopita. O pico de 4,26Å já não é mais observado, demonstrando a ausência de pirita nesta temperatura (Figura 1). Podemos observar na figura 2 as diferentes larguras de picos basais à meia altura, os valores diminuem da amostra natural até 400°C, se mantendo estáveis de 400°C até 500°C. Podemos interpretar essa diminuição da largura como o aumento da organização estrutural saponita/ilita e a melhor cristalização do mineral celadonita. O segundo declive do gráfico na figura 4,entre 500°C e 700°C , juntamente com a aparição de picos entre 1,59Å e 1,53Å e o

aumento da intensidade dos picos de quartzo da na DRX sustentam a mudança estrutural, com perda de Si no tetraedro e a compensação com mais um octaedro na transformação para flogopita.

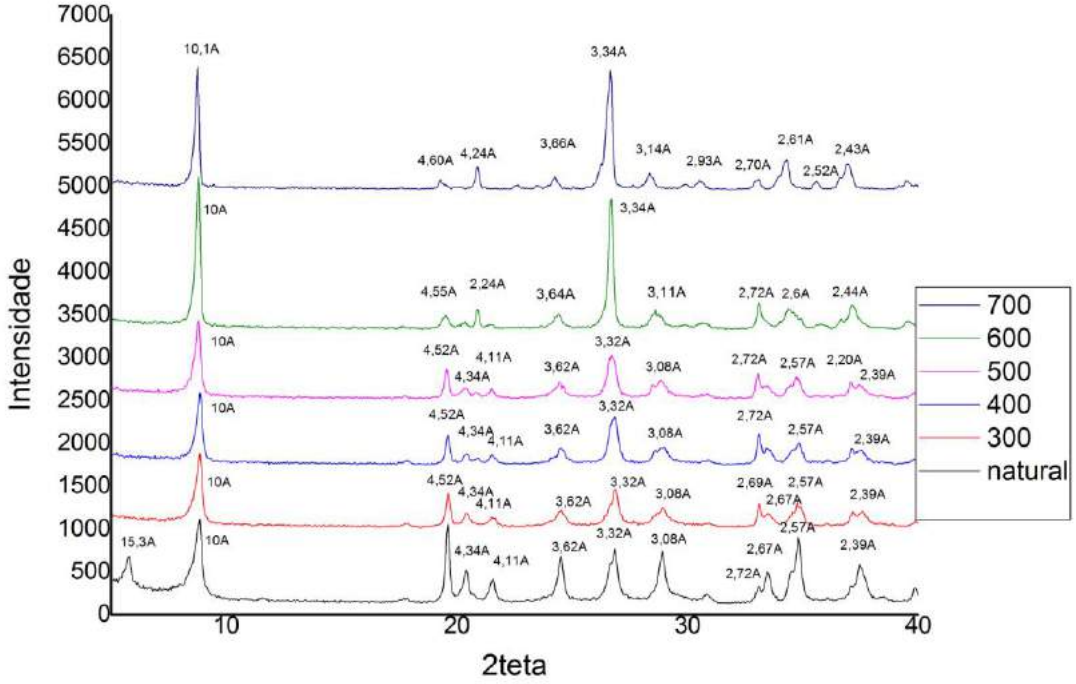


Figura1:15,3Å saponita; 10Å Celadonita; 10,1Å Flogopita; 2,24Å Quartzo, 2,72Å Pirita;

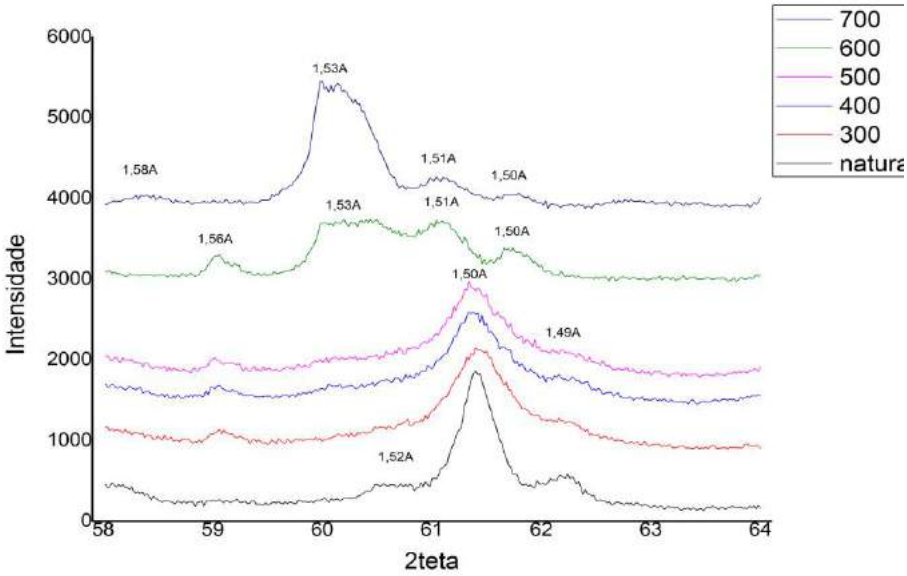


Figura 2:DRX com passo de 8s no intervalo entre 58° e 64° .

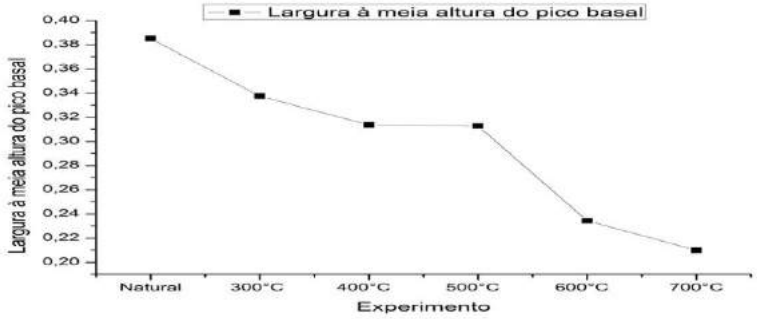


Figura 3: Largura dos picos basais medidos à meia altura.

Na Analise FTIR da amostra natural, apesar de não ser homogênea, a celadonita apresenta espectro característico, picos agudos e intensos, comprovando a pouca quantidade de interstraficação mineral. Os picos característicos observados são nas regiões : 680cm-1 ($Fe^3.Fe^2$-OH), 800cm-1 ($Fe^3.Mg^2$-OH), 3533 ($Fe^3.Fe^2$-OH), 3556 ($Fe^3.Mg^2$-OH), comprovando a ocupação do octaedro pro Fe e Mg(Figura 5), característico da celadonita[5].

4)Conclusão:

Os experimentos com pressão e temperatura nos demonstraram a estabilidade da celadonita em 2.5 GPa até 500°C sem mudança estrutural. Já a saponita sofre mudança para estrutura ilita-esmectita em torno de 300°C. Isso demonstra a maior eficiência no transporte de água e de elementos incompatíveis presos na estrutura da celadonita comparado com a estrutura da saponita em zonas e subducções. Essa perda de voláteis da celadonita pode gerar hidratação ou fusão da cunha mantélica. As mudanças dos picos em ângulos no intervalo entre 58° e 64°, a partir de 600°C até 700°C, é interpretada como a transformação da estrutura para flogopita. Essa mudança gera uma maior estabilidade na estrutura podendo levar potássio a zonas mais profundas até a desestabilização da flogopita provocando um enriquecimento no manto de uma fase rica em potássio, assim contribuindo para o aumento de temperatura interna do planeta. A reciclagem do potássio no planeta se apresenta como um sistema dinâmico da interação da oxidação de rochas básicas pelos oceanos e zonas de subducção sendo relevante para evolução do manto e da crosta terrestre.

Referências:

[1] Prinz, M., Manson, D.Y., Hlava, PF., and Keil, K. (1975) Inclusions in diamonds: Gamet lherzolite and eclogite assemblages. Physics and Chemistry of Earth, 9,797-815.

[2] Burkhard, S.; Colin, W. D.; Gillis, M.K.; Lackshewitz, K.; (2005). Quantitative assessment of chemical and mineralogical changes due progressive low-temperature alteration of East Pacific Rise basalts from 0 to 9Ma. Elsevier Science, Amsterdam. Chemical Geology, 281-313.

[3] Carniel L.H., Conceição, R.V., Dani, N., Stefani, V.F., Balzareti, N.M., Reis, R., (2014) Strucutral changes os potassium-saturated smectite at high pressures ans high temperatures: application for subduction zones. Elsiever Science, Amsterdam. Apllied Clay Science 102, 164-171.

[4] T.H. Green (1981) Synthetic high-pressure micas compositionally intermediate between the dioctahedral and trioctahedral micas series. Contributions to Mineralogy and Petrology. - ISSN 0010-7999. - Vol. 78, nº 4 (1981), p. 452-458.

[5] Odin, G.S., Despairies, A., Fullagar, P.D., Bellon, H., Decarreau, A., Fröhlich, F., and Zelveder M.,(1988) Nature and geological significance of celadonite. In G.S. Odin, Editor, Green Marine Clays:45: 337-398. Developments in Sedimentology, Elsevier Science, Amsterdam.

CONSIDERAÇÕES SOBRE LEITURAS DE APARELHOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTEIS EM AMOSTRAS DE SOLO SECAS E ÚMIDAS

Carlos Augusto de MEDEIROS FILHO[1], Rogério CARON[1]

1VALE/DIPM carlos.augusto.medeiros@vale.com, rogerio.caron@vale.com

Resumo

No departamento de exploração mineral da VALE, aparelhos de fluorescência de raios X portáteis (FRXP) estão sendo adotados em diversos meios amostrais. Leituras de FRXP para amostras de solo e sedimentos de corrente podem ser feitas diretamente na amostra obtida em campo, mas incorporam variados graus de umidade. Estudos foram desenvolvidos para investigar resultados de leituras de FRXP em amostras úmidas, quando comparados com as correspondentes amostras secas, em 40 amostras de solo do alvo Pirangi (Carajás). Os tratamentos indicaram que as amostras secas apresentaram valores nitidamente superiores às úmidas, especialmente para os casos com resultados mais elevados. Os dados demonstraram a influência da umidade no rebaixamento dos valores de Cu e Fe nas leituras com FRXP. Acrescenta-se que a intensidade de umidade é variável e, portanto, a amostra original, não seca, apresenta uma heterogeneidade que deve afetar na representatividade dos dados geoquímicos. Dessa forma, recomenda-se a secagem de uma alíquota da amostra original como procedimento prévio a leitura no aparelho de FRXP.
Palavras-Chave: fluorescência de raios X portátil, amostras de solo secas e úmidas.

Abstract

In the mineral exploration department of VALE, portable X-ray fluorescence devices (PXRF) are being adopted in various samples means. PXRF analysis for soil and stream sediment samples can be made directly in the sample obtained in the field, but incorporates varied humidity degrees. Studies have been developed to investigate PXRF analysis in humid samples compared to the corresponding dry samples in 40 soil samples of Pirangi exploration target (Carajás). The treatments indicated that dried samples presented considerably higher values compared to the humid samples, especially in cases with high grades. The data showed the influence of humidity in the downgrade of the Cu and Fe values in the analysis with PXRF. It adds up that humidity intensity is variable and, therefore, the original sample, not dried, has a heterogeneity that should affect the representativity of the geochemical data. Thus, drying an aliquot of the original sample is recommended as prior previous procedure to the analysis with PXRF.
Keywords: portable x-ray fluorescence, humid and dry soil samples.

Na área de exploração mineral da VALE, resultados geoquímicos obtidos de aparelhos fluorescência de raios X portáteis (FRXP) estão sendo adotados, com sucesso, desde 2008 e com aplicação em diversos meios amostrais (sedimentos de corrente, solo, rochas de superfície e testemunhos de sondagem).

Esses analisadores portáteis efetuam leituras rápidas (cerca de 120 segundos por amostra) com uma preparação mínima da amostra, permitindo uma eficiente avaliação do potencial prospectivo de uma área/alvo quase que imediatamente após a coleta das amostras. Aspectos limitantes são a impossibilidade, em muitos aparelhos, de análise de elementos leves e os limites de detecções relativamente altos. A VALE efetua o rotineiro procedimento de QAQC com o objetivo de controlar e certificar as qualidades das leituras analíticas.

Alguns procedimentos de pesquisa utilizam medidas em amostras sem secagem, aproveitando a capacidade do FRXP de fornecer medidas imediatas (CL: AIRE 2008). USEPA (2007) demonstra que os teores de água acima de 20% em solo ou sedimento podem ser uma fonte principal de erro nos resultados absolutos e recomenda secar as amostras antes das medições. Lemiere et al. (2014) investigaram a relação entre teor de água e confiabilidade da medição de FRXP em amostras de sedimentos com elevado grau de umidade.

Leituras de FRXP para amostras de solo e sedimentos de corrente podem ser feitas, diretamente na amostra de campo. Este procedimento tem a vantagem de permitir uma rápida geração de informações geoquímicas. Por diversas vezes, entretanto, amostras, de um mesmo pacote ou alvo, chegam ao laboratório com graus variados de umidade. Estudos foram desenvolvidos para investigar resultados de amostras úmidas em comparação com as correspondentes amostras secas.

Será discutido o exemplo, para cobre e ferro, de 40 amostras de solo do alvo Pirangi, em Carajás, originalmente com alto grau de umidade, utilizadas para se comparar com os resultados em relação a uma alíquota seca.

Os seguintes procedimentos foram desenvolvidos: a) uma primeira leitura em uma alíquota da amostra úmida; b) Essa mesma alíquota foi colocada na estufa para secagem; c) Leitura da amostra seca; d) tratamento de comparação dos resultados das duas leituras (úmida e seca). As leituras foram desenvolvidas em aparelho NITON XL3t 500, no modo solo (ppm).

A figura 1 apresenta os resultados de cobre nas amostras secas e úmidas em gráfico de linhas e em diagrama de dispersão com linha de igual valor. Os dois gráficos indicam que as amostras secas apresentam valores nitidamente superiores às úmidas, especialmente para aqueles casos com teores mais significativos. Para teores acima de 100 ppm, o MPD (diferença média percentual) das amostras secas em relação às úmidas tem média de +36.02 %.

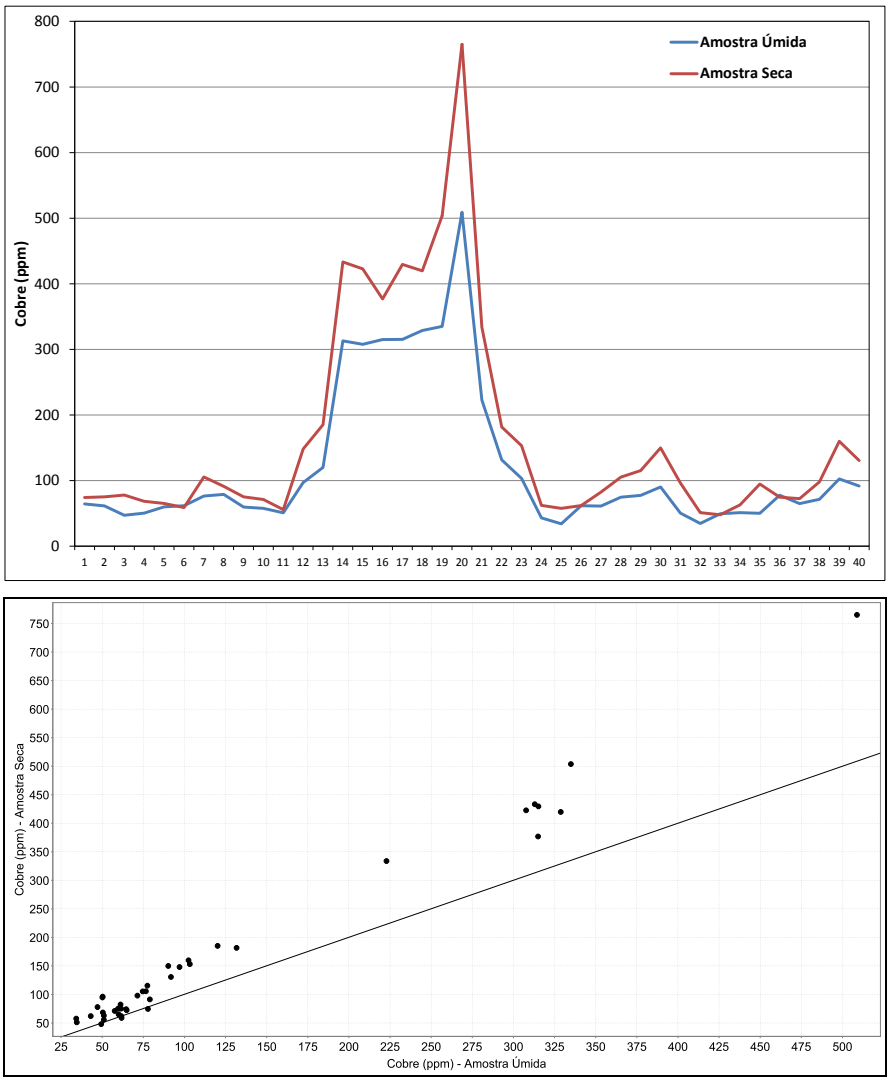


Figura 1. Distribuição dos valores de cobre nas amostras secas e úmidas nos gráficos de linhas (superior) e de dispersão (inferior) com linha de valores iguais.

A figura 2 apresenta os resultados de ferro nas amostras secas e úmidas em gráfico de linhas e em diagrama de dispersão com linha de igual valor. Os gráficos indicam que todas as amostras secas apresentam valores superiores às úmidas, e essa diferença tende a crescer com o aumento do teor. O MPD das amostras secas em relação às úmidas tem média de +29.09 % e para amostras de Fe com teores superiores a 5%, o MPD médio cresce para 33.43%.

Os dados demonstram a influência da umidade no rebaixamento dos valores de Cu e Fe nas leituras na FRXP. Acrescenta-se que a intensidade de umidade é variável e, portanto, a amostra original, não seca, apresenta uma heterogeneidade que deve afetar na representatividade dos dados geoquímicos. Dessa forma, recomenda-se a secagem de uma alíquota da amostra original como procedimento prévio a leitura no aparelho de FRXP.

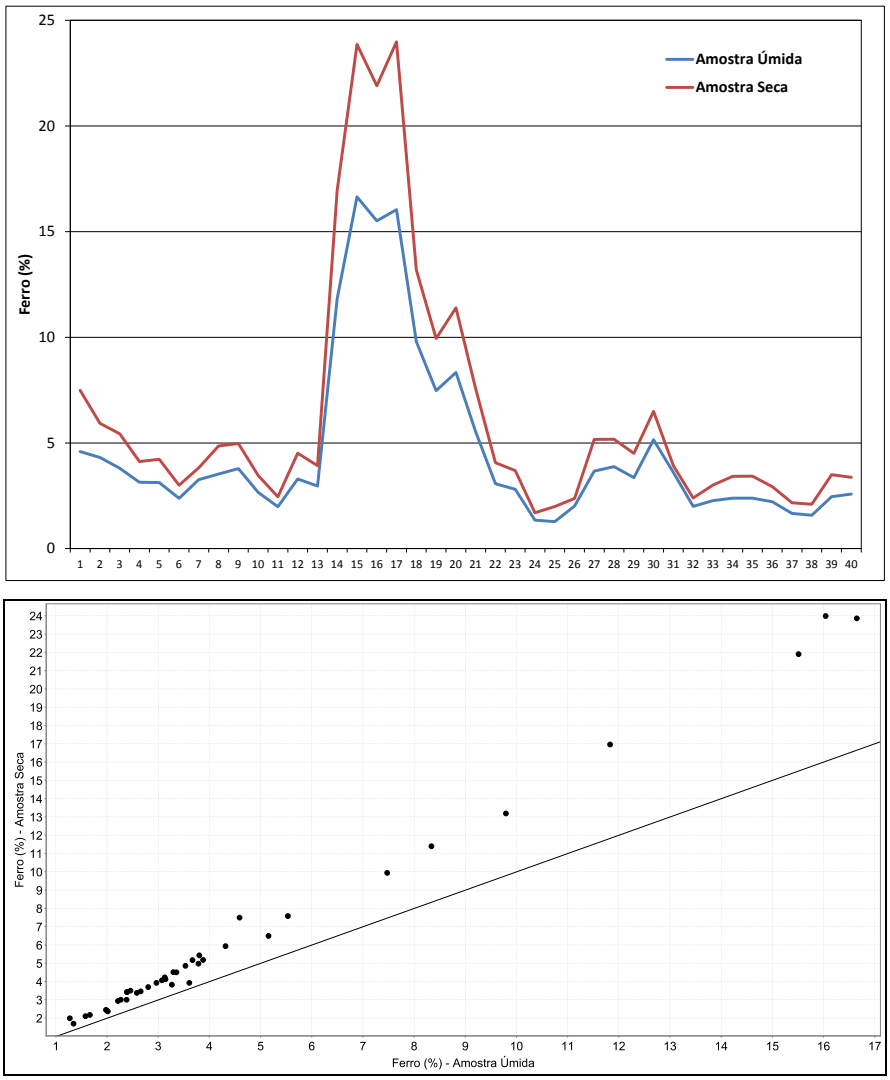


Figura 2. Distribuição dos valores de ferro nas amostras secas e úmidas nos gráficos de linhas (superior) e de dispersão (inferior) com linha de valores iguais.

Referências Bibliográficas

CL: AIRE. 2008. Field Portable X-ray Fluorescence (PXRF): A rapid and low cost alternative for measuring metals and metalloids in soils. Research Bulletin, 7, 1–4. [Retrieved from www.claire.co.uk on April 2012.]

Lemiere, B.; Laperche, V.; Haouche, L.; Auger, P. 2014. Portable XRF and wet materials: application to dredged contaminated sediments from waterways. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. Vol. 14, 2014, pp. 257–264

US-EPA. 2007. Method 6200. Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. United States Environmental Protection Agency. www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf.

PARADIGMAS PARA SOBREVIVÊNCIA E MAIORES PARTICIPAÇÕES DAS SOCIEDADES CIENTÍFICAS NA ERA POS-INDUSTRIAL

Carlos S. BANDEIRA DE MELLO[1], Otavio B. LICHT[2], Jorge DE LENA[3]

[1] Petrobras, carlosbandeira@petrobras.com.br,

[2]. Mineropar, otavio@mineropar.pr.gov.br,

[3] UFOP, jorge.delena@degeo.ufop.br

Abstract

Science as we know it today is the result mainly of the humanist movement and rationalism occurred in the sixteenth and seventeenth centuries. Several scientific societies emerged because of these movements, some of them small and too specialized. On the other hand, in present times, due to the speed of information, keeping up with technological advances is challenging. The reduction of investments and incentives to science and sporadic national and international crises also limit the power of action and the dissemination of scientific associations. The trend today seems to be not very favorable to the small and ultra-specialized associations. Perhaps one solution would be to return to the wider societies or to merge international ultra-specialized associations. This is a new reality and a big challenge that urges for new paradigms to solve the survival of small and specialized societies at the present century.

Keywords: challenging, paradigms, scientific association, specialization.

1. Introdução

A ciência tal como a conhecemos hoje é fruto, principalmente, dos movimentos humanistas e do racionalismo ocorridos nos séculos XVI e XVII. Surgiram assim as sociedades científicas, iniciando com a *Accademia dei Lincei* na Itália (ANL, 2014), que logo foi seguida pela *Royal Society of London* (TRS, 2010), na Inglaterra e pela *Academie des Sciences*, na França (IF, 2011). Objetivavam, basicamente, congregar pessoas dedicadas ao desenvolvimento, registro e divulgação do conhecimento científico, através de reuniões periódicas e publicações. Estas tiveram início com o *Journal des Savant*, da França (Vittu, 2005), de breve duração, seguida pela *Phylosophical Transactions*, de Londres, que por ser mais permanente é considerado o mais antigo periódico científico do mundo (TRS, 2014).

1.1 O presente século e a velocidade das mudanças

Nos tempos atuais, na sociedade pós-industrial, a globalização; as rápidas mudanças; a velocidade e o volume de informações, via Internet; o impacto das redes sociais vem

gerando, em boa parte dos geocientistas, uma sensação de defasagem por não conseguirem acompanhar o avanço tecnológico, extremamente rápido, do presente século. Por outro lado, as sociedades científicas, esbarram em limitações de recursos decorrentes das flutuações econômicas nacionais e internacionais, tendo como consequências restrições em termos de investimentos e incentivos às ciências, tanto por parte do governo, como da iniciativa privada. Diante dessa realidade pergunta-se: O que fazer para remediar esse processo? Quais os novos paradigmas a serem aprendidos? Quais as atitudes a serem tomadas e como implementá-las? Necessitamos de ações radicais ou paulatinas? Ousadas ou cautelosas?

1.2 As implicações das fragmentações das sociedades tradicionais

No final do século XX surgiram novas sociedades científicas. A maioria delas formada por membros anteriormente pertencentes a sociedades mais abrangentes. As razões para esse surgimento, quase sempre, derivavam-se da necessidade de um maior aprofundamento dos assuntos pertinentes as próprias especializações. Embora permitisse uma maior permuta de ideias entre membros, a maior desvantagem era a circunscrição aos horizontes da própria disciplina, sem falar na redução do diálogo e atualizações em relação aos universos mais amplos da ciência. Inegavelmente muitas dessas novas organizações cresceram com vitalidade cuja profundidade dos resultados só se alcançaria num microcosmo, realmente, restrito. No entanto, pela própria natureza, tais sociedades, além de serem menores que aquelas de onde haviam saído, ainda concorriam com elas na obtenção de incentivos financeiros e recursos, que no atual cenário tem sido, no geral, precários. Por conta disso, algumas dessas sociedades sentiram o esvaziamento dos membros.

1.3 As vantagens do compartilhamento dos custos

Em termos econômicos, geralmente, as maiores despesas de uma sociedade recaem sobre a realização de congressos e publicações. Uma parte menor, porém, nem tão insignificante incide sobre a manutenção de sites e de infraestrutura principalmente com a sede da sociedade. No tocante aos congressos algumas sociedades, à exemplo da Sociedade Brasileira de Geoquímica - SBGq procurou, desde os primórdios de sua criação, compartilhar seus congressos nacionais com os de Língua Portuguesa e do Mercosul obtendo redução de custos e esforços. Em tempos de “vacas magras” não valeria a pena realizar congressos juntamente com sociedades de caráter mais abrangente, como a própria SBG? No tocante a revista da sociedade como proceder? Um exemplo vem da Associação Latino Americana de Geoquímica Orgânica - ALAGO que, desde 2009 encerrou a publicação de artigos em revista própria, remetendo os melhores trabalhos de congressos para revistas internacionais. Por que não compartilhar, também, sedes e sites com outras sociedades?

1.4 Diminuindo-se as distâncias e ampliando-se os horizontes

Algo que vem sendo muito questionado pelos associados é o fato das sociedades atualmente restringirem-se as atividades relacionadas a publicações e congressos. Certamente os objetivos são mais amplos. No próprio estatuto da SBGq, menciona-se promoção e incentivo de especialização de cientistas, intercâmbio com entidades congêneres, nacionais e internacionais, celebração de contratos, convênios, acordos cooperativos e projetos, programação e gerenciamento de cursos. A dura realidade é que, nas atuais circunstâncias, tem sido difícil atender aos objetivos de publicar e realizar congressos. Como então abranger-se as atividades citadas nos estatutos? Não poderiam os atributos tais como Internet e procedimentos globalizados virem a ser resposta à essa indagação (Mello, 2003)?

1.5 Uma entidade internacional?

As colaborações internacionais vêm crescendo ano a ano. Dentre as mais conhecidas destaca-se o Projeto Genoma iniciado no final da década de 80, concentrada em 18 países, incluindo o Brasil (Masi, 2014). As sociedades digitais como a AHDig com enfoque nos países de língua portuguesa já se despontam com vigor com inúmeros projetos, grupos de pesquisa, portais e redes (AHDig, 2014). A *Alliance of Digital Humanities Organization* - ADHO possui membros atuantes na Europa, Canadá, Austrália e Japão (ADHO,2014). No lugar de sede estas sociedades possuem um escritório virtual (Amant, 2001). A CISSE, uma associação internacional de conferencias de computação, criada a poucos anos, já em 2010 havia realizado seis conferencias eletrônicas, onde os participantes assistiram e formularam perguntas em tempo real via *on-line*. Ainda em 2009 já havia divulgado 210 trabalhos oriundos de 80 países (UIA, 2010). A saída para uma sociedade internacional passa necessariamente pelo caminho das publicações em inglês, saindo do reconhecido enclausuramento decorrente de nosso idioma. Neste particular, uma saída aparentemente promissora talvez se relacione com os países das economias emergentes do BRICS (GeochemBRICS?). Os interesses das principais empresas do mundo estão convergindo para esse mercado o que pode significar recursos para a realização de atividades de mutuo interesse. A semelhança do banco dos BRICS, cuja sede será na China, o primeiro presidente indiano e o presidente do conselho administrativo brasileiro, uma associação internacional pode ser uma saída, tanto para a crise econômica, como para maior divulgação, participação e aprendizado nos países membros e suas, respectivas, áreas de influência no mundo.

Enfim, diante do desafio da atual realidade tem-se pela frente um grande desafio que atinge todos os membros de nossa sociedade. A criatividade e as propostas ousadas, porém realistas, conduzidas através de *brainstorm* poderão nos dirigir a uma saída rica em resultados

positivos. Por outro lado, o adiamento das possíveis saídas pode nos levar a perder boas oportunidades em reverter o processo atual. Em face do atual mercado recessivo e de perspectivas pouco animadoras, sem soluções criativas podemos estar deixando de revigorar nossa sociedade, que até o presente, a duras penas tem procurado se manter viva e ocupando um espaço importante no âmbito das ciências geológicas.

2. Conclusões e recomendações

É hora de se repensar nossa sociedade, no sentido de garantir os objetivos propostos no estatuto, além de permitir a sobrevivência dela nos novos tempos e garantir esse precioso acervo as próximas gerações. A luz dos fatos narrados, fica aqui o convite para introspecção dos partícipes para juntos chegarmos a uma saída futura em face das tendências aqui abordadas.

3. Agradecimentos

Agradecemos a Petrobras por propiciar meios para nossa participação no congresso, ao convite da SBGq para fazer esta apresentação, ao colega Dennis Miller pela revisão do texto em inglês.

4. Referências bibliográficas

AHDig, 2014. Associações em Humanidades Digitais. http://ahdig.org/2013/11/12/associacoes-em-humanidades-digitais-alguns-exemplos/

ADHO, 2014. Alliance of Digital humanities Organization. www.adho.org

AMANT, 2001. Success in the International Virtual Office. University of Minnesota, 20pp. http://www.igi-global.com/chapter/success-international-virtual-office/30250

ANL, 2014. Accademia Nazionale dei Lincei, History. http://www.lincei.it/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=21

IF, 2011. History of the French Académie des Sciences. http://www.academie-sciences.fr/en/history.htm

MASI, D., 2014 O Futuro Chegou – Modelos de Vida para uma Sociedade Desorientada. P 768.

MELLO, C. S. B., 2003. Geoquímica: uma ferramenta holística ou ultra especializada? Quais foram as lições aprendidas nas últimas décadas? Livro de resumos expandidos. P. 3-5. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém.

TRS, 2011. The Royal Society of London. History. https://royalsociety.org/about-us/history/

TRS, 2014. The Royal Society of London. Philosophical Transactions: 350 years of publishing at the Royal Society. https://royalsociety.org/events/2014/12/pubs-350-exhibition/

UIA, 2010. Union of International Associations. http://www.uia.org/content/4363

VITTU, J. P, 2005. Du Journal des savants aus Mémories pour l´historie des sciences et des beaux-arts: l´esquisse d´un système européen des périodiques savants. http://www.cairn.info/revue-dix-septieme-siecle-2005-3-page-527.htm

Espectometria de Micro-Raman Aplicada ao Estudo de Minerais de Alta Pressão (reidita) no Domo de Araguainha (GO-MT).

MACHADO, Raiane[1] , HAUSER, Natália[2] , RUBIM, Joel C.[3], NOVAIS RODRIGUES Eduardo[1]

[1] Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, raiane.fcmachado@gmail.com
[2] Laboratório de Geocronologia, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, nataliah@unb.br
[3] Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, jocrubim@gmail.com
[1] Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, enrmesmo@hotmail.com

RESUMO

Com o objetivo de identificar o mineral reidita, dois grãos de zircão, provenientes de uma amostra de brecha monomictica localizada no central *uplift* da estrutura de impacto de Araguainha foram analisados utilizando espectrometria Raman (Renishaw in Via). A reidita é um polimorfo de alta pressão de zircão ($ZrSiO_4$), gerada a partir de 30 GPa até 80 GPa através da polimorfização da estrutura cristalina do zircão. As amostras utilizadas foram selecionadas, pois elas apresentavam feições como granularização e presença de baddeleyita nas bordas que indicam condições de PT mais altas que aquelas requeridas para a formação de reidita. As analises efetuadas não permitiram a identificação deste mineral. A ausência deste mineral nas amostras estudadas pode se dever a dois motivos: 1) realmente não existe e 2) ela existiu mais a temperatura alcançada foi maior de 1200°C, temperatura a partir da qual a reidita se reverte a zircão.

PALAVRAS-CHAVE: Domo de Araguainha, reidita, crateras de impacto complexas, micro-Raman.

1. Introdução

O zircão é um mineral muito comum e vários tipos de rochas, suscetível de ser datado pelo método U-Pb e que aguenta condições de PT muito altas. Nos últimos anos ele bem sido amplamente utilizado na determinação das condições de PT no estudo de crateras de impacto (Wittmann et al., 2005; Timms et al., 2012). O zircão pode adquirir feições com o aumento da P e T, feições típicas de metamorfismo de impacto como deformações planares (PDF - *planar deformation features*), granularização, decomposição para baddeleyita e silica e mesmo transformação para reidita.

O mineral reidita é um polimorfo de alta pressão de $ZrSiO_4$ cuja ocorrência natural é rara. Ate o presente esse mineral foi apenas identificado em quatro crateras de impacto na Terra: Chesapeake Bay Crater e Rock Elm (Estados Unidos) Reis Crater (Alemanha) e Xiuyan Crater (China). A fase de transformação de zircão em reidita começa em aproximadamente 30 GPa e se completa a 80 GPa passando de uma estrutura cristalina

de zircão para uma estrutura cristalina do tipo scheelita ($CaWO_4$) e também resultando em um aumento de densidade em relação ao zircão. A espectrometria de micro-Raman é um método que permite a diferenciação de minerais a partir de sua estrutura cristalina, portanto ele possibilita a diferenciação entre minerais e seus respectivos polimorfos. Por isso, este método vem sendo amplamente utilizado neste contexto, tanto para a caracterização de reidita, quanto para polimorfos de alta pressão de quartzo, coesita e stishovita (Chen, 2013; Gucsik et AL., 2002).

O Domo de Araguainha é uma cratera de impacto localizada no estado de Mato Grosso (MT), entre as cidades de Araguainha e Ponte Branca. Ele representa uma estrutura concêntrica de aproximadamente 40 km de diâmetro (Engelhardt et al., 1992) resultado do impacto de um bólido de aproximadamente 2 km de diâmetro na porção nordeste da Bacia do Paraná, no limite Permiano-Triássico. Os estudos efetuados ate o momento indicam que as máximas pressões alcançadas foram de 27 GPa (Martinez and Sharer, 1994) ou maiores a 40 GPa (Hauser et al., 2014). Nos grãos de zircão analisados das brechas de impacto do *central uplift* do Domo de Araguainha, as feições antes mencionadas foram observadas (Tohver et al., 2012; Hauser et al., 2014), exceto a presença de reidita. O objetivo do presente trabalho foi a identificação do mineral reidita, em grãos de zircão de uma amostra de brecha monomictica do *central upift,* utilizando espectrometria Raman, para precisar melhor as condições de P alcançadas durante o impacto.

2. Geologia

O Domo de Araguainha é uma cratera erodida do tipo complexa onde, são identificados um núcleo soerguido (*central uplift*) e estruturas que o circundam como, depressões e vales anelares, arcos de colinas isoladas e terraços escarpados (Crósta, A. P., 2002). O granito alcalino do embasamento (pré-devoniano), aflora no centro desse núcleo assim como as brechas de impacto com matriz fundida, polimíticas e monomíticas de arenitos,. São identificados também diques de cor avermelhada de espessura de 10 a 100 cm, e de veios de brecha de alguns centímetros de espessura cortando o granito. As litologias encontradas nas estruturas anelares tratam-se das rochas sedimentares da Bacia do Paraná, Fm. Ponta Grossa, de idade Devoniana, e Fm. Aquidauana, de idade Carbonífera.

3. Materiais e Métodos

Os grãos de zircão estudados são provenientes da brecha monomítica (amostra AM-21B) da porção nordeste da cratera de Araguainha. As amostras foram previamente pré-

concnetradas por método gravimétricos e montadas em uma fita dupla faz. Foram obtidas imagens de elétrons secundários (SE) na superfície dos grãos e imagens de elétrons retro-espalhados (*Back-scattering eletron image-BSE*) e de cathodo-luminescência (*Cathodoluminiscence-CL*) na parte interna. Para isso foi usado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL QUANTAS 450 instalado no Laboratório de Geocronologia da UnB. Aqueles grãos com evidencias de metamorfismo de impacto foram levados no micro-Raman de marca Renishaw inVia ConFocal, instalado no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB para identificar o mineral reidita.

4. Resultados e Discussões

Foram realizadas análises em dois grãos de zircão. O zircão Z-24 se caracteriza por apresentar granularização e possíveis PDFs (Fig. 1a), entanto que o zircão Z-58 apresenta granularização e fraturas não planares. As analises por microRaman efetuadas em duas áreas permitiram a identificação de picos a ~1000 cm^{-1} característicos da zircão.

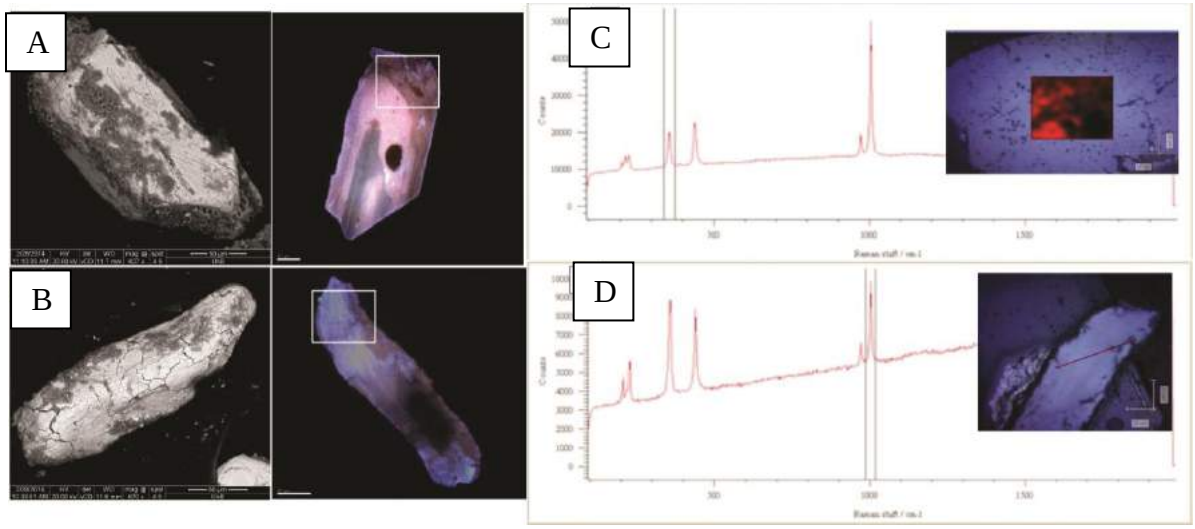


Figura 1: A e B correspondem às análises feitas nos zircões Z-24 e Z-58, com suas respectivas imagens de back-scattering (a izquerda) e cathodo-luminescência (a direita). C e D correspondem aos locais onde as análises foram realizadas nos zircões e seus respectivos espectros.

O mineral reidita não foi identificado durante este trabalho e também não foi identificado em trabalhos prévios em Araguainha. Isso sugere duas hipóteses, o que as pressões atingidas não foram superiores a 40 GPa ou que a reidita existente tenha sido revertida a zircão a

temperaturas post-impacto superior a 1200°C, limite superior do campo de estabilidade deste mineral.

A primeira hipótese é descartada em função da presença de feições como decomposição para baddeleyita e granularização que indicam que estes minerais foram submetidos a pressões maiores a 40 GPa. Na segunda hipótese, da reversão da reidita para zircão, deve ser testada a presença de minerais de alta temperatura como lechatelierita. A presença de impurezas ou metamictização nos grãos de zircão aumenta o campo de estabilidade do mesmo, o qual poderia ser outra explicação para a ausência de reidita no Domo de Araguainha.

Referências Bibliográficas

Chen, M., Yin, F., Li, X., Xie, X., Xiao, W., Tan, D., 2013. Natural occurrence of reidite in the Xiuyan crater of China. Meteoritics & Planetary Science 48.

Crósta, A. P., 2002. Domo de Araguainha, GO/MT – O maior astroblem da América do Sul. In: Schobbenhaus,C.; Campos, D. A. ;Queiroz, E.T.; Winge, M.; Berbert-Born, M. L. C. (edits.) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. 1. ed. Brasília: DNPM/CPRM-Comissão Brasileira Dde Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), 2002, v.01: 531-540.

Engelhardt, W., Matthai, S., Walzebuck, J., 1992. Araguainha impact crater, Brazil. I. The interior part of the uplift. Meteoritics 27.

Gucsik, A., Koeberl, C., Brandstatter, F., Reimold, W.U., Libowitzky, E., 2002. Cathodoluminescence, eletron microscopy, and Raman spectroscopy of experimentally shock-metamorphosed zircon. Earth and Planetary Science Letters, 202 (2002) 495-509.

Hauser, N., Matteini, M., Brown, M., Novais, E., Cuadros, F. A., Pereira, L., 2014. Shoecked zircons from Araguainha impact structure, Brazil: Textural evidences for high pressure (>40 GPa) conditions?. 77th Annual Meteoritical Society Meeting (2014).

Martinez, I., Schärer, U., 1994. Determination of shock-wave peak pressure and Rb-Sr isotope systematics in a granite from the Araguainha impact crater (Brasil). Lunar and Planetary Institute, LPSC XXII.

Timms, N., Reddy, S., Healy, D., Nemchin A., Grange, M., Pidgeon, R., and Robert Hart, R., 2012. Resolution of impact-related microstructures in lunar zircon: A shock-deformation mechanism map. Meteoritics & Planetary Science 47.

Tohver, E., Lana, C., Cawood, P.A., Fletcher, I.R., Jourdan, F., Sherlock, S., Rasmussen, B., Trindade, R.I.F, Yokoyama, E., Souza Filho, C.R., Marangoni, Y., 2012. Geochronological constraints on the age of a Permo-Triassic impact event: U-Pb and $^{40}Ar/^{39}Ar$ results for the 40 km Araguainha structure of central Brazil. Geochimica et Cosmochimica Acta 86 (2012) 214-227.

Wittmann, A., Kenkmann, T., Schmitt, R. and Stöffler, D., 2006. Shock-metamorphosed zircon in terrestrial impact craters. Meteoritics & Planetary Science41.

Yokoyama, E., 2013. Petrology and Magnetism of the Impact Structures from Paraná Basin: Insights into the cratering process. 259 pp, Thesis (PhD) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013

Geoquímica Isotópica

New U-Pb ages in the Diablillos Intrusive Complex, Southern Puna, Argentina: A long magmatic event in the Paleozoic Arc, SW Gondwana

ORTIZ, Agustín[1,2]; HAUSER, Natalia[1]; BECCHIO, Raúl[2]; NIEVES, Alexis[2]; SUZAÑO, Nestor[2]

[1] Laboratório de Geocronología, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília (UnB), Brasília-DF 70910-900, Brazil. [2] Universidad Nacional de Salta (UNSa)-CONICET, Av. Bolivia 5150, Salta 4400, Argentina.

Extended Abstract

Key words: Zircon U/Pb ages, Magmatic Event, Diablillos Intrusive Complex, Paleozoic Arc, Southern Puna, Argentina.

1. Introduction and Geological setting

The Puna geological region comprises Salta, Jujuy and Catamarca provinces, northwestern Argentina. This 4000 meter above sea level high-plateau region lies between the Central Argentinian Andes. The Puna basement in the central Andes consists of Proterozoic–Paleozoic metamorphic rocks and granitoids. Diverse authors, proposed differents models to explain the origin of the basement, where two orogenic events are recognized: the Pampean (Upper Precambrian–Lower Cambrian) and Famatinian (Upper Cambrian–Lower Silurian) (e.g. Ramos et al., 1986; Ramos, 1988; Loewy et al., 2004; for opposite points of view see Becchio et al., 1999; Bock et al., 2000; Buttner et al., 2005). Hence, Lucassen et al. (2000) proposed for the Central Andean basement, an evolution in a mobile belt, where the Pampean and Famatinian cycles are not distinct events but, they are one single, non-differentiable event from 600 to 400 Ma. The mobile belt culminated in low-P/ high-T metamorphism at approximately 525-500 Ma. Then, these were followed by a long-lasting high-thermal gradient regime in the mid-crust until Silurian times. Becchio *et al.,* (2011) defined the Diablillos Intrusive Complex (**CID, by its Spanish name**), emplaced in the Inca Viejo Range. This range splits the Salares Ratones-Centenario with the Salar Diablillos **(Fig.1)**. This Complex is located in the Eastern Magmatic Belt, Southern Puna, Argentina. Here we present new zircons U-Pb ages by LA-MC-ICPMS in the Diablillos Intrusive Complex, contributing to understanding the magmatic event in the lower Paleozoic arc, SW Gondwana.

2. Zircon U/Pb ages

2.1 Age determination of the Diablillos Intrusive Complex

Three samples were selected to study and register the magmatic event on the Diablillos Intrusive Complex. Each sample corresponds to the Diorite, Granodiorite and Monzogranite facies units of this complex. Zircon grains from the Monzogranite (Sample D-13-01) gave a weighted average U/Pb age of 517.1±3.5 Ma **(Fig.2a)**. The U/Pb analyses of the Diorite (Sample D-13-40) displayed a weighted average age of 514.9±5.8 Ma **(Fig.2b)**. And zircon grains from the Granodiorite (Sample D-13-02) yielded a Concordia age of 520.6±4.5 Ma **(Fig.2c).** Since the ages in all three samples overlap with each other within error, we cannot define a unique emplacement age for the complex. After the reduction of the data, Pb loss was disregarded because there was not an evident loss. Since we can see a continuous age distribution in the Concordia diagrams (from ~540 Ma to 490 Ma, **Fig.2**) where there is not a marked age difference between core and rims single grain analyses and single spot grain analyses; a combination of Pb-loss and inheritance is possible. To confirm or disregard accurately the unseen Pb loss in this complex, a more precise analyses method should be done.

2.2 Age variation in the Diablillos Intrusive Complex

In the Probability Density Plot **(PDP, Fig.2 insets)** the three samples display various zircons populations; a small population of ~490 Ma, a peak population of ~515-520 Ma, a frequent population of ~530-540 Ma, other of ~600-630 Ma and, an older population of ~1000-1100 to 1300 Ma. Clearly, the zircon population of ~490 Ma is present in all three samples. Since the data available is very little for this age group, we cannot define a certain geological meaning to this group, although, this age group could indicate the last magmatic activity in the complex; further geochronology analyses should be done to confirm this. The most frequent population of ~515-520 Ma would represent the peak magmatic activity in the Complex; whereas the population of ~530-540 Ma, symbolize zircon grains antecryst representing early magmatic activity in the CID. Finally, the oldest zircon populations of ~600-630 to 1000-1300 Ma, signify inherited xenocryst from the source rock, indicating Neopreoterozoic and Mesoproterozoic magmatic activity respectively.

2.3 Diablillos Intrusive Complex: A long magmatic event

We propose that the Diablillos Intrusive Complex was emplaced between the 540-490 Ma (~50Ma magmatic event). Where the CID would represent early stages of the Paleozoic arc, formed in a long lived magmatic event. Supporting the idea presented by **Lucassen et al. (2000),** where they proposed for the Central Andean basement, an evolution in a mobile belt, where the Pampean and Famatinian cycles are not distinct events but, they are one single, non-differentiable event from 600 to 400 Ma.

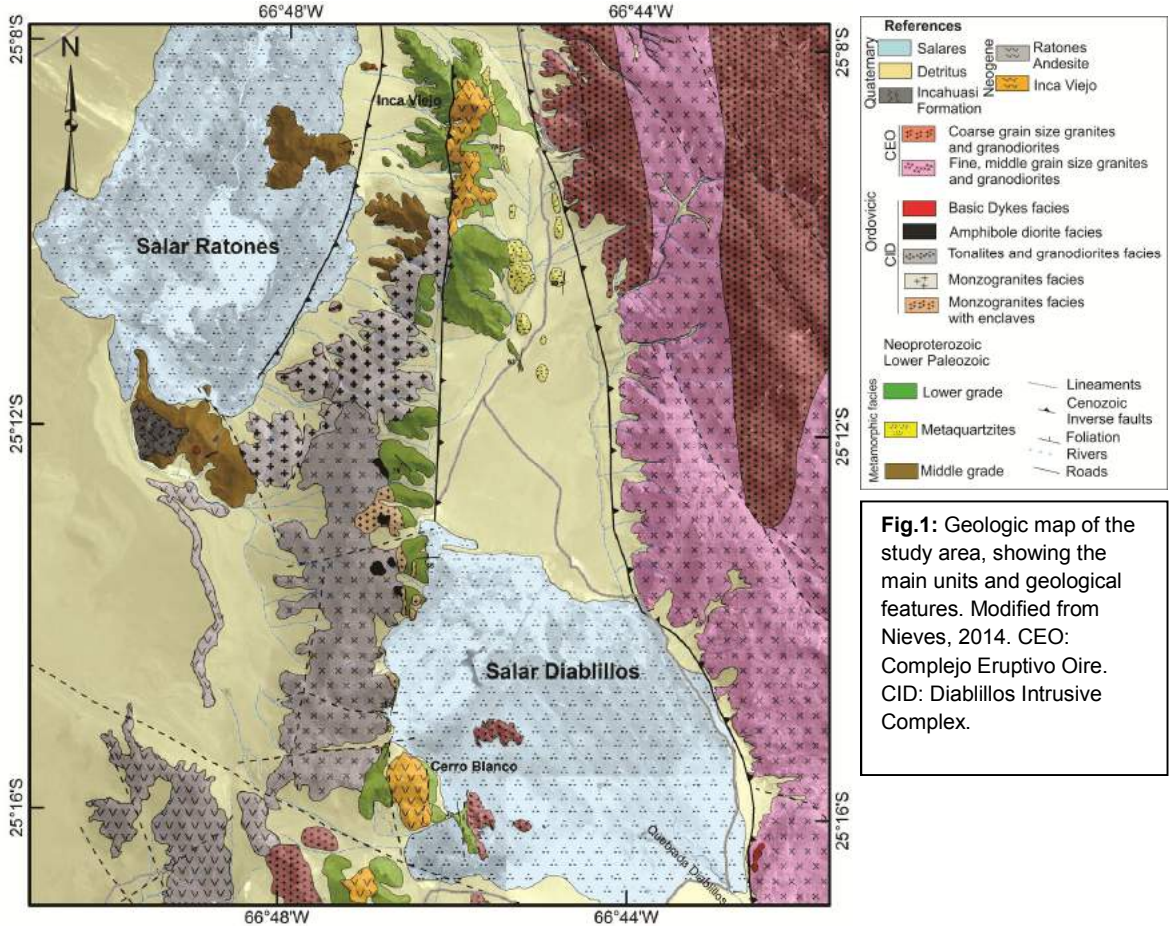


Fig.1: Geologic map of the study area, showing the main units and geological features. Modified from Nieves, 2014. CEO: Complejo Eruptivo Oire. CID: Diablillos Intrusive Complex.

3. Bibliography

Becchio, R., Lucassen, F., Kasemann, S., Franz, G., Viramonte, J.G.,1999. Geoquimica y sistematica isotopica de rocas metamorficas del Paleozoico Inferior. Noroeste de Argentina y Norte de Chile (21 -27 S). Acta Geológica Hispanica 34, 273–299.

Becchio R., Sola A., Suzaño N. y Pimentel M, 2011, Recycled crustal material as a source of magma and crust homogenization during the Paleozoic, South Eastern Puna and Eastern Cordillera, NW Argentina (resumen) *in* Abstract 22nd Latin American Colloquium, Heidelberg: Germany Research Foundation, p. 16.

Bock, B., Bahlburg, H., Worner, G., Zimmermann, U., 2000. Tracing crustal evolution in the Southern Central Andes from late Precambrian to permian with geochemical and Nd and Pb isotope data. Journal of Geology 108, 515–535.

Bühn, B., Pimentel, M. M., Matteini, M. and Dantas, E. L. 2009. High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). Anais da Academia Brasileira de Ciências (2009) 81(1): 99-114.

Buttner, S.H., Glodny, J., Luchasen, F., Wemmer, K., Erdmann, S., Handler, R., Franz, G., 2005. Ordovician metamorphism and plutonism in the Sierra de Quilmes metamorphic complex: implications for the tectonic setting of the northern Sierras Pampeanas (NW Argentina). Lithos 83, 143–181.

Loewy, S.L., Connelly, J.N., Dalziel, I.W.D., 2004. An orphaned basement block: the Arequipa-Antofalla Basement of the Central Andean margin of South America. GSA Bulletin 116 (1/2), 171–187.

Lucassen, F., Becchio, R., Wilke, H.G., Franz, G., Thirlwall, M.F., Viramonte, J. and Wemmer, K., 2000, Proterozoic–Paleozoic development of the basement of the Central Andes (18–26 S)—a mobile belt of the South American craton: Journal of South American Earth Sciences, 13(8), 697-715.

Ludwig, K.R., 2003. User's Manual for Isoplot 3.0: a geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochron Center, Special, publication, no.4 1–71.

Nieves, A. 2014. Aspectos petrológicos de procesos de mezcla de magmas en el basamento ígneo metamórfico del NOA. Contrafuertes del Salar Diablillos. Salta. Tesis Profesional. Inedito. Facultad de Cs. Naturales. Universidad Nacional de Salta. 100p.

Ramos, V., Jordan, T., Allmendinger, R., Mpodozis, C., Kay, S., Cortes, J., Palma, M., 1986. Paleozoic terranes of the central Argentine Chilean Andes. Tectonics 5, 855–880.

Ramos, V., 1988. Late Proterozoic–Early Paleozoic of South America, a collisional history. Episodes 11 (3), 168–175.R

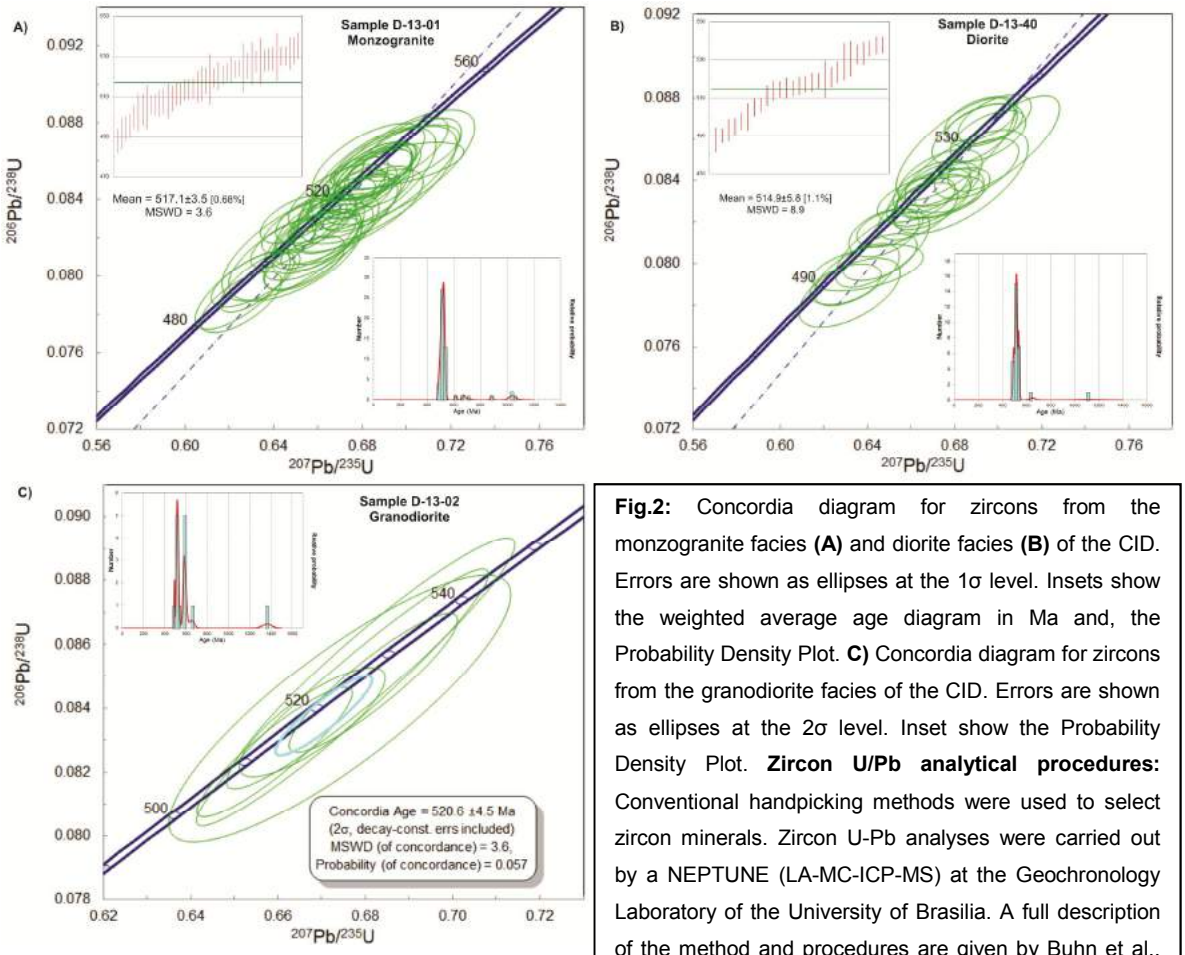


Fig.2: Concordia diagram for zircons from the monzogranite facies **(A)** and diorite facies **(B)** of the CID. Errors are shown as ellipses at the 1σ level. Insets show the weighted average age diagram in Ma and, the Probability Density Plot. **C)** Concordia diagram for zircons from the granodiorite facies of the CID. Errors are shown as ellipses at the 2σ level. Inset show the Probability Density Plot. **Zircon U/Pb analytical procedures:** Conventional handpicking methods were used to select zircon minerals. Zircon U-Pb analyses were carried out by a NEPTUNE (LA-MC-ICP-MS) at the Geochronology Laboratory of the University of Brasilia. A full description of the method and procedures are given by Buhn et al., 2009. Concordia diagrams and age calculations were made by using ISOPLOT 3.0 (Ludwig, 2003).

ASSINATURAS ISOTÓPICAS ($^{147}Sm/^{144}Nd$, $^{143}Nd/^{144}Nd$) EM CARANGUEJOS *UCIDES CORDATUS* COMO DIAGNÓSTICO DE FONTE

Alice BOSCO-SANTOS[1],Wanilson LUIZ-SILVA[1], Wilson MACHADO[2], Christian SANDERS[2], Elton Luiz DANTAS[3], Emmanoel Vieira SILVA-FILHO[2], Monique Dias Corrêa de SOUZA[2], Margareth SuganoNAVARRO[1]

[1]Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Geociências, Departamento de Geologia e Recursos Naturais, Campinas, São Paulo, Brasil. CEP: 13083-870. alicebosco@gmail.com, wanilson@ige.unicamp.br, msugano@ige.unicamp.br. [2]Universidade Federal Fluminense (UFF), Departamento de Geoquímica, Niteroí, Rio de Janeiro, Brasil. CEP: 24210-346.wmachado@geoq.uff.br, zinosanders@yahoo.com, geoemma@vm.uff.br, moniquedcsouza@yahoo.com.br. [3]Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Geociências, Laboratório de Geocronologia, Distrito Federal, Brasília, Brasil.CEP: 70910-900.elton@unb.br.

Resumo. O presente trabalho testou a utilização das assinaturas geoquímicas $^{143}Nd/^{144}Nd$ e $^{147}Sm/^{144}Nd$ como traçadores desde a fonte (produto mineral utilizado em um processo industrial) até o organismo vivo exposto no ambiente natural. Foram analisados dois tecidos biológicos diferentes, carapaças e musculatura dos pereópodes de caranguejos *Ucides cordatus,* coletados em estuário tropical altamente impactado pela produção de fertilizantes fosfatados. Valores das razões $^{143}Nd/^{144}Nd$ e $^{147}Sm/^{144}Nd$ sugerem que os dois tecidos de caranguejo analisados assimilam assinaturas isotópicas diferentes, uma natural (background geoquímico e água do mar) e outra do contaminante (fosforitos e sedimentos superficiais). Esse resultado está relacionado aos hábitos alimentares e ao processo de troca de exoesqueleto destes organismos e indica vias diferentes de incorporação de REE aos tecidos analisados. A utilização das razões $^{143}Nd/^{144}Nd$ e $^{147}Sm/^{144}Nd$ como traçadoras, desde a fonte contaminante até o organismo vivo exposto no ambiente natural se mostrou um procedimento diagnóstico eficaz da influência dos contaminantes sobre a biota.

Keywords: traçador isotópico, $^{147}Sm/^{144}Nd$, *Ucides cordatus*.

1. Introdução

Elementos do grupo dos terras raras (ETR) têm se tornado relevantes no cenário científico na última década, como excelentes traçadores de processos geoquímicos e distúrbios antrópicos em ambientes naturais (DUVERT et al., 2015). Esses elementos são atualmente considerados poluentes emergentes (HISLLER et al., 2014), e são usualmente utilizados como traçadores em estudos de petrologia, geoquímica, arqueologia, paleontologia e tafonomia, para ajudar a entender a cronologia de eventos e a reconstrução de ambientes e fontes. Entretanto, a utilização de suas assinaturas como traçadores, desde a fonte (*e.g*. produto mineral utilizado em um processo industrial) até o organismo vivo

exposto no ambiente natural (*e.g*. análise da espinha de peixes e carapaças e exoesqueletos de crustáceos), representa um procedimento diagnóstico pouco explorado (em escala mundial) de contaminação da biota. Entretanto, pode responder a questões ainda não esclarecidas sobre os caminhos e transporte dos ETR, após sua entrada no ambiente. Uma das fontes contaminantes de ETR mais documentadas está relacionada a impurezas no minério de fosfato e a produção de fertilizantes. A fim de contribuir para uma melhor compreensão do comportamento da ETR dentro da biosfera, o presente trabalho explora a utilização destes elementos como traçadores ambientais isotópicos desde a matéria-prima (fosforitos) relacionada à produção de fertilizantes fosfatados ao meio físico (sedimentos superficiais e profundos), e consequentemente a caranguejos da espécie *Ucides cordatus*.

2. Materiais e métodos

Amostras de caranguejo da espécie *Ucides cordatus* (N = 20), todos machos, foram coletadas manualmente em manguezal tropical altamente impactado por atividade de produção de fertilizantes fosfatados (LUIZ-SILVA et al., 2008; SANDERS et al., 2013) no sudeste do Brasil, em setembro de 2011. Após coletados, os organismos foram mantidos sob condições de congelamento até o laboratório, onde foram coletados dados biométricos básicos e foi realizada a dissecção para a retirada da musculatura dos pereópodes e da carapaça, com auxílio de tesoura esterilizada e martelo plástico. As amostras de carapaça foram secadas em estufa a 50 ^{o}C por 6 horas. Após secas, as amostras foram pulverizadas em moinho de ágata. Foram determinados razões isotópicas $^{143}Nd/^{144}Nd$ e $^{147}Sm/^{144}Nd$, em ambos os tecidos investigados, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília (UnB), segundo o método descrito em Gioia e Pimentel (2001). Para a determinação das razões isotópicas, aproximadamente 0,5 g de carapaças e de tecido muscular dos caranguejos foram digeridos, preparados e analisados em espectrômetro de massa de ionização termal da marca Finningan MAT 262.

3. Resultados e Discussão

Os resultados das assinaturas geoquímicas de $^{143}Nd/^{144}Nd$ e $^{147}Sm/^{144}Nd$ nas carapaças e musculatura dos caranguejos investigados foram comparados a assinaturas isotópicas relacionadas ao contaminante (produção de fertilizantes) e ao background geoquímico da área de estudo. A assinatura do contaminante foi representada por rochas fosfatadas utilizadas como matéria-prima (fosforitos - CORDEIRO et al., 2010) e pelos sedimentos altamente impactados por essa atividade com concentrações anômalas de ETR (BOSCO-SANTOS, inédito). A assinatura do ambiente natural foi representada por sedimentos profundos (BOSCO-SANTOS, inédito) e pela assinatura da água do mar, uma importante via de transferência de contaminantes para esses organismos.

Valores das razões $^{143}Nd/^{144}Nd$ e $^{147}Sm/^{144}Nd$ (Figura 1) sugerem que os dois tecidos de caranguejo analisados possuem assinaturas isotópicas diferentes. As carapaças apresentam assinatura semelhante à encontrada nos sedimentos que representam o background geoquímico da área e na água do mar. As amostras de musculatura apresentam a assinatura isotópica do contaminante, representada na Figura 1 pelos fosforitos e pelos sedimentos superficiais da área (caracterizados por concentrações anômalas de ETR).

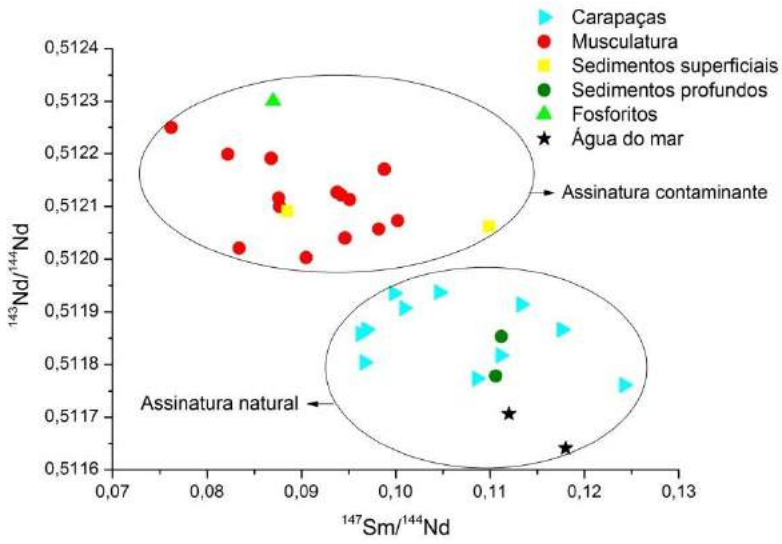


Figura 1 – Razões $^{147}Sm/^{144}Nd$ e $^{143}Nd/^{144}Nd$ em carapaças e musculatura de caranguejos *Ucides cordatus,* sedimentos de diferentes profundidades (Bosco-Santos, inédito), da água do mar e dos fosforitos.

Esses resultados indicam duas vias diferentes de exposição de REE aos tecidos analisados. A correspondência entre as assinaturas isotópicas das carapaças e do ambiente natural pode ser explicada pelo processo de ecdise destes animais, que ocorre no interior de suas tocas, que chegam a 100 cm de profundidade. Para realizar crescimento somático, os caranguejos realizam a muda de sua carapaça. Nesse processo, a química das carapaças é altamente influenciada pela química das águas, absorvida em grandes quantidades para provocar inchaço excessivo capaz de quebrar a carapaça velha. É dessa água, e dos sais da exuvia, que na fase pós-muda, a maior parte deste Ca^{2+}, e, portanto de outros elementos que podem vir a substituí-lo (ETR), são absorvidos (RAINBOW, 1990). Rainbow et al. (1993) mostraram que a absorção de íons neste processo ocorre através das brânquias e que, normalmente, macroelementos (e.g. Ca, Mg, Na, K) são absorvidos por transporte ativo, enquanto elementos-traço entram passivamente no organismo. Durante a ecdise, a absorção passiva destes elementos também ocorre na superfície corporal, devido à maior permeabilidade do exoesqueleto (RAINBOW, 1990). Desta forma, as carapaças devem

assimilar a assinatura $^{147}Sm/^{144}Nd$ do meio no momento de sua formação. Em contrapartida, o tecido muscular está sujeito à exposição das assinaturas dos contaminantes via dieta, pois os crustáceos captam metais absorvidos pelo epitélio branquial e pela alimentação, após estes chegarem à corrente sanguínea. De acordo com Nordhaus e Wolff (2007), a dieta do *Ucides cordatus* está diretamente relacionada ao substrato, sendo constituída de folhas do mangue caídas na superfície (61,2%), material vegetal não identificado e detritos (28%), raiz (4,9%), sedimento (3,3%), casca de árvores (2,5%) e material de origem animal (0,1%). Estes são consumidos no exterior de suas tocas e obtidos em excursões diárias. Desta forma, os organismos ficam expostos a assinaturas$^{147}Sm/^{144}Nd$ encontradas nos sedimentos de superfície em decorrência de sua alimentação.

Portanto a utilização das assinaturas geoquímicas isotópicas $^{143}Nd/^{144}Nd$ e$^{147}Sm/^{144}Nd$como traçador, desde a fonte contaminante até o organismo vivo exposto no ambiente natural, passando pelo compartimento ambiental responsável por sua transferência (sedimentos ou água), parece ser um procedimento diagnóstico eficaz da influência dos contaminantes sobre a biota.

4. Referências

DUVERT, C., CENDÓN, D. I., RAIBER, M., SEIDEL, J., COX, M. E., Seasonal and apatial variations in rare earth elements to identify inter-aquifer linkages and recharge process in an Australian catchment. **Chemical Geology**, v. 396, p. 83 – 97, 2015.

HISSLER, C., STILLE, P., GUINARD, C., IFFLY, J. F., PFISTER, L. Rare earth elements as hydrological tracers of anthropogenic and critical zone contributions: a case study at the Alzete River basin scale. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 10, p. 349-352, 2014.

LUIZ-SILVA, W., MACHADO, W., MATOS, R. H. R. Multi-Elemental Contamination and Historic Record in Sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System-Brazil.**Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1490-1500, 2008.

SANDERS, L. M., LUIZ-SILVA, W., MACHADO, W., SANDERS, C. J., MAROTTA, H., ENRICH-PRAST, A., BOSCO-SANTOS, A., BODEN, A., SILVA-FILHO, E. V., SANTOS, I. R., PATCHINEELAM, S. R. Rare earth element and radionuclide distribution in surface sediments along an estuarine system affected by fertilizer industry contamination. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, p. 1742, 2013.

GIOIA, S. M. L. C.; PIMENTEL, M. M.The Sm-Nd method in the geochronology laboratory of the University of Brasilia.**Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 2, p. 219-245, 2000.

CORDEIRO, P. F. O. *et al.* Mineral chemistry, isotope geochemistry and petrogenesis of niobium-rich rocks from Catalão I carbonatite-phoscorete complex, Central Brazil. **Lithos**, v. 118, p. 223-237, 2010.

RAINBOW, P. S. Heavy metal levels in marine invertebrates. In: FURNESS, R.W.; RAINBOW, P.S. (Eds.) **Heavy metals in marine environment**. Boca Raton: CRC Press, 1990. p.67-79.

RAINBOW, P.S.; MALIK, I.; O'BRIEN, P. Physicochemical and physiological effects on the uptake of dissolved zinc and cadmiun by the amphipod crustacean Orchestiagammarellus.**Aquatic Toxicology**, v.25, p. 15-30, 1993.

NORDHAUS, I.; WOLFF, M. Feeding ecology of the mangrove crab Ucidescordatus (Ocypodidae): food choice, food quality and assimilation efficiency. **Marine Biology**, v. 151, n. 5, p. 1665–1681, 2007.

Idades modelo Sm-Nd para as formações Serra da Lapa e Serra do Garrote (Grupo Vazante), Paracatu - MG

Ana SANTANA[1] , Marcel Auguste DARDENNE (*in memoriam*) [1], Elton Luiz DANTAS[1], Lucieth Cruz VIEIRA[1], José Elói Guimarães CAMPOS[1]

1- Universidade de Brasília (UnB) - ana.santana.geo@gmail.com

Resumo

Dados isotópicos de Sm-Nd das formações Serra da Lapa e Serra do Garrote (Grupo Vazante) obtidos em afloramentos e furos de sondagem localizados ao norte de Paracatu, MG, indicam que fontes paleoproterozoicas tiveram contribuição fundamental durante os processos de sedimentação da Formação Serra do Garrote. Para a Formação Lapa essas fontes não são dominantes ou há adição de sedimentos provenientes de outras fontes mais jovens. Essa variação de fonte pode ser rastreada quando se observa os valores εNd(t) mais negativos para as amostras da Formação Serra do Garrote quando comparados aos valores εNd(t) da Formação Serra da Lapa, com valores menos negativos, sugerindo diferentes tempo de residência crustal das fontes envolvidas na sedimentação dessas unidades.

Palavras-chave: Proveniência, Faixa Brasília, Grupo Vazante

Abstract

Isotopic data Sm-Nd of Serra da Lapa and Serra do Garrote formations (Vazante Group) obtained from outcrops and boreholes located north of Paracatu, MG, indicate that paleoproterozoic sources contributed during the sedimentation processes of Serra do Garrote Fm.. For Serra da Lapa Fm. these sources are not dominant or existed addition of sediments from other younger sources. This variation can be traced when observing the εNd values (t) more negative for samples of the Serra do Garrote compared to εNd values (t) of the Serra da Lapa, with less negative values, suggesting different residence time crustal sources involved in sedimentation these units.

Key-words: Provenance, Brasília Belt, Vazante Group

1. Introdução

Análises isotópicas Sm-Nd em estudos de proveniência têm sido utilizadas com sucesso na investigação de possíveis áreas-fonte, pois as razões de Sm e de Nd permanecem inalteradas por processos de erosão e retrabalhamento, possibilitando o cálculo de idades modelo TDM baseado na evolução isotópica do Nd (Faure 1986). A proveniência dos sedimentos que compõem o Grupo Vazante tem sido alvo de discussões - Pimentel *et al.* (2001), Rodrigues (2008), Santana (2011) e Rodrigues *et al*. (2012) - que têm suscitado elementos para uma reavaliação do contexto tectônico que imperou durante a deposição desse grupo.

O presente resumo apresenta dados isotópicos de Sm-Nd para as formações Serra da Lapa e Serra do Garrote obtidos em amostras coletadas nas localidades de Fazenda Fagundes e Ambrósia, norte do município de Paracatu, Minas Gerais.

2. Contexto geológico

As formações estudadas integram a porção mediana (Formação Serra do Garrote) e o topo (Formação Serra da Lapa) do Grupo Vazante (Dardenne 2000). Esse grupo ocorre como uma estreita faixa de, aproximadamente, 40 km de largura e 250 km de comprimento, orientada segundo a direção N-S. Os contatos com o Grupo Canastra, a oeste, e com o Grupo Bambuí, a leste, são do tipo tectônico (falhas de empurrão). De acordo com vários autores, em linhas gerais, o Grupo Vazante é uma sequência pelito-dolomítica composta de filitos, ardósias, quartzitos, metassiltitos, raros calcários e abundantes dolomitos de origem microbial (Dardenne 2000).

3. Materiais e métodos

As análises isotópicas de Sm-Nd foram realizadas no Laboratório de Geocronologia da UnB. As amostras foram pulverizadas e dissolvidas em cápsulas Savillex® a partir de ataques ácidos com HF, HNO_3 e HCl. Sm e Nd foram obtidos a partir da adição de uma solução traçadora de $_{149}$Sm e $_{150}$Nd. Colunas específicas de trocas catiônicas foram utilizadas durante a extração. Nesse procedimento, filamentos de rênio com ácido nítrico retêm os sais de Sm e de Nd que são evaporados e coletados no espectrômetro de massas multicoletor, modelo Finnigan MAT 262, equipamento termo-iônico - TIMS (*Thermal Ionization Mass Spectrometer*). Para o tratamento dos dados utilizou-se o *software* ISOPLOT 3.0 (Ludwig 2003) e os valores de idade de residência crustal (TDM) foram calculados a partir do modelo de De Paolo (1981). Para o cálculo dos valores de εNd (t), utilizou-se o valor de 930 Ma (t) como referência. Estudos de proveniência sedimentar a partir de zircões detríticos indicam esta como a idade máxima para deposição do Grupo Vazante (Rodrigues 2008). A razão $_{143}$Nd/$_{144}$Nd foi normalizada em função da razão $_{146}$Nd/$_{144}$Nd de 0,7219. Os procedimentos adotados seguiram parâmetros de precisão e exatidão de acordo com modelos internacionais. As incertezas para as razões de Sm/Nd e $_{143}$Nd/$_{144}$Nd, por exemplo, foram inferiores a ±0.5% (2σ) e ±0.005% (2σ), respectivamente, tendo sido obtidas a partir de repetidas análises nos padrões internacionais BHVO-1 e BCR-1 (Gioia & Pimentel 2000).

4. Resultados

Razões isotópicas de Sm-Nd foram obtidas em amostras coletadas segundo a estratigrafia clássica do Grupo Vazante. Destas, 6 representam litotipos pertencentes à Formação Serra da Lapa e as restantes correspondem aos níveis intermediários do Grupo Vazante (formações Serra do Garrote - 2 - e Serra do Poço Verde - 1). As amostras da Formação Serra da Lapa foram coletadas no furo de sondagem PFF-76 e na região da

fazenda Fagundes. Os demais exemplares analisados foram coletados na localidade de Ambrósia, em furos de sondagem (PAF 110 e PAF 124) e em afloramento.

Para a Formação Serra da Lapa, as amostras investigadas correspondem à ritmitos (arenito/pelito) e pelitos. Os valores de idade modelo TDM obtidos indicam uma variação de 1,41 a 1,84 Ga e os valores de εNd(t), calculados para 930 Ma (t), são exclusivamente negativos, no intervalo -0,85 a -5,37. A concentração de Sm, em ppm, varia de 6,782 a 3,225 e a concentração de Nd está contida no intervalo de 35,427 a 15,773 ppm.

Para a Formação Serra do Garrote, os exemplares analisados (arenito e pelito) têm as maiores idades modelo (2,40 e 2,07 Ga). Os valores de εNd(t) também são negativos (-11,63 e -10,08). A concentração de Sm é de 1,020 ppm, no arenito, e 5,492 ppm, no pelito. Nd apresenta valores de 5,075 e 31,381 ppm, com a maior concentração na rocha de granulação mais fina. O exemplar da Formação Serra do Poço Verde tem idade modelo de 1,99 Ga. O εNd(t) apresenta valor negativo (-11,88) e as concentrações de Sm e Nd são, respectivamente, de 2,425 ppm e 17,243 ppm.

Quando plotados no diagrama de evolução isotópica de Nd (Figura 1) os dados dos pelitos e psamitos da Formação Lapa nitidamente se distinguem daqueles provenientes da Formação Serra do Garrote. Essa distinção pôde ser verificada também nas pesquisas realizadas por Rodrigues (2008) e Rodrigues *et al*. (2012).

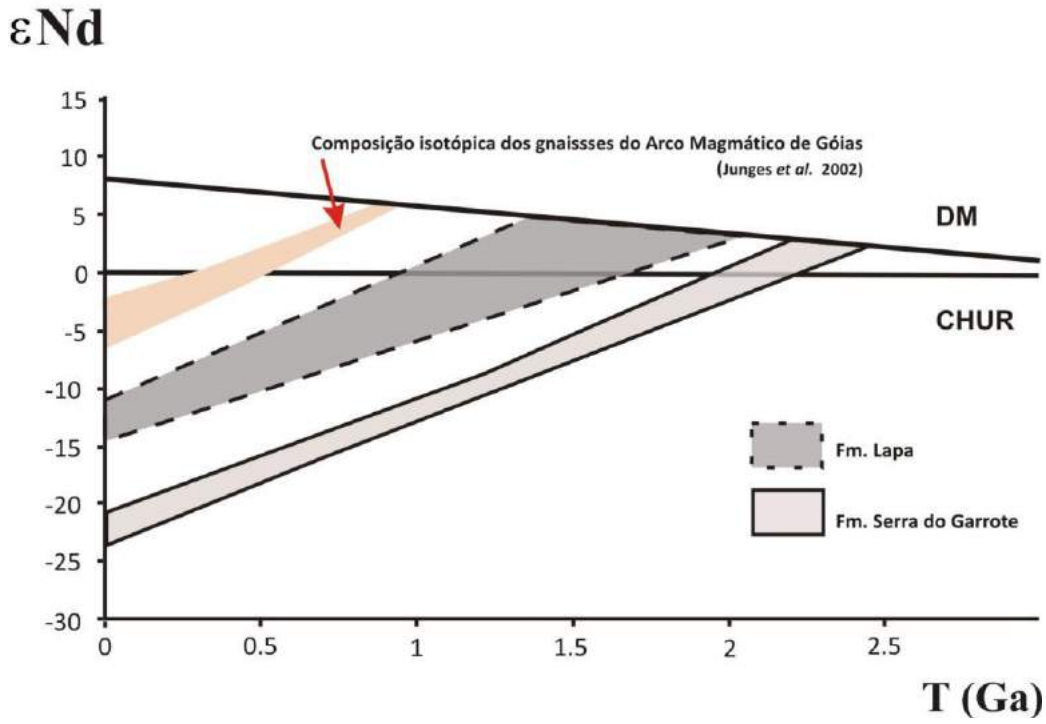


Figura 1 - Diagrama de evolução de Nd para amostras das formações Lapa e Serra do Garrote. A seta vermelha indica o intervalo das amostras com composição isotópica do Arco Magmático de Goiás (AMG), de acordo com Junges *et al*. (2002).

5. Conclusões

1) A comparação entre os dados isotópicos de Sm-Nd da Formação Serra da Lapa e os demais disponíveis para a Formação Serra do Garrote indica que fontes paleoproterozoicas tiveram contribuição fundamental durante os processos de sedimentação da unidade mais basal. Por outro lado, para a unidade de topo, essa fonte não é proveniência dominante ou há adição de sedimentos provenientes de outras fontes mais jovens, possibilitando uma mistura de áreas-fonte evidenciada pela idade modelo consistente com valores médios de TDM 1,72 Ga;

2) A similaridade dos valores para εNd(t) nas amostras da Formação Serra do Garrote, indica fonte comum para as amostras, e a leve discrepância entre esses valores e àqueles, da Formação Serra da Lapa, implica em provisão de sedimentos a partir de fontes diferentes e/ou mistura de áreas-fonte. A assinatura isotópica verificada nos sedimentos da Formação Serra do Garrote indica um tempo de residência crustal comparativamente maior do que aquela obtida para a Formação Serra da Lapa.

6. Referências

Dardenne, M.A. 2000. The Brasília Fold Belt. *In:* U.G. Cordani, E.J. Milani, A. Tomas Filho, D.A. Campos (eds.) *Tectonic Evolution of South America*. Proceedings of the XXXI International Geological Congress, p.: 231-263.

De Paolo, D.J. 1981. A neodymium and strontium isotopic study of the Mesozoic calc- alkaline granitic batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges California. *Journal of Geophysical Research*, **86**:10470**-**10488.

Faure G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. 2nd edition. John Wiley, New York, 589pp.

Gioia, S.M.C.L. & Pimentel, M.M. 2000. The Sm-Nd isotopic method in the Geochronology Laboratory of the University of Brasília. Anais da Academia Brasília de Ciências, **72**:219-245.

Junges, S. L., Pimentel, M. M., Moraes, R. 2002. Nd isotopic study of the Neoproterozoic Mara Rosa Arc, central Brazil: implications for the evolution of the Brasília Belt. *Precambrian Research*, **117**:101-118.

Ludwing, K.R. 2003. Isoplot 3.00 - A Geochronological Tollkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Special Publication No 4, 70p.

Pimentel, M.M., Dardenne, M.A., Fuck, R.A., Viana, M.G., Junges, S.L., Fischel, D.P., Seer, H., Dantas, E.L. 2001. Nd Isotopes and the Provenance of Detrital Sediments of the Neoproterozoic Brasília Belt, Central Brazil. Jour. South Am. Ear. Sci., **14**(6):571-585.

Rodrigues, J. B. 2008. *Proveniência de sedimentos dos grupos Canastra, Ibiá, Vazante e Bambuí - Um estudo de zircões detríticos e Idades Modelo Sm-Nd*. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília. 128p.

Rodrigues, J.B., Pimentel, M.M., Buhn B., Matteini M., Dardenne, M.A., Alvarenga, C.J.S. & Armstrong. R.A. (2012) - Provenance of the Vazante Group: New U–Pb, Sm–Nd, Lu–Hf isotopic data and implications for the tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt. Gondwana Research **21**. 439 - 450.

Santana, A.V.A. (2011). Estratigrafia, Sedimentologia e proveniência das unidades superiores do Grupo Vazante na região da Fazenda Fagundes, Paracatu, MG. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.160p.

Caracterização petrográfica, geoquímica e análises isotópicas U-Pb (SHRIMP) em siltito tufáceo, Formação Salitre, Supergrupo São Francisco, Bahia

Ana SANTANA[1] , Farid CHEMALE JR[1], Claiton Marlon dos Santos SCHERER[2]

1 - Universidade de Brasília (UnB) - ana.santana.geo@gmail.com

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Resumo

A Formação Salitre consiste na sequência carbonática neoproterozoica que recobre o Cráton do São Francisco (CSF) no estado da Bahia. Dados sobre a proveniência dessa formação são escassos, devido sobretudo à sua natureza, essencialmente carbonática. No presente estudo, a partir da caracterização petrográfica e geoquímica de delgados níveis de terrígenos, foi identificada a contribuição de material vulcanogênico. Análises isotópicas de U/Pb, por SHRIMP, indicam a existência de cristais jovens, com idade de 669 +/- 14 Ma (Criogeniano) - provável registro de vulcanismo associado à edificação das faixas móveis neoproterozoicas que circundam o CSF - e, zircões herdados, com população principal no paleoproterozoico e correspondente a área-fonte do embasamento cristalino. Zircões detríticos com idades entre o Estateriano e Toniano também foram relatados e têm como área-fonte as rochas metassedimentares Supergrupo Espinhaço.
Palavras-chave: Proveniência, Formação Salitre, Siltito tufáceo

Abstract

The Salitre Formation consists of neoproterozoic carbonate sequence overlying the São Francisco Craton (SFC) in Bahia. Data on the origin of such training are scarce, mainly due to their nature, essentially carbonate. In this study, from the petrographic characterization and geochemical thin levels of terrigenous, it was identified the contribution of volcanic material. Isotopic analysis of U-Pb, SHRIMP, indicate the existence of young grain, aged 669 +/- 14 Ma (Cryogenian) - probable volcanism associated with the building of neoproterozoic mobile belts surrounding the SFC - and inherited zircons with the main population in the Paleoproterozoic and corresponding to the source area of the crystalline basement. Detrital zircons with ages between Statherian and Tonian have also been reported and have the source area the metasedimentary rocks of the Espinhaço Supergroup.
Key-words: Provenance, Salitre Formation, Tuffaceous siltstone

1. Introdução

O presente estudo realiza caracterização petrográfica, geoquímica e análises isotópicas de U-Pb por SHRIMP em delgados níveis de terrígenos presentes na base da espessa sequência carbonática da Formação Salitre, Supergrupo São Francisco (SSF), Bahia. Estudos sobre a proveniência dessa formação são escassos, sobretudo devido à ausência de níveis que permitam o emprego de técnicas geocronológicas precisas. Como resultado, destaca-se a primeira referência sobre a existência de contribuição de material vulcanogênico durante a deposição da referida unidade.

2. Contexto geológico

A Formação Salitre (Branner 1911), SSF, corresponde à sequência carbonática neoproterozoica do Cráton do São Francisco (CSF) exposta na região central da Bahia, sobretudo na região da Chapada Diamantina. Tem espessura estimada em 500 m e está em contato discordante erosivo e angular com as rochas que sobrepõe: granitóides do tipo tonalito-trondjemito-granodiorito e sequências *greenstone belts* e similares - que correspondem ao embasamento cristalino -, metassedimentares do Supergrupo Espinhaço e da Formação Bebedouro (SSF). A Formação Salitre é recoberta por formações superficiais cenozoicas.

3. Materiais e métodos

O estudo consistiu em descrição faciológica, petrografia, análises por difratometria de raio X (DRX), análises geoquímica de rocha total e análises isotópicas de U-Pb. As análises DRX foram executadas no laboratório de DRX do Instituto de Geociências da UFRGS no difratômetro Siemens D5000. A preparação das amostras constou de moagem prévia e prensa em lâmina apropriada. Os *softwares* DECOMPXR® e NEWMOD® (Reynolds, 1985) foram utilizados para promover uma caracterização mais aperfeiçoada dos componentes de argilominerais presentes nas amostras.

As análises geoquímicas foram realizadas no ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Canadá. A rocha foi pulverizada e submetida ao preparo prévio às análises. Para obtenção de óxidos maiores e menores, cerca de 0,2 g de amostra foi fundida por metaborato de lítio e digerida com HNO3. Para elementos traços e terras raras, a amostra é submetida à fusão por metaborato/tetraborato de lítio e digestão com água régia (apenas metais-base). As determinações quantitativas foram feitas com ICP-ES (*Inductively Coupled Plasma - Emission Spectroscopy*), para os óxidos maiores e menores, e ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Sspectroscopy*), para elementos traços e terras raras. Os dados foram tabulados e gráficos foram confeccionados utilizando-se o aplicativo EXCELL e o *software* GeoChemical Data Tool KIT (GCDKit).

Para as análises isotópicas de U-Pb, a preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Geocronologia da UnB. As análises foram executadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGEO) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP). Os concentrados de zircão foram extraídos de 5 kg de amostra de rocha, a partir dos procedimentos consecutivos: (1) britagem até uma granulação de 500 µm ; (2) separação de minerais pesados por bateia; (3) separação por líquidos densos; (4) separação a partir de processamento em um separador isodinâmico Franz®; (5) separação manual em lupa binocular e (6) imageamento por catodo-luminescência (CL). Após, as

análises isotópicas de U/Pb foram realizadas em zircões detríticos e magmáticos, no total de 130 grãos, de acordo com o método *Sensitive High Resolution Íon Microprobe* (SHRIMP), que apresenta precisão e confiabilidade nos resultados de análises espectrométricas de isótopos radiogênicos de U e Pb. Os dados foram reduzidos e analisados em planilhas específicas. Diagramas de concórdia e histogramas foram gerados e interpretados com o uso do *software* ISOPLOT 3 (Ludwig 2003). Para o cálculo geral da concórdia, histogramas de frequência e probabilidade, somente as análises que estavam dentro de 100 ± 10% de concordância foram utilizadas. Todas as idades calculadas estão vinculadas a um nível de confiança de 95%. As elipses no diagrama concórdia são relatados no nível de confiança de 68,3%.

4. Resultados

A rocha analisada trata-se de siltito tufáceo com laminação horizontal. Apresenta-se em pacotes tabulares com espessura de poucos centímetros e com alguns níveis bastante oxidados e sericitizados. Microscopicamente são verificados cristaloclastos de quartzo e de feldspato alcalino imersos em uma matriz muito fina composta por terrígenos e material carbonático. A análise dos difratogramas de DRX indica a presença de esmectita e sanidina, o que corrobora para a existência de material vulcanoclástico.

Como as amostras estão alteradas, a análise geoquímica foi pautada apenas nos dados de elementos traço HFSE (*High Field Strength Elements*) e nas concentrações dos Terras Raras. No diagrama Nb/Y - Zr/TiO_2 (Winchester & Floyd 1977), a amostra plota no campo dos traqui-andesitos. Os espectros de ETR analisados (Boynton, 1984 e Wood *et al*., 1979) são compatíveis com rochas traqui-andesíticas. O diagrama multielementar mostra anomalias negativas de Nb e Ti, aliadas a fortes anomalias negativas de Sr. Este padrão de espectro é sugestivo de magmatismo originado, pelo menos em parte, de fusão parcial de crosta ígnea continental (razão para as anomalias negativas de Nb).

As análises isotópicas de U-Pb indicam a existência de cristais jovens, magmáticos, com idade de 669 +/- 14 Ma (Criogeniano), que provavelmente deve corresponder ao registro de um evento de vulcanismo associado à edificação das faixas móveis neoproterozoicas que circundam o CSF. No entanto, as análises apontam o predomínio de zircões herdados, com a maior concentração de população no paleoproterozoico, sobretudo com idades de 2100 Ma. O grão mais antigo analisado possui a idade 3254 Ma. No geral, zircões do Arqueano corresponde a 6 %. Esses zircões pertencem as áreas-fonte do embasamento. Cerca de 7% das análises apontam para idades entre o Estateriano e Toniano (1800 a 900 Ma) e correspondem a assinatura da área-fonte de Supergrupo Espinhaço.

5. Conclusões

A caracterização faciológica, petrográfica e geoquímica aponta a existência de delgados níveis de siltito tufáceo intercalados nas rochas essencialmente carbonática da Formação Salitre. Análises isotópicas de U-Pb indicam a existência de cristais jovens, com idade de 669 +/- 14 Ma (Criogeniano) - registro de vulcanismo associado à edificação das faixas móveis neoproterozoicas que circundam o CSF ? - e zircões herdados, com a principal população concentrada no paleoproterozoico e correspondente a áreas-fonte do embasamento cristalino. Zircões detríticos com idades entre o Estateriano e Toniano também foram relatados e correspondem a áreas-fonte do Supergrupo Espinhaço.

6. Referências

Boynton, W.V., 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *In*: Henderson, P. (Ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*, Amsterdam, Elsevier, p. 63 - 114.

Branner, J. C., 1911, Aggraded Limestone Plains of the interior of Bahia and Climatic Changes Suggested by them. *Geological Society of America Bulletin*, **22** (2): 187-206.

Ludwing, K.R., 2003. *Isoplot 3.00 - A Geochronological Tollkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center, Special Publication No 4, 70p.

Reynolds, R.C. Jr.,1985, NEWMOD, a computer program for the calculation of basal X-ray diffraction intensities of mixed-layered clays: Hanover, N.H. 03755.

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.

Wood, D. A., Joron, J.-L., Treuil, M., Norry, M., Tarney, J.,1979, Elemental and Sr isotope variations in basic lavas from Iceland and the surrounding ocean floor: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**:319-39.

Composição isotópica de Sr, Nd e Pb de basaltos alcalinos das ilhas das Flores, e Corvo (Açores, Portugal)

Cristiane H. GOMES[1], Adriane MACHADO[2], Farid Jr CHEMALE[3]

(1) Universidade Federal do Pampa, Caçapava do Sul/Brasil, email: cristianegomes@unipampa.edu.br, (2) Universidade Federal de Sergipe, Aracajú/Brasil, email: adrianemachado@yahoo.com.br, (3) Universidade de Brasília, DF/Brasil, email: faridchemale@gmail.com

RESUMO: As composições isotópicas de Sr, Nd e Pb determinadas em basaltos alcalinos das ilhas das Flores e do Corvo do Arquipélago de Açores demonstram a mesma tendência que outras ilhas do Arquipélago, por exemplo, São Miguel, Pico, Terceira e São Jorge, e também com as ilhas Canárias, Havaí e Islândia. As composições isotópicas iniciais das ilhas estudadas são aproximadamente constantes e do tipo mantélica, indicando que a gênese do magma fonte que gerou os basaltos alcalinos deve ter ocorrido com contribuição de processos de contaminação crustal. Os dados isotópicos sugerem composições isotópicas de Sr, Nd e Pb compatíveis com uma mistura de componentes mantélicos. Assim, propomos que os basaltos alcalinos estudados foram originados, principalmente, a partir de um manto heterogêneo, com uma assinatura FOZO misturado com o componente MORB.

Palavras-chave: isótopos, Açores, basaltos.

ABSTRACT: The isotopic compositions of Sr, Nd and Pb of the alkaline basalts of the islands of Flores and Corvo Azores Archipelago show the same trend as other islands of the archipelago, for example, São Miguel, Pico, Terceira and São Jorge. The initial isotopic compositions of the studied islands are approximately constant and mantle type, indicating that the genesis of magma source that generated the alkaline basalts must have taken place with contribution of crustal contamination processes. Isotopic data suggest isotopic compositions of Sr, Nd and Pb consistent with a mixture of components mantle. Therefore, we propose that the alkaline basalts studied originated mainly from a heterogeneous mantle, with a Fozo signature mixed with MORB component.

Keywords: isotopes, Azores, basalt.

1. Introdução

As ilhas das Flores e do Corvo fazem parte do Arquipélago de Açores, que está localizado na junção tríplice entre as placas Euro-asiática, Africana e Americana (Figura 1).

O contexto geológico compreende rochas vulcânicas e vulcanoclásticas de composições variadas. Além disto, a posição geográfica ocupada por cada uma das ilhas teve fundamental influência nos aspectos físicos, químicos e geomorfológicos. Desta forma, as ilhas Açorianas apresentam em um contexto geral características semelhantes, mas também têm propriedades ímpares.

Os basaltos das ilhas das Flores e do Corvo são basaltos alcalinos "*stricto sensu"* formados no meio do oceano e próximos a Dorsal Meso Oceânica. Isto acarreta na influência de ambos ambientes, gerando assim peculiaridades próprias que diferem de ilha para ilha.

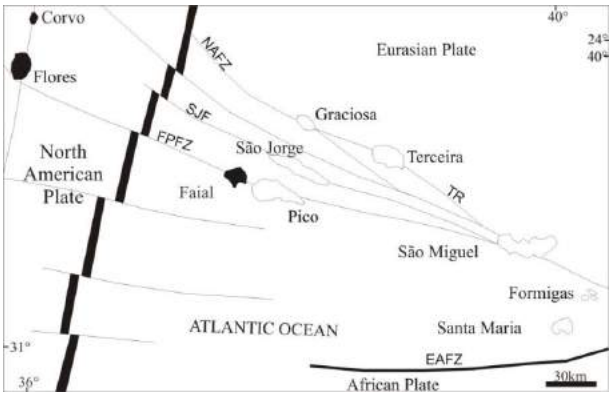


Figura 1. Mapa da Região dos Açores mostrando a localização das ilhas, em destaque as ilhas Flores e Corvo, e feições tectônicas simplificadas (adaptado de Nunes et al., 2006). NAFZ = North Azores Fracture Zone; SJF = São Jorge Fault; FPFZ = Faial-Pico Fracture Zone; TR = Terceira Rift; EAFZ = East Azores Fracture Zone.

A composição isotópica de um magma remete características de sua fonte, por isso rochas jovens, tais como os basaltos alcalinos das ilhas das Flores e do Corvo, são indicadas para este fim. Elas preservam diretamente as características de suas fontes, o ambiente tectônico atuante durante a geração do magma e os processos de geração desse magma. O ambiente tectônico conhecido das ilhas (Azevedo, 1999; Machado et al. 2008; França et al. 2006) do arquipélago ressalta uma origem comum. Contudo, a diversidade de feições texturais dos basaltos alcalinos observada, principalmente na mineralogia, revela características ímpares que devem ser exploradas em detalhe.

Neste contexto, a avaliação das composições isotópicas de Sr, Nd e Pb, propiciará comparar a evolução magmática destas rochas entre si, que mesmo tendo uma origem similar transcendem caminhos diferenciados.

2. Materiais e Métodos

As análises isotópicas, em rocha total, foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a determinação das razões isotópicas de Sr, Nd e Pb. As amostras foram diluídas em $HClO_4$ e HF-HNO_3. Para as análises de Sm-Nd foi adicionado o *Spike* $^{150}Nd/^{149}Sm$ (RS 1B). Aos demais isótopos não foram adicionados *spikes*. O Sr e o Nd foram separados dos elementos terras raras (ETR) em colunas catiônicas com resina AG-50 W-X8 e em colunas aniônica politeflon LN-B50-A de 100 a 200 µm. O Pb foi separado em colunas com HBr-HCl. As composições isotópicas foram medidas em um Espectrômetro de Massa de Ionização Térmica (*Micromass VG Sector 54 Multicoletor*). O Sr foi analisado em via úmida em um Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente e Multicoletor (*ThermoFinnigan Neptune*).

3. Resultados e Discussões

As razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtidas estão compreendidas entre 0,7034 - 0,7043 e as razões de $^{143}Nd/^{144}Nd$ variam de 0,5128 a 0,513. A ilha do Corvo apresenta valores da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ de até 0,7036 e razões $^{143}Nd/^{144}Nd$ igual a 0,5130. A ilha das Flores tem razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,7034 e $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 0,5129, sendo estes resultados próximos às razões da ilha do Corvo e, similares em termos de Sr aos toleíticos da Dorsal Meso Oceânica, cujos valores variam de 0,7033 a 0,7054 (Fig. 2). Estes dados sugerem, também, similaridades com os basaltos das ilhas São Jorge, Terceira e São Miguel do Arquipélago de Açores. A relação da composição isotópica de Pb e Nd das amostras estudadas mostra afinidade com os basaltos do tipo EM1.

A média das razões de $^{206}Pb/^{204}Pb$ varia de 18,87 a 19,49 e as razões de $^{208}Pb/^{204}Pb$ variam de 38,67 a 39,14 (Fig. 3). A ilha das Flores apresenta as razões de $^{206}Pb/^{204}Pb$ em torno de 19,831, e de $^{208}Pb/^{204}Pb$ de até 39,143. As razões de $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{208}Pb/^{204}Pb$ para a ilha do Corvo mostram, respectivamente, valores de até 19,455 e 38,905, sendo similares aos observados para as mesmas razões na ilha das Flores. De acordo com o gráfico da Figura 3 os basaltos alcalinos das ilhas das Flores e Corvo ocupam o campo correspondente a um componente mantélico adicional, FOZO, além da tendência positiva das amostras estudadas e aquelas das outras ilhas utilizadas para comparação. FOZO é um componente em que muitas composições isotópicas de basaltos de ilhas oceânicas tendem a convergir, e é definido como uma fonte profunda do manto, muito difundida, e igualmente presente em mantos subcontinentais e suboceânicos (Hart et al. 1992). Também, é possível observar na figura 3 duas linhas de tendência que separam de um lado os basaltos alcalinos das ilhas do Faial, Pico e São Miguel e de outro lado as amostras das ilhas Flores, Corvo e São Jorge.

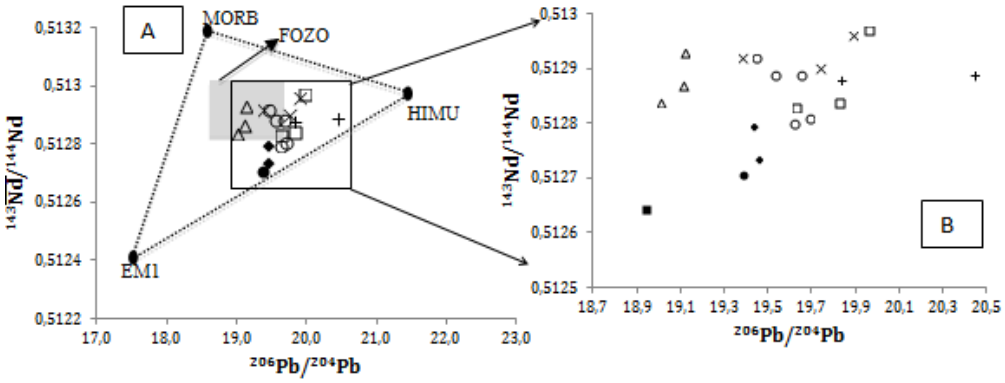


Figura 2. A) Dados isotópicos de $^{206}Pb/^{204}Pb$ *versus* $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos basaltos alcalinos das ilhas Flores e Corvo. Composições isotópicas dos basaltos das ilhas Faial, São Jorge, São Miguel, Terceira (Turner *et al.,* 1997) e Pico (França *et al.,* 2006) foram utilizadas para comparação. B) Detalhe da Figura 3A. Legenda: ◆Corvo (este estudo); ●Flores (este estudo); △Faial; +Pico; □São Jorge; ×Terceira; ○São Miguel.

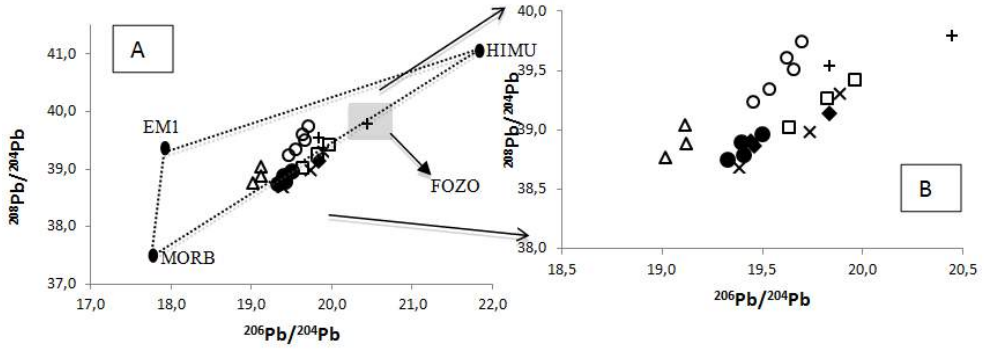


Figura 3. A) Dados isotópicos de $^{206}Pb/^{204}Pb$ versus $^{208}Pb/^{204}Pb$ dos basaltos alcalinos das ilhas Flores e Corvo. B) Detalhe da Figura 3A. Mesma legenda da figura 2.

4. Conclusão

Considerando todos os dados expostos acima, sugere-se que as amostras de basaltos alcalinos das ilhas das Flores e do Corvo exibem composições isotópicas restritas em termos de Sr, Nd e Pb. As assinaturas isotópicas de Pb refletem uma mistura binária de duas fontes distintas. Os basaltos alcalinos estudados têm em comum um empobrecimento similar ao MORB e o enriquecimento isotópico mostra semelhanças com um manto tipo FOZO. A relação entre as razões isotópicas de Sr e Nd sugerem, ainda, misturas dentro de correntes de convecção do manto superior enriquecido tipo EM1.

Agradecimentos

Os dados apresentados neste estudo foram obtidos no âmbito de dois projetos, Petrotec e CAPES/GRICES financiados pelo CNPq e CAPES, respectivamente. Também agradecemos o suporte, apoio e acolhimento do Dr. José Azevedo na Universidade de Coimbra, Portugal.

Referências

Azevedo J.M.M. 1999. Geologia e Hidrogeologia da ilha das Flores, (Açores, Portugal). Tese de doutoramento. Departamento de Ciências da Terra. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade de Coimbra. Vol: 1 e 2, 403p.

França, Z.T.M.; Tassinari, C.C.G.; Cruz, J.V.; Aparício, A.Y.; Araña, V.; Rodrigues, B.N. 2006. Petrology, geochemistry and Sr-Nd-Pb isotopes of the volcanic rocks from Pico Island - Azores (Portugal). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 156:71-89.

Hart, S.R., Gerlach, D.C., White, W.M. 1992. A possible new Sr-Nd-Pb mantle array and consequences for mantle mixing. Geochimica et Cosmochimica Acta. 50, 1551-1557.

Machado, A., Azevedo, J.M.M., Almeida, D.P.M., Chemale Jr., F. 2008. Geochemistry of volcanic rocks from Faial Island (Azores). Revista Electrónica de Ciências da Terra - Geosciences On-Line Journal, 5(1):1-14.

Turner, S., Hawkesworth, C., Rogers, N., King, P. 1997. U-Th isotope disequilibria and ocean island basalt generation in the Azores. Chemical Geology. 139, 145-164.

Zinc isotopes as novel tracers for waste from electroplating industries and for biochemical processes in estuaries

Daniel F. ARAÚJO[1-4], Geraldo R. BOAVENTURA[1], Elton DANTAS[1], Wilson MACHADO[2]; Sambasiva PATCHINEELAM[2], Ana Paula RODRIGUES[2], Marly BABINSKY[3], Izabel RUIZ[3], Jerome VIERS[4], Dominik WEISS[5]

1-Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, danielunb.ferreira@gmail.com
2-Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, wmachado@geoq.uff.br
3- Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, babinski@usp.br
4- Géosciences Environnement Toulouse (GET), jerome.viers@get.obs-mip.fr
5- Imperial College London, Department of Earth Science and Engineering, d.weiss@imperial.ac.uk

Abstract

In this this work, the stable isotopic composition of Zn was determined in sediments samples and rocks collected at the Sepetiba Ba (Rio de Janeiro, Brazil), and in ore samples with the aim to identify sources and sinks of anthropogenic Zn. The zinc isotopic compositions in all estuary samples (sediments cores and surface and SPM) presented a large variation of δ^{66}Zn values (0.30 to 1.15‰). The core samples showed a significant correlation between isotopic composition (expressed using δ^{66}Zn) and enrichment factor (EF). A two-end member mixing with Zn derived from weathering and erosion of rocks as natural end member and from electroplating waste as anthropogenic end member can account for the observed isotopic variations. We find that the Zn isotopic signature of sediments in the bay is linked to the hydrodynamics and reflects the contaminants sinks. The stable isotope systematics of Zn can act as a reliable tracer of electroplating wastes in complex estuarine environment.

Keywords: Zinc stable isotopes, isotopic geochemistry, Sepetiba Bay, heavy metals.

1. Introduction

Mining and metallurgical industries activities are significant sources of pollution. During ore processing, large quantities of wastes are released, which can contaminate the environment inducing major risks to biota and human health (Kossof et al.2014). The Zn isotopes fractionate under anthropogenic process such as smelting and electroplating generating anthropogenic fingerprints isotopically distinct from natural isotopic compositions (Sivry et al., 2008). In this work, Zn isotopic signatures in sediment cores, rocks, suspended particulate matter (SPM) and ore samples were determined in order to identify the sources and sinks of anthropogenic Zn in Sepetiba Bay, Brazil.

2. Study area

Sepetiba bay is a 519 km^2 semi-enclosed salt-water body located 60 Km south of Rio de Janeiro City. The rivers and artificial channels that flow into the bay drain an

extensive watershed of approximately 2.654 km^2, which includes agricultural, industrial and urban areas. In the 1960s, the electroplating plant (from the Ingá Mercantil company) started to operate. The electroplating wastes (estimated in about 600,000 tons, and containing about 200 tons of Cd and 50,000 tons of Zn) were disposed in an area of 40 m^2 adjacent to the mangrove creek that cross the Saco do Engenho area (fig.1). Rainfalls continuously leached the waste tailing to the creek which flow directly to the bay (Barcellos, 1991). In 1998 the company bankrupted and the industrial activities were ceased.

3. Materials and Methods

3.1 *Sampling, sample preparation and elemental analysis*

The sediment cores were collected in five representative points of Sepetiba Bay (fig.1). The core T1, located in Saco do Engenho, is the main point of contamination for Zn and other heavy metals due to the release of effluents by the electroplating plant. Granite rock samples were collected around a quarry located at north of the Saco do Engenho's mangrove. Three willemite ores from Vazante deposit were analyzed to represent the main mineral refined in the electroplating. Superficial sediments were collected in the mangroves and eleven suspedend particulate matter were collected along the bay. The samples were digested on a hot plate using a multiple-step acid procedure with HF, HNO_3, HCl and Teflon beakers. For major elements analsyis, the samples were digested by fusion with lithium metaborate. Elemental analysis were perfomed using ICP-OES. The Enrichment Factor (EF) was calculated normalizing the Zn/Al ratios of samples by the Zn/Al ratio of granite rock.

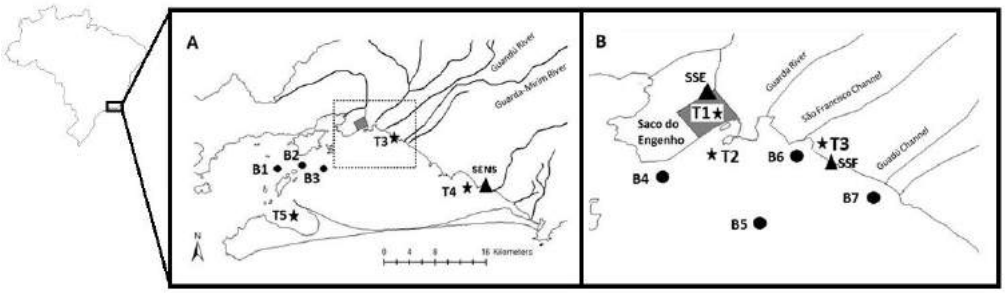


Fig.1. Map of the study area and location of sampling sites (stars to sediment cores; circles to suspended particulate matter and triangles to superficial sediments).

3.2 *Zn Isotopic Analysis*

Prior the isotopic analysis, the samples were purified by anion exchange chromatography using a modified protocol from that proposed by Maréchal et al. (1999). Zn isotopic ratios were measured using the Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS at the Laboratório de Geocronologia of the University of Brasília and at Laboratorio do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) of the university of Sao Paulo.The $\delta^{66}Zn$ of the samples were then calculated as the deviation of the mass bias corrected Zn isotope ratio of the samples from the mean of the mass bias-corrected Zn isotopes rations of the bracketing standards.

$$\delta^{66}Zn(‰) = \left(\frac{^{66}Zn\ /\ ^{64}Zn_{sample}}{^{66}Zn\ /\ ^{64}Zn_{\ Standard}} - 1\right) 10^3 \quad \text{(eq.1)}$$

The external reproducibility obtained was 0.04‰ (n= 5, 2σ) for BHVO-2 and 0.06‰ (n=3, 2σ) for BCR-2. The average of external reproducibility of duplicate or triplicate analysis of unknowing samples were 0.04‰ (2σ).

4. Results and Discussions

The $\delta^{66}Zn$ determined on the sediment varied from 0.30 to 1.15‰. The T1 and T2 core, superficial sediments and SPM samples collected close to the mangrove impacted by the old tailing wastes (Saco do Engenho), presented high concentrations and an anomalous heavier isotopic composition ($\delta^{66}Zn$ values ranging from 0.68 to 1.15‰). The natural background considered corresponds the average of $\delta^{66}Zn$ values of the granite rock and the base profile samples of T3 core ($\delta^{66}Zn$ =0.28±0.12‰ (2σ), n=3). The SPM sampled in the inner bay and close the mouth of channels (B1, B2, B3, B4, B5, B6 and B7) presented a narrow range of $\delta^{66}Zn$ values (0.38 to 0.46‰, average 0.42± 0.06‰, 2σ). The sediment cores of Sepetiba bay presented good correlation between $\delta^{66}Zn$ values and the enrichment factor (fig.2). The sediments of T3, T4 and T5 cores align well between the isotopic compositions of granites and the sediments impacted by the electroplating wastes of Saco do Engenho indicating a conservative behavior of zinc isotopes in the bay. A mix model with two main sources: the electroplating wastes and natural background were developed using the equation 2:

$$f_{\%} = \left(\frac{\delta_{sample} - \delta_{natural}}{\delta_{anthropogenic} - \delta_{natural}}\right) * 100 \quad \text{(eq.2)}$$

Where $f_{\%}$ attends for the percentage of anthropogenic Zn; δ-anthropogenic and δ-natural for the isotopic compositions of the end members: electroplating wastes (0.86

±0.15‰, 2σ) and natural background (0.28 ± 0.12‰ (2σ)); δ-sample for isotopic compositions of each subsample of the profiles cores. The results point to a high content of anthropogenic Zn (more than 80%). The T3 and T5 cores present significant decreasing in the last years probably due to no more electroplating activities. On the other hand, the T4 core shows yet high contents of anthropogenic zinc derived from the wastes indicating preferential particle settling in this site.

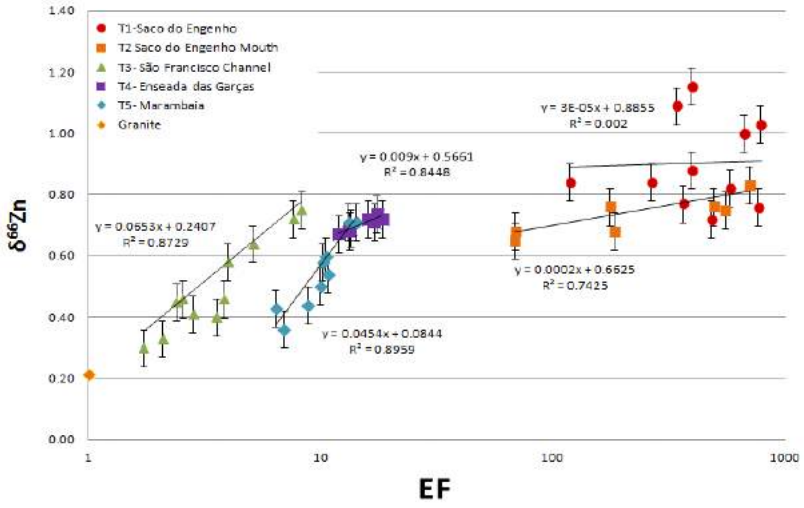


Fig.2. The plots between $\delta^{66}Zn$ against and enrichment factor of the core samples.

5. Conclusions

The Zn isotopic signatures are capable to trace the electroplating wastes in complex systems like Sepetiba bay, spatially and temporally. The isotopic signature of sediments in the bay is linked to the hydrodynamics and reflects the contaminants sinks.They can be used to assess the attenuation of electroplating wastes impacts in the next years as well identify possible new anthropogenic sources inputs. This work confirm the utility of Zn isotopes as tracers of contaminants in coastal areas.

6. References

Barcellos, C., Rezende, C.E., Pfeiffer, W.C., 1991. Zn and Cd production and pollution in a Brazilian coastal region. Marine Pollution Bulletin22, 558–561.

Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S. J., Macklin, M. G., and Hudson-Edwards, K. a. (2014). Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. Applied Geochemistry, 51, 229–245.

Maréchal, C. N., Télouk, P., Albarède, F. (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chemical Geology, 156(1-4), 251-273.

Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J. E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R. and Dupré, B. (2008). Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River system. Chemical Geology, 255(3), 295-304.

USO DOS PROGRAMAS LIVRES *IOLITE* E *VIZUALAGE* NO PROCESSAMENTO E VISUALIZAÇÃO DE DADOS LA-ICP-MS

Erica M. TONETTO 1, Margareth S. NAVARRO 1, Elson P. OLIVEIRA 1

1 Laboratório de Geologia Isotópica, Depto de Geologia e Recursos Naturais, Instituto de Geociências – UNICAMP.

Resumo: Utilizou-se os programas *Iolite* e *VizualAge* para a redução de dados geocronológicos e de elementos traço no zircão 91500. A aquisição dos dados foi realizada em um sistema de ablação a laser Excite.193 (Photon Machines) acoplado a um ICP-MS Element XR (Thermo Scientific). Os programas utilizados mostraram-se bastante práticos e rápidos para a redução dos resultados obtidos, os quais reproduzem com boa concordância, os valores de referência para o material.

Abstract: We used the Iolite and VizualAge softwares for reducing geochronological and trace elements data in zircon 91500. Data acquisition was performed using a laser ablation system Excite.193 (Photon Machines) coupled to an ICP-MS Element XR (Thermo Scientific). The softwares used proved to be very practical and fast to reduce the results, which reproduced with good agreement, the values for the reference material.

1-Introdução

Os recentes avanços em equipamentos e protocolos analíticos para determinação de idades de rochas baseadas em decaimento radioativo tornaram-nas quase que indispensáveis em estudos e pesquisas geológicas. Dentre todas as técnicas analíticas disponíveis, particularmente a determinação de idades de cristalização em minerais acessórios (*e.g*. zircão), a ablação a laser acoplada a espectrômetro de massas (LA-ICP-MS) está entre as mais eficientes. Particularmente quando resolução espacial é necessária essa técnica é ainda mais favorável, visto que, dependendo do sistema de ablação, furos de até 20μm são possíveis (Schaltegger *et al*., 2015).

Além das dificuldades inerentes à preparação dos minerais de interesse, outra questão frequente em relação a essa técnica, é o grande volume de dados gerados. A consequência disto é a dificuldade de processamento dos resultados que, por vezes, requer mais tempo e dedicação do que a sua própria aquisiçãoem si (Paton *et al*., 2011).

No Laboratório de Geologia Isotópica, recentemente instalado do Instituto de Geociências da Universidade de Campinas (IG-UNICAMP), optou-se pela utilização dos programas *Iolite 2.5* para redução/visualização dos resultados analíticos e do pacote *VizualAge* para correção de chumbo comum e geração dos diagramas concórdia/discórdia. Ambos são pacotes autocontidos no programa *Igor Pro*, um processador de dados científicos e aplicações gráficas da *Wavemetrics Incorporated* especialmente dedicado à análise de séries temporais (Paton *et al*., 2011).

Essa escolha deveu-se especialmente a: i) facilidade de visualização do bloco total das análises de um período (ou mais) incluindo padrões e amostras desconhecidas na mesma tela, ii) dos programas possuírem uma fonte aberta

permitindo ver e alterar correções caso necessário, iii) independência no que se refere à confecção ou compartilhamento de planilhas caseiras e, sobretudo, iv) pelo excelente custo benefício, já que apenas o programa *Igor Pro* precisa ser comprado, pois os pacotes autocontidos *Iolite* (versão 2.5) e *VizualAge* são livres.

2- LA-ICP-MS, *Iolite* e *VizualAge*

Para esse trabalho o LA-ICP-MS usado é constituído pelo sistema de ablação a laser *Excite.193* com célula de volume duplo *HelEx* da empresa *Photon Machines*, acoplado a um espectrômetro de massas *Thermo Scientific Element XR*.

Com o objetivo de ilustrar a utilização dos programas de redução de dados, analisou-se duas sequências analíticas no zircão de referência 91500 (Wiedenberg et al., 1995) por ser bastante conhecido. A primeira delas foi realizada com o objetivo de determinar a idade desse material e a segunda para quantificar os elementos traços.

O tamanho do furo foi de 40 μm para uma recuperação apropriada de sinal, a frequência do laser foi ajustada para 10 Hz e sua fluência 4,74 $J.cm^{-2}$. O tempo de ablação foi de 90 s (30s para branco local do gás com o *laser shutter* fechado e 60s para ablação da amostra). No programa *Iolite* 2.5 (Paton *et al*., 2011) utilizou-se os esquemas de redução de dados "*DRS-VizualAgeDRS*" para cálculo das idades e "*DRS-trace elements_IS*" para elementos traços. As concórdias e correções de chumbo comum foram feitas no programa *VizualAge* (Petrus & Kamber, 2012).

Na Figura 1 é possível ver a tela de trabalho do *Iolite 2.5* para um ponto analítico no zircão 91500 (A) e a tela para integração dos resultados (B). Embora o *Iolite 2.5* forneça toda a gama de parâmetros analíticos adquiridos optou-se por fornecer aos usuários apenas os resultados de utilidade prática em Microsoft Office – Excel (Tabela 1). Na Figura 2 e Tabela 2 fez-se o mesmo para os resultados de elementos traços.

3-Conclusão

Embora demande algum tempo e dedicação para compreender e usar todos os recursos disponíveis, os programas *Iolite 2.5* e *VizualAge* têm se mostrado bastante eficientes, práticos e rápidos na redução dos dados LA-ICP-MS. As reduções e dados gerados em materiais de referência reproduziram com boa concordância os valores do material de referência levando em conta sua incerteza. Isso indica que, tanto o sistema LA-ICP-MS, quanto a os esquemas de redução de dados fornecem resultados coerentes e, portanto, podem ser aplicados em conjuntos de amostras desconhecidas.

4 - Referencias bibliográficas

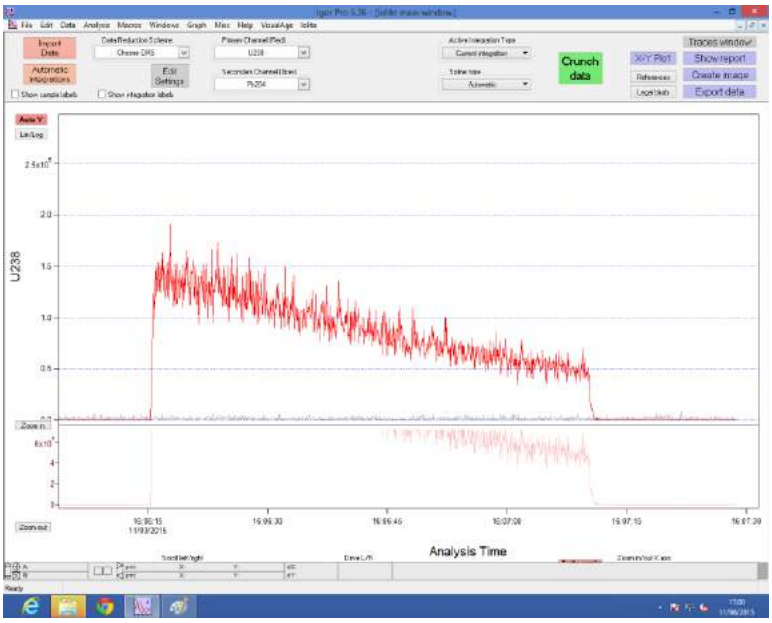
SCHALTEGGER, U., SCHIMITT, A. K., HORSTWOOD, M. S. A. 2015. U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. Chemical Geology, 402, 89-110.

PETRUS, J. A. & KAMBER, B. S. 2012. VizualAge: A novel approach to laser ablation ICP-MS U-Pb geochronology data reduction. Geostandards and Geoanalytical Research, 36 (3), 247-270.

PATON, C., HELLSTROM, J., PAUL, B., WOODHEAD, J., HERGT, J. 2011. Iolite: Frewarefor the visualization and processing of mass spectrometric data. J. Anal. At. Spectrom., 26, 2508-2518.

WIENDEBECK, M., ALLÈ, P., CORFU, F., GRIFFIN, W.L., MEIER, M., OBERLI, F., VON QUADT A., RODDICK, J. C., SPIEGEL, W. (1995). Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. Geostandards Newsletter, 19, 1–23.

(a)



(b)

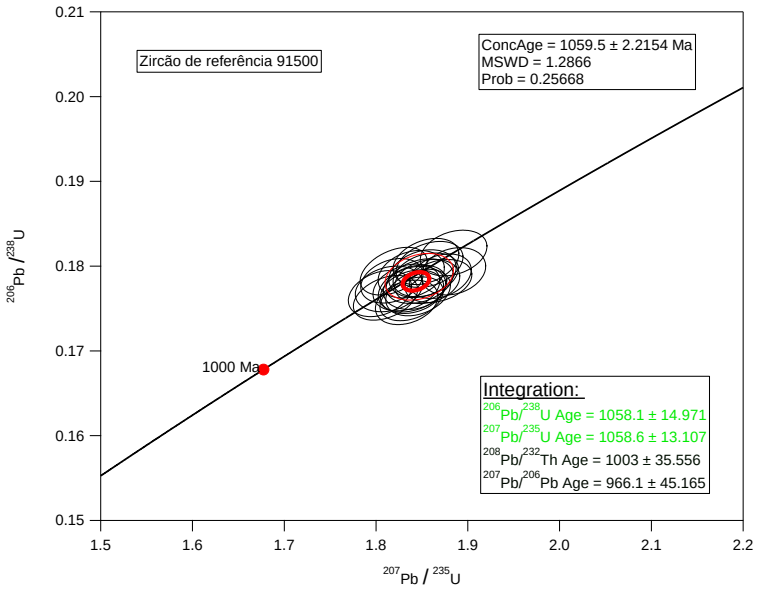


Figura 1 – (a) Captura de tela do programa *Iolite 2.5* mostrando o sinal adquirido em um spot no zircão de referencia 91500. (b) Diagrama concórdia para o zircão 91500 (*24 spots*)

Tabela 1 – Resultados de concentrações aproximadas (U, Th, Pb) e idades $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{206}Pb/^{238}U$ e $^{207}Pb/^{235}U$) para o zircão de referência 91500 obtidos por LA-ICP-MS

Laboratório de Geologia Isotópica - Instituto de Geociências - Unicamp

Data: 23/04/2015

Amostra	Spot	U ($\mu g.g^{-1}$)	2σ	Th ($\mu g.g^{-1}$)	2σ	Pb ($\mu g.g^{-1}$)	2σ	Th/U calculada	Dados para concordia[1] $^{207}Pb/^{235}U$	1σ	1σ %	$^{206}Pb/^{238}U$	1σ	1σ %	Rho	Idades (Ma) $^{207}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{206}Pb/^{238}U$	2σ	$^{207}Pb/^{235}U$	2σ	% conc[3]
reference_1	91500-4.FIN2	83	2	34	1	17	1	0,41	1,853	0,036	1,9	0,1784	0,0025	1,4	0,72	1098	24	1057	14	1061	12	96
reference_2	91500-5.FIN2	78	2	29	1	15	1	0,37	1,846	0,035	1,9	0,1792	0,0026	1,5	0,77	1091	24	1062	14	1059	12	97
reference_3	91500-6.FIN2	78	2	28	1	14	1	0,36	1,836	0,034	1,9	0,1763	0,0026	1,5	0,80	1106	23	1044	14	1058	12	94
reference_4	91500-7.FIN2	81	2	30	1	14	0	0,37	1,858	0,033	1,8	0,1791	0,0026	1,5	0,82	1103	22	1061	14	1063	12	96
reference_5	91500-8.FIN2	80	2	28	1	14	0	0,35	1,809	0,036	2,0	0,1798	0,0028	1,6	0,78	1062	22	1066	15	1044	13	100
reference_6	91500-9.FIN2	81	2	28	1	14	1	0,35	1,807	0,034	1,9	0,1785	0,0026	1,5	0,77	1069	24	1058	14	1047	12	99
reference_7	91500-13.FIN2	79	2	32	1	15	1	0,40	1,826	0,033	1,8	0,1784	0,0026	1,5	0,81	1077	22	1058	14	1055	12	98
reference_8	91500-14.FIN2	79	2	31	1	14	1	0,40	1,789	0,035	2,0	0,1772	0,0026	1,5	0,75	1049	24	1051	14	1037	13	100
reference_9	91500-15.FIN2	78	2	32	1	15	1	0,41	1,846	0,034	1,8	0,1791	0,0026	1,5	0,79	1103	23	1062	14	1061	12	96
reference_10	91500-16.FIN2	77	2	31	1	15	1	0,41	1,834	0,035	1,9	0,1772	0,0026	1,5	0,77	1094	25	1052	14	1051	12	96
reference_11	91500-17.FIN2	76	2	31	1	14	1	0,41	1,841	0,036	2,0	0,1794	0,0028	1,6	0,80	1089	22	1062	15	1057	13	98
reference_12	91500-18.FIN2	76	2	31	1	14	0	0,40	1,799	0,035	1,9	0,1764	0,0026	1,5	0,76	1057	24	1047	14	1040	13	99
reference_13	91500-19.FIN2	77	2	32	1	14	1	0,42	1,830	0,036	2,0	0,1792	0,0028	1,6	0,79	1073	24	1061	15	1056	13	99
reference_14	91500-20.FIN2	76	2	32	1	15	1	0,41	1,841	0,036	2,0	0,1782	0,0026	1,5	0,75	1071	23	1056	14	1057	13	99
reference_15	91500-21.FIN2	76	2	31	1	14	1	0,41	1,851	0,036	1,9	0,1804	0,0027	1,5	0,77	1058	24	1069	15	1059	13	101
reference_16	91500-22.FIN2	76	2	30	1	14	1	0,40	1,845	0,035	1,9	0,1806	0,0027	1,5	0,79	1055	23	1070	15	1056	13	101
reference_17	91500-23.FIN2	77	2	31	1	14	1	0,40	1,834	0,035	1,9	0,1769	0,0027	1,5	0,80	1099	23	1049	15	1055	12	95
reference_18	91500-24.FIN2	76	2	30	1	14	1	0,40	1,843	0,035	1,9	0,1783	0,0026	1,5	0,77	1077	23	1056	14	1060	13	98
reference_19	91500-25.FIN2	79	2	31	1	14	1	0,39	1,797	0,034	1,9	0,1768	0,0027	1,5	0,81	1039	24	1050	15	1039	12	101
reference_20	91500-26.FIN2	77	2	30	1	14	1	0,39	1,873	0,036	1,9	0,1816	0,0027	1,5	0,77	1053	24	1075	15	1065	13	102
reference_21	91500-27.FIN2	78	2	29	1	13	1	0,38	1,827	0,036	2,0	0,1775	0,0028	1,6	0,80	1074	25	1050	15	1052	13	98
reference_22	91500-28.FIN2	79	2	30	1	14	1	0,38	1,829	0,037	2,0	0,1775	0,0028	1,6	0,78	1078	25	1054	15	1047	13	98
reference_23	91500-29.FIN2	79	2	29	1	14	1	0,37	1,833	0,037	2,0	0,1788	0,0028	1,6	0,78	1041	25	1058	15	1054	13	102
reference_24	91500-30.FIN2	79	2	29	1	14	1	0,37	1,805	0,037	2,0	0,1774	0,0027	1,5	0,74	1025	25	1052	15	1042	13	103

[1] dados sem correção de Pb comum

[2] dados com correção de Pb comum

[3] Concordância (idade ^{206}Pb-^{238}U/idade ^{207}Pb-^{206}Pb)*100

f206c = the proportion of the 206Pb ion beam that is common, calculated as (206Pb204Pbmodel/206Pb204Pb measured)* 100

where 206Pb204Pb measured = (Stacey and Kramers, 1975) 206Pb/204Pb ratio at the apparent (non-common Pb corrected) 207Pb/206Pb age

ND = não determinado (^{204}Pb < background)

Tabela 2 – Resultados de elementos traço para o zircão de referência 91500 obtidos por LA-ICP-MS. (1) Resultados da literatura (Wiedenbeck *et al*, 1995). Todos os resultados estão apresentados em ppm.

Elements	91500 1	91500 2	91500 3	*91500 Reference(1)*	*uncertainty*
Y	126	116	146	*140*	*28*
Nb	0,81	0,99	1,21	*0,79*	*0,14*
La	0,015	<LD	0,011	*0,006*	*0,006*
Ce	2,15	2,08	2,47	*2,6*	*0,6*
Pr	0,012	0,009	0,028	*0,024*	*0,03*
Nd	0,15	0,15	0,18	*0,24*	*0,08*
Sm	0,51	0,44	0,74	*1*	*0,16*
Eu	0,25	0,32	0,17	*0,24*	*0,06*
Gd	2,06	1,63	2,50	*2,2*	*0,6*
Tb	0,84	0,77	1,12	*0,86*	*0,14*
Dy	11,2	12,6	13,2	*12*	*2*
Ho	4,84	4,78	5,43	*4,8*	*0,8*
Er	16,6	20,6	26,8	*25*	*6*
Tm	6,81	6,84	7,97	*6,9*	*0,8*
Yb	74,7	77,6	92,3	*74*	*8*
Lu	10,0	10,0	12,1	*13*	*2*
Hf	4859	4854	5891	*5900*	*600*
Ta	0,56	0,60	0,63	*1*	*0,2*
Pb	12,4	10,6	14,7	*15*	*2*
Th	24,6	23,5	29,0	*30*	*6*
U	73,6	72,3	82,2	*80*	*16*

AGRADECIMENTOS

AFPU IG UNICAMP FAPESP

OROGENIC GOLD SYSTEMS IN THE SÃO LUÍS CRATONIC FRAGMENT AND GURUPI BELT, BRAZIL: INSIGHTS FROM THE ISOTOPE GEOLOGY

Evandro L. KLEIN[1],

1-CPRM-Geological Survey of Brazil, Economic Geology Division (evandro.klein@cprm.gov.br),

Resumo

Os sistemas auríferos do Fragmento cratônico São Luís (domínio Riaciano) e do Cinturão Gurupi (domínio Neoproterozoico-Cambriano) foram definidos como orogênicos. Dados geológicos e isotópicos indicam que, nos dois domínios, os depósitos formaram-se no final do Riaciano/início do Orosiriano, em ambiente orogênico pós-colisional, com possível remobilização em depósitos do Cinturão Gurupi no Ediacarano. Os dados isotópicos também indicam fluidos mineralizadores metamórficos, com contribuições magmáticas, do manto, orgânica e possivelmente sedimentar nos sistemas hidrotermais, e local mistura de fluidos na formação do minério.

Palavras chave: Isótopos estáveis, geocronologia, metalogênese, sistemas minerais, ouro orogênico, Paleoproterozoico

Abstract

The auriferous systems of the São Luís cratonic fragment (Rhyacian domain) and the Gurupi Belt (Neoproterozoic-Cambrian domain) have been defined as belonging to the orogenic class. Geological and isotopic information indicate that the deposits of the two domains formed at the end of Rhyacian/early Orosirian times, in a post-collision setting, possibly with Ediacaran remobilization in deposits located in the Gurupi belt. The isotopic data also suggest presence of metamorphic ore fluids, with mantle, magmatic, organic and, possibly, sedimentary contributions to the ore components.

Keywords: Stable isotopes, geochronology, metallogenesis, mineral systems, orogenic gold, Paleoproterozoic

1. Introduction

The epigenetic gold mineralization in the São Luís cratonic fragment (SLCF) and Gurupi Belt (GB) has been defined as belonging to the class of orogenic gold deposits, based on geological characteristics, tectonic setting, fluid inclusion systematics, and stable and radiogenic isotopes evidence (Klein, 2014; Klein et al., 2015 and references therein). A synthesis of the isotopic constraints on tectonic setting, metallogenic processes, and timing of gold mineralization is presented here.

2. Tectonic setting of the orogenic gold systems

The geological evolution of the SLCF span in time from 2240 to 2000 Ma (Rhyacian to early Orosirian), and involves an accretionary phase between 2240 and 2140 Ma, and a collision phase at 2100 ± 15 Ma. Rock associations, whole-rock geochemistry, zircon geochronology and Nd isotopes indicate that the host rocks formed in predominantly juvenile arc-related settings. Significant portions of the GB, which is a Neoproterozoic mobile belt developed between 730 and 540 Ma, are formed by rock associations with ages and geological/tectonic characteristics that are similar to those found in the SLCF, and are considered to be reworked portions of the cratonic area (Klein, 2014; Klein et al., 2015).

All known orogenic gold deposits and showings (>120) are hosted in structures that cut across Rhyacian to early Orosirian units (Fig. 1). The structural information also indicates that the deposits of the SLCF formed in slightly shallower crustal levels.

3. Isotope geology and gold metallogeny

Stable and radiogenic isotopes, along with fluid inclusions and mineral chemistry evidence, helped in the understanding of metallogenic aspects of the gold systems. These include minor variations among different deposits, but some significant differences between genetic aspects of deposits located in the SLCF and GB. (1) Oxygen isotope thermometry showed that mineralization occurred between 250° and 380°C and 2 ± 1 Kbars. Deposits of the SLCF appear to have formed in slightly lower average T-P, which is in keeping with the structural evidence. (2) O, H, C and S isotopes indicate that the mineralizing solutions are relatively reduced metamorphic fluids (possibly more oxidizing in deposits from the SLCF), with contributions of mantle/magmatic and organic carbon, and magmatic/magmatic sulfur. A sedimentary sulfur source is locally possible for deposits of the SLCF. (3) O, H, and C isotopes indicate local mixing of fluids. (4) Pb isotopes suggest that the 2.1 Ga collision-type granites (±mantle/lower crust) are the predominant source of lead present in gold and sulfides in deposits of the SLCF, whereas Archean and Neoproterozoic Pb sources have been recorded in gold and sulfides from deposits of the GB.

4. Timing of gold mineralization

U-Pb in magmatic zircon, Pb-Pb in ore-related sulfides and gold, and $^{40}Ar/^{39}Ar$ in hydrothermal sericite are used to estimate the timing of the mineralizing event(s). Accordingly, gold mineralization at Piaba and two other deposits of the SLCF likely occurred between 1980 ±13 Ma and 2009 ± 11 Ma (Klein et al., 2015). On the other hand, the definition of the timing of gold mineralization in the poly-orogenic Gurupi Belt is not straightforward. Pb isotope ratios of sulfides, gave both Paleoproterozoic (~2.0 Ga) and

Neoproterozoic (~0.84 to 0.59 Ga) two-stage model ages at Cachoeira, whereas $^{40}Ar/^{39}Ar$ ratios of hydrothermal sericite indicate a minimum age of 800 Ma, and overprinting at ~600 Ma at the Chega Tudo deposit (Klein 2014). These data likely indicate a mineralization event in the Rhyacian, coeval with that recorded in the adjoining SLCF, with remobilization during a late-Neoproterozoic orogenic event.

5. Final remarks

Isotope geology solved several issues regarding gold mineralization in the São Luís cratonic fragment and Gurupi Belt. Ongoing research, on pending issues, focus on a better definition of the stratigraphic ages and tectonic setting of hosting supracrustal associations in the Gurupi Belt, on the timing of gold mineralization (and the role of Neoproterozoic events on gold mineralization and/or remobilization) in this belt, and in placing additional constraints on processes and sources of gold, fluids, and ore components in deposits of the two tectonic domains, using geological information and other isotopic systems (e.g., Re-Os, Sr, Nd). Differences among deposits formed in the two tectonic domains are also investigated.

References

Klein, E.L., 2014. Ore fluids of orogenic gold deposits of the Gurupi Belt, Brazil: a review of the physico-chemical properties, sources, and mechanisms of Au transport and deposition. In: Garofalo, P.S. and Ridley, J.R. (eds) Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust. Geological Society, London, Special Publications, 402, 121-145.

Klein, E.L., Lucas, F.R.A., Queiroz, J.D.S., Freitas, S.C.F., Renac, C., Galarza, M.A., Jourdan, F., Armstrong, R. 2015. Metallogenesis of the Paleoproterozoic Piaba orogenic gold deposit, São Luís cratonic fragment, Brazil. Ore Geology Reviews, 65, 1-25.

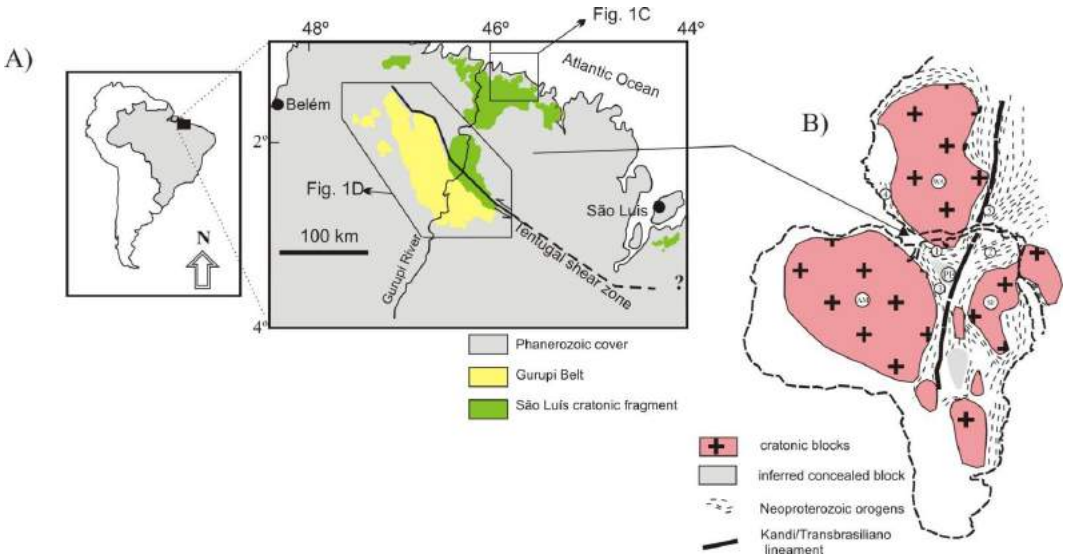


Figure 1 – (A) Location map and (B) position of the São Luís cratonic fragment in relation to the main tectonic domains of the South America and W-Africa.

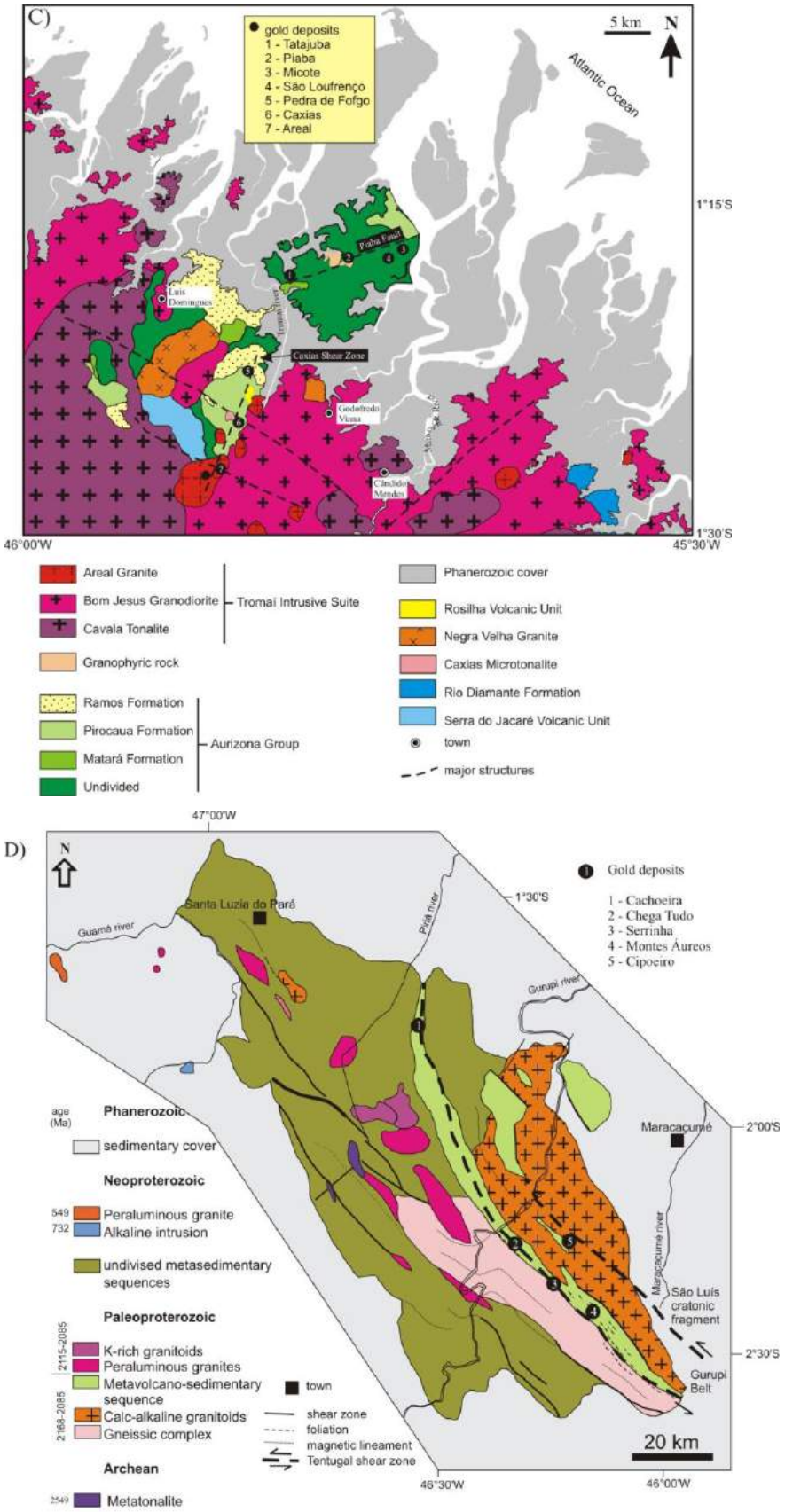


Figure 1 (continued) Simplified geological maps of the (C) São Luís cratonic fragment and (D) Gurupi Belt, with location of the gold deposits. Adapted from Klein et al. (2015).

Estudos geocronológicos em titanitas dos enclaves das intrusões quartzo sieníticas de Uruana

Florença G. MOURA[1], Sergio A. REYES[2] &MassimoMATTEINI[3]

[1]Universidade de Brasília,fmouraunb@gmail.com;

[2]Universidade de Brasília,geosergioreyes@gmail.com

[3]Universidade de Brasília, massimo@unb.br

Palavras-chaves: enclaves, titanita, zircão, quartzo sienito Uruana, geocronologia

1. Resumo

Localizados na Faixa Brasília as intrusões quartzo sienítica de Uruana são ainda pouco estudas, essa intrusão faz parte da Suíte Itapuranga que compreende quartzo sienito, granito alcalino, e em menor abundancia quartzo monzinito, quartzo diorito, granodiorito e tonalito.

Para um melhor entendimento dessas rochas e da evolução geológica dessa região foram feitos estudos geocronológicos a partir de datações em cristais de titanitas encontrados em enclaves máficos microgranulares associados a esses sienitos. Os dados isotópicos sugerem uma idade de cristalização das titanitas de 561±31Ma que representa um novo pico metamórfico da Faixa Brasília.

2. Introdução

A Faixa Brasília encontra-se inserida na Província Tocantins, que é uma mega-entidade litotectônica, de direção aproximadamente N-S, erigida entre os Crátons Amazônico e São Francisco – Congo (Almeida et al., 1981).

Uma das características estruturais mais notáveis da Faixa Brasília são os lineamentos aproximadamente EW que ocorrem em suas partes centrais e sul, alguns dos quais têm sido interpretados como rampas laterais relacionadas com o transporte de massa para leste (Strieder e Suita, 1999; Araújo Filho, 2000).

Segundo Oliveira (1992), alguns dos granitóides acalinos e quartzo sieníticos, como é o caso do sienito Uruana, estão alojados nas zonas de fraqueza dos lineamentos E-W e podem ser interpretados como sin ou tarde-tectônico.

A intrusão de Uruana está localizada entre dois grandes cinturões granulíticos. A norte ocorrem os três complexos máficos-ultramáficos acamadadosde Canabrava, Niquelândia e Barro Alto e a sul as rochas do Complexo Anapolis-Itauçu.

O magmatismo máfico foi abundante no Arco Magmático de Goiás e promoveu grande anatexia crustal durante os estágios tardios da orogenia Brasiliana (Pimentel et al.

1996; Holanda et al. 2002). O mesmo cenário pode ser utilizado para a origem da intrusão Uruana, em que os magmas félsicos são na sua maior parte provenientes de, ou então fortemente contaminado com, crosta siálica mais velha. Este magmatismo é interpretado como o produto de fusão do manto devido à descompressão adiabática logo após o evento metamórfico (Pimentel et al. 1996).

A forma de ocorrência do corpo alongada no sentido EW e sua associação com o lineamento dos Pirineus sugerem que a intrusão do magma se deu pela sua ascensão por meio de zonas de fraqueza, mais provavelmente em locais de transtensão. A idade datada por Pimentel et al (2003) em zircões com o método U-Pb (SHRIMP e convencional) foi de 618±4, idade que representa o desenvolvimento das falhas EW, sendo contemporânea ou ligeiramente mais jovem que o pico de metamorfismo Brasiliano na porção central da Faixa Brasília (Pimentel et al. 1996).

3. Metodologia

As amostras dos enclaves dos sienitos de Uruana foram preparadas seguindo o fluxograma tradicional de trabalho do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília para a concentração de minerais pesados. Para a preparação foi feito os seguintes processos:

1. Cominuição de amostra, utilizando de britagem e moagem da amostra.
2. Bateamento, usando o parâmetro de variação de densidade.
3. Separação magnética, utilizando o separador magnético *Frantz* .
4. Analise do concentrado de material pesado não magnético em uma lupa de aumento, com o objetivo de separar uma população considerável de zircões e titanitas.
5. Preparação de uma pastilha (*mount*) de titanitas para analise no MEV (microscópio eletrônico de varredura) e LA-ICP-MS.
6. Imageamento com o auxilio do MEV (microscopia eletrônica de varredura) .
7. Datação em espectrômetro de massa LA-ICP-MS.

4. Resultado e discussões

Utilzando o MEV (microscopia eletrônica de varredura) foi feito o imageamento das titanitas (Figura 1a e 1b). Os cristais de titanitas se encontraram de forma irregular sem nenhum padrão de crescimento ordenado.

Para concluir a idade de cristalização das titanitas foi feito o Diagrama Tera-Wasserburg com idade de cristalização representada pela intercepta inferior (Figura 2) que apontou uma idade de 561±31Ma.

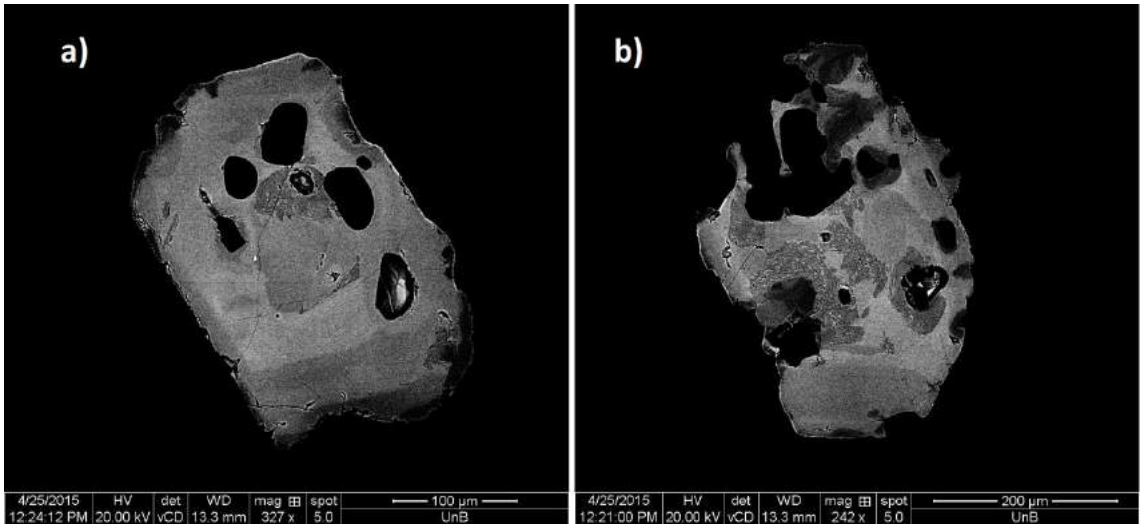


Figura 1: Imagens geradas pelo MEV de titanitas.

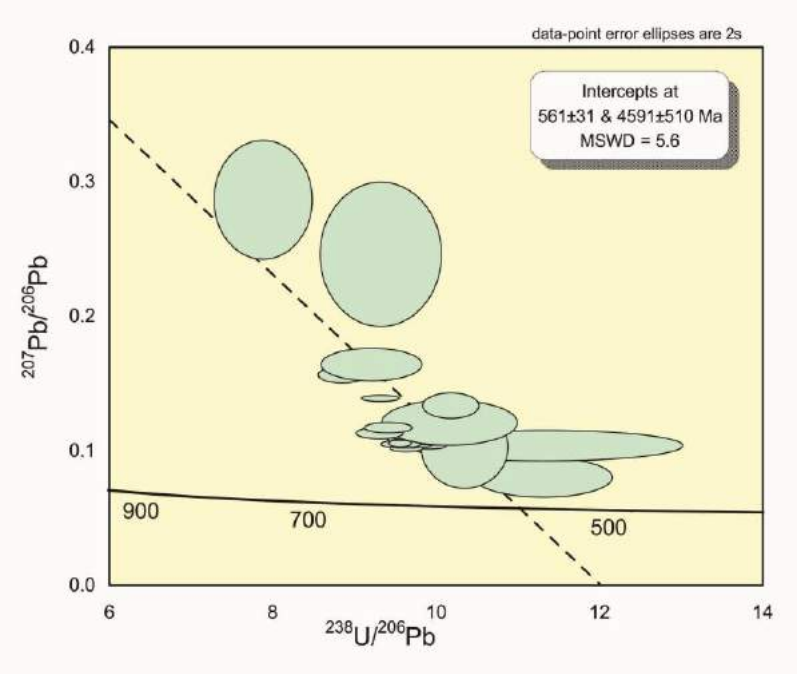


Figura 2: Diagrama Tera-Wasserburg indicando idade das titanitas

5. Discussão e Conclusões

Por analogia com o que ocorre no Arco Magmático de Goiás, Pimentel *et al.* (2003) sugerem que o magma que deu origem ao Sienito Uruana seja resultado da mistura de um componente máfico derivado do manto e do fruto da anatexia crustal gerada pela seu gradiente geotérmico.

Ainda de acordo com Pimentel et al. (2003), a idade de cristalização do sienito Uruana é de 618 $\pm$ 4 Ma, idade obtida pelo método U-Pb convencional. Tal intrusão é

contemporânea, ou talvez, um pouco mais jovem do que o pico do desenvolvimento regional de metamorfismo do evento orogênico Brasiliano na porção sul da Faixa Brasília.

As datações das titanitas metamórficas dos enclaves da intrusão quartzo sienítica de Uruana demonstram que entre 550 e 580 Ma ocorreu um novo evento metamórfico que proporcionou a cristalização e zonação desses cristais.

6. Referências Bibliográficas

Araújo-Filho J. O. 2000. The Pireneus Syntaxis: an example of the intersection of two Brasiliano fold-thrust belts in central Brazil and its implications for the tectonic evolution of western Gondwana. Rev. Bras. Geocienc. 30:144-148.

Strieder A. J. and Suita M. T. F. 1999. Neoproterozoic geotectonic evolution of Tocantins Structural Province, central Brazil. J Geodynamics 28: 267-289.

Pimentel M. M., Fuck R. A. and Alvarenga C. J. S. 1996. Post-Brasiliano (Pan-African) high-K granitic magmatism in central Brazil: late precambrian/early Paleozoic extension. Precam. Res. 80: 217-238.

Hollanda M. H. B. M. , Pimentel M. M. , Armstrong R.A. , Gioia S. M. C. L. and Nilson A. A. 2002. Late Brasiliano mafic magmatism and crustal re-melting in the Brasília Belt: constraints from SHRIMP U-Pb and Sm-Nd data for late orogenic intrusions. Submitted to Prec. Research.

Pimentel M.M., et al. SHRIMP and conventional U-Pb age, Sm-Nd isotopic characteristics and tectonic significance of the K-rich Itapuranga suite in Goiás, Central Brazil. An. Acad. Bras. Cienc., (2003) 97:108.

DATAÇÃO TRAÇOS DE FISSÃO DE OBSIDIANAS PARA FINS DE ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS

Francielle da Silva NIEWINSKI[1, 2] & Maria Lidia Medeiros VIGNOL LELARGE[1,3]

[1]Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Porto Alegre, RS – Instituto de Geociências CEP 91501-970. [2]franiewinski@gmail.com, [3]lidia.vignol@ufrgs.br

Resumo: A obsidiana constitui um artefato pré-histórico natural que pode ser datado a partir do método de traços de fissão. A aplicação do método, para pesquisas arqueológicas, gerou a necessidade de desenvolver o protocolo analítico para estudos de obsidianas. Neste trabalho utilizou-se uma amostra padrão já datada por traços de fissão, K-Ar e Ar/Ar, além da identificação química da obsidiana. Empregou-se a técnica da subtração e das medições dos diâmetros dos traços. A datação da amostra determinou uma idade de 2,58 ± 0,42 Ma, valor compatível com resultados anteriores compreendidos entre 2,4 a 2,8 Ma.

Palavras-chave: Traços de Fissão, Obsidiana, Técnica da Subtração, Amostra Padrão Internacional.

Abstract: Obsidian is a prehistoric natural artifact that can be dated by fission track method. The application of the method to archaeological research, generated the need to develop the analytical protocol for obsidians studies. In this work we used a standard obsidian sample which had already been dated by fission track method, K-Ar and Ar/Ar, besides being chemically identified. The subtraction method and track diameter measurement technique were applied. The dating of the sample yielded an age of 2.58 ± 0.42 My, which is compatible with previously obtained results ranging from 2.4 to 2.8 My.

Keywords: Fission Track, Obsidian, Subtraction Techniques, International Standard sample.

1. INTRODUÇÃO

A identificação da origem e idade dos artefatos de obsidianas fornece uma oportunidade peculiar de traçar rotas de comércio e interações culturais entre sociedades antigas. A utilização da técnica de traços de fissão, para datação dos vidros vulcânicos, pode, em alguns casos, constituir o único método de datação para estudos dos artefatos arqueológicos (Bigazzi ET al. (1988,1993); Storzer & Poupeau, 1973). A atual pesquisa tem como objetivo desenvolver o protocolo analítico de datação por traços de fissão em vidros vulcânicos. A amostra usada para a aplicação do método é o padrão internacional JAS localizada no noroeste da Geórgia de idade e composição química conhecidas (Riou, L.. Auteur, 1994). Esta amostra é uma obsidiana natural amplamente estudada e caracterizada

em diversos laboratórios. Estes estudos permitiram traçar correlações entre a amostra geológica e amostras de artefatos arqueológicos feitos em obsidiana através da comparação das composições químicas das mesmas.

2. METODOLOGIA

2.1. O protocolo Analítico

As amostras foram datadas pela técnica da subtração, que consiste em separar dois fragmentos da obsidiana, um dos quais foi irradiado em Reator Nuclear FRMII, Munique (Alemanha). A amostra foi montada com ambos os fragmentos em resina epóxi, posteriormente lixada nas granulometrias 800, 1200 e 4000, respectivamente. O polimento final foi efetuado com pasta diamantada. O polimento deve ser muito cuidadoso, pois assim é possível obter uma visibilidade máxima dos traços. Em seguida os fragmentos, tanto o irradiado quanto o fóssil, foram atacados quimicamente com o Ácido Fluorídrico de concentração de 48% a uma temperatura de 24ºC por um minuto.

2.2. Cálculo da Idade com correção pelo Método Platô

Contam-se os traços das obsidianas em ambos os fragmentos, aplicando a técnica da subtração. A seguir a idade é calculada a partir da medida de densidade dos traços fosseis e dos induzidos, conhecendo-se a dose de nêutrons térmicos. Ainda são determinadas as dimensões dos diâmetros dos traços fósseis e induzidos. Caso a razão dos diâmetros dos traços fósseis e induzidos seja igual à unidade, não há necessidade de fazer a correção pelo método das idades Platô. O Método Platô (Bigazzi, G ET al. (1988,1993); Storzer & Poupeau, 1973), baseia-se na propriedade de apagamento progressivo dos traços com a temperatura. Após o tratamento térmico apropriado, os traços de fissão de uma obsidiana têm suas dimensões diminuídas e, por consequência, suas densidades se reduzem.

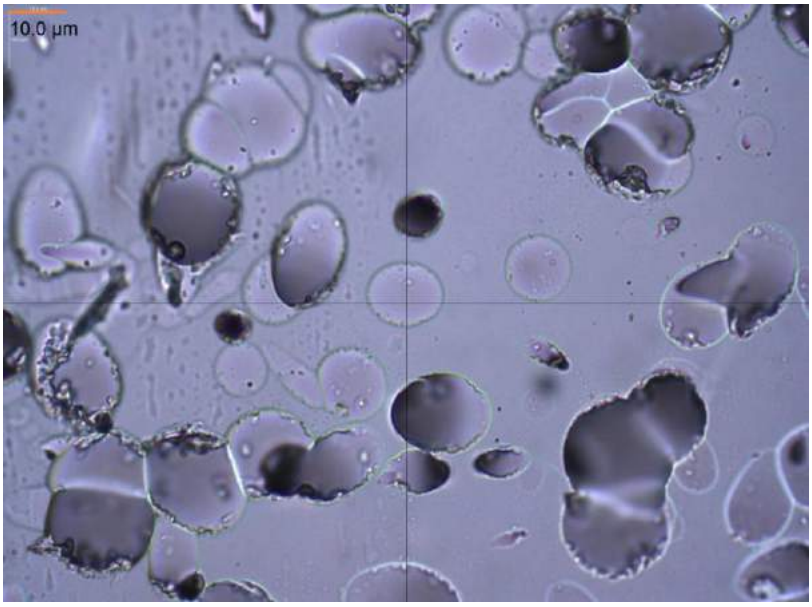


Figura 1: Traços de Fissão na Obsidiana. Objetiva 50x; Luz transmitida.

3. RESULTADOS

A amostra JAS corresponde à região Noroeste da Geórgia, especificamente em Chikiani. As idades K-Ar são entre 2,41±0,05 Ma a 2,83±0,06 Ma e as idades Ar/Ar entre 2,73 ± 0,05 Ma e 2,84 ± 0,04 Ma, respectivamente, ambas determinadas por Le Bourdonnec ET AL (2012). Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados na tabela 1. A verificação da razão dos diâmetros dos traços fósseis e induzidos mostrou um valor de 1,01. Este valor indica que não há necessidade de efetuar o recozimento da amostra de forma a corrigir um eventual apagamento parcial dos traços, e por consequência corrigir a idade obtida. A idade aqui determinada foi de 2,58± 0,42 Ma.

Tabela 1 - Resultados obtidos a partir do Método de Traços de Fissão

Amostra	Local	Ns	Ni	Recozimento	Ds/Di	t (Ma) ± 1σ
JAS	Geórgia	42	530 ou 488	Nenhum	1,01	2,58 ±0,42

Ns, Ni = Nº de traços fósseis e induzidos. Ds, Di = diâmetro dos traços fósseis e induzidos.

4. CONCLUSÃO

O desenvolvimento do protocolo analítico aqui proposto foi realizado com êxito e os resultados obtidos, no que se refere à qualidade das amostras, apresentaram-se bastante satisfatórios com traços claros e mensuráveis (ver figura 1). Os resultados traços de fissão

se mostraram compatíveis com as datações K-Ar, Ar/Ar e traços de fissão de outros laboratórios. A idade da amostra JAS aqui determinada foi de 2,58 ± 0,42 Ma e está dentro do intervalo de idades determinadas para a região de estudo. Segundo Le Bourdonnec, F.-X, ET al. (2012), as idades determinadas em obsidianas na Geórgia parecem ter registrado várias fases eruptivas compreendidas entre 2,4 e 2.8 Ma. A fase seguinte desta pesquisa consistirá em comparar a idade Traços de Fissão obtida na obsidiana geológica com aquela do artefato arqueológico. Conclui-se que o método dos traços de fissão pode ser uma ferramenta eficaz para obtenção de idades de materiais arqueológicos. Este método vem sendo divulgado em vários estudos na área da ciência, dispondo de certa facilidade instrumental, baixos custos e alta qualidade. Quando acoplado a outras técnicas analíticas tais como ICP-MS (*inductivity couple plasma-Mass sprectrometry*) e PIXE para a determinação composicional dos vidros vulcânicos, torna-se por vezes uma das únicas ferramentas quantitativas de materiais arqueológicos. No Brasil poucos são os laboratórios que fazem estudos e determinações de materiais arqueológicos, e tem-se como objetivo desenvolver essa nova linha de pesquisa no futuro.

REFERÊNCIAS

Bigazzi, G, G., Yegingil, Z, Ercan, T., Oddone, M., Özdogan, M. **Application of fission track dating to archaeometry: Provenance studies of prehistoric obsidian artifacts. Pg. 55,588-595, 1993.**

Bigazzi, G; J.C. Hadler Neto, P. Norelli, A.M. Osorio Araya. **Dating of glass: The importance of correctly identifying fission tracks**. Nucl. Tracks Radiat. Meas., Vol. 15,Nos. 1--4, pp 711-714, 1988

D. Storzer and G. Poupeau, **Ages-Plateaux de verres et de minéraux par la méthode des traces de fission**. Acad. Sci. Paris, pp.137-139, 1973.

Le Bourdonnec, F.-X., et al.- **Multiple origins of Bondi Cave and Ortvale Klde (NW Georgia) obsidians and human mobility in Transcaucasia during the Middle and Upper Palaeolithic**, Journal of Archaeological Science, 2012.

K. James, S.A. Durrani. **Fission Track Closure Temperatures.** Nuclear Tracks, Vol. 12, Nos I-6, pp. 921-925, 1986.

Riou, L.. Auteur - **Caractérisation par traces de fission de l'uranium d'artefacts en obsidienne de Turquie.** Junho de 1994.

R. Badaliana, G. Bigazzi, M.-C. Cauvinc, C. Chataignerc, R. Jrbashyand, S.G. Karapetyand, M. Oddonee, J. -L. Poidevin. **An international research Project on Armenian archaeological sites: Fission-track dating of obsidians**. Radiation Measurements 34 (2001) 373–378.

Unraveling the tectonic evolution of a Neoproterozoic-Cambrian active margin in the Ribeira Orogen (Se Brazil): U-Pb and Lu-Hf provenance data.

Gabriel Lamounier de F. Fernandes (DRM-RJ), Renata Schmitt(UFRJ), Miguel S. Basei(USP), Everton M. Bongiolo(UFRJ), Júlio Mendes(UFRJ)

The Neoproterozoic-Ordovician Central Ribeira Orogen, in SE Brazil, presents two contrasting tectonic domains in its southern portion: (a) The Arc Domain constituted of Neoproterozoic to Paleozoic magmatic rocks and low P-high T metamorphic para (São Fidelis Group)- and ortho-derived units (in Oriental Terrane); and (b) The Basement Domain, constituted of a Paleoproterozoic and Neoproterozoic medium P-high T metamorphic para (Palmital-Búzios Succession)- and ortho-derived units (in Cabo Frio Tectonic Domain). Our work focuses on paraderived rocks sequences from both domains. The provenance analysis using U-Pb and Lu-Hf in zircon grains is presented here as an effective tool to unravel the paleogeography and nature of the pre-collisional sedimentary basins. We performed 505 analyses (U-Pb) on detrital zircon grains and some metamorphic overgrowths from six paragneiss samples. Besides, 141 analyses (Lu-Hf) in six samples only on the detrital zircon grains domains. All samples present a main peak from Neoproterozoic sources (750-570 Ma) and the other minor peak in the Stenian/Tonian periods (1200-850Ma), this indicate an orogenic contribution for this basin. Scarce register from the Mesoproterozoic and two peaks in the Archean/Paleoproterozoic (2.6 and 1.9 Ga) are recognized as a contribution from an ancient continent. The Lu-Hf data reveals a juvenile source for the detrital zircon grains from Buzios Succession while Palmital and São Fidelis Group units show a main crustal signature for their detrital zircon population. Based on the U-Pb and Lu-Hf data presented here, plus petrological data, geological correlations, and compilation of data from literature, we propose a tectonic model for the origin of para-derived rocks from the eastern part of the Ribeira Orogen. Starting with an extensional environment of ca. 600 Ma in a back-arc basin (Buzios succession deposition) and continuing as an active margin between 570 and 550 Ma in the fore-arc and prism basin (São Fidelis Group and Palmital succession).

NI ISOTOPES IN AN ULTRAMAFIC ENVIRONMENT (BARRO ALTO, BRAZIL).
DECIPHERING WEATHERING PROCESSES

RATIE G.[1,2],GARNIER J.[2], VIEIRA L.C. [2], GUIMARAES E. [2], JOUVIN D.[1], QUANTIN C.,[1]

[1] *UMR 8148 GEOPS, Univ. Paris Sud - CNRS, Orsay, France*
[2] *UnB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, Brasilia-DF, Brazil*

Abstract:
Although Ni isotopes have been shown to be significantly fractionated in terrestrial samples, their use in continental environmental studies has not yet been well evaluated. The present study focuses on an ultramafic (UM) massif (Barro Alto, Goias, Brazil) because such areas are naturally rich in Ni. We present developed lateritic weathering profile. The goal of the study is to evaluate the potential of using Ni isotopes in environmental continental studies by combining its isotopic signature with mineralogy, in order to better understand the geochemical cycling of Ni in UM settings during weathering. As such, Ni isotope values ($\delta^{60}Ni$) were measured in samples from the Barro Alto UM complex in the main stages of the lateritic weathering profile of UM rocks, including bedrock, ores (saprolitic and lateritic samples) and soil. The mineralogical composition of the samples, with a focus on the different Ni-bearing minerals, was also determined to decipher the potential links between isotopic fractionation and weathering dynamics. Isotopic signatures from the natural Ni geochemical cycle include: bedrock samples ($\delta^{60}Ni$ = 0.28 ± 0.08‰), ore samples (saprolitic and lateritic, $\delta^{60}Ni$ from -0.60 to 0.30‰) and soil samples ($\delta^{60}Ni$ from -0.19 (surface) to -0.02‰ (deeper horizon)). An overall trend of heavier isotope depletion was observed in the solid phase during weathering ($\Delta^{60}Ni_{Soil\text{-}Bedrock}$ = -0.47‰). The mineralogical results were consistent with the literature and showed that the mineralogy of the lateritic part and soil was dominated by Fe-oxides, whereas clay minerals were the primary Ni phase scavengers in the saprolitic part of the profile. Thus, the formation of Ni-bearing clay minerals and Fe-oxides appeared to lead to depletion in heavier isotopes, which indicates preferential export of heavy isotopes in the dissolved phase. This result is consistent with isotopic signatures measured in the exchangeable pool of the solid phase ($\Delta^{60}Ni_{exch\text{-}total}$ up to 0.47‰), and Ni isotopes appear to be a promising tracer to better understand the biogeochemical Ni cycling on the Earth's surface.

Keywords: Nickel, isotope, weathering, mineralogy, soil.

Introduction

The weathering of ultramafic (UM) rocks under tropical conditions leads to unusual and exceptionally high Ni concentrations in weathering profiles and makes them economically valuable resources (Butt and Cluzel, 2013). In Niquelândia and Barro Alto ultramafic complexes, rocks have been submitted to an intense lateritic weathering and lateritic profiles are naturally rich in Ni (5446 to 51748 mg/kg). The Ni deposits are exploited as open pits by Anglo American (Niquelândia and Barro Alto) and FeNi is produced in two smelter-refinery plants.

Nickel is an important metal in modern infrastructure and technology, with major uses in the production of stainless steel, alloys and other application (electroplating or rechargeable batteries). It is therefore of major economic importance and the world increase demand of metals induces intense mining that may lead to anthropogenic forcing on the environment. Currently, about 1/3 of the primary Ni is produced by smelting of lateritic ores (i.e. limonite and garnierite hydrous Mg-Ni phyllosilicates), which represent 60-70% of the terrestrial reserves, and is used at 90% for ferronickel (FeNi) and 10% for sulfide matte.

Metal isotopes have been shown to constitute an efficient tool to trace natural processes and anthropogenic contamination in the environment (*e.g.* Cloquet et al., 2006; Weiss et al., 2008). Source tracing is based on the mixing of reservoirs having different isotope signatures, while process tracing is based on the concept that an element has been affected by a transformation process, causing a shift in the isotope signature (Wiederhold et al., 2015). Zinc, Cu and Cd isotope fractionation have been observed during smelting and refining (Sivry et al., 2008; Shiel et al., 2010). For instance, Sivry et al. (2008) have shown that the Zn isotopes in industrial tailings are highly fractionated relatively to Zn ore, due to metallurgical processes, allowing tracing the anthropogenic sources of Zn in the Lot watershed (SW France).

Nickel can be significantly fractionated in terrestrial/geological samples (Gall et al. , 2013; Gueguen et al., 2013,Hofmann et al., 2013; Cameron & Vance, 2014; Porter et al., 2014, Ratié et al., 2015, Estrade et al., 2015). On the one hand the isotopically lightest lithologies are magmatic sulfides (-0.20 to -1.03 ‰), whereas the heaviest are represented by organic-rich marine sediments (0.20 to 2.50 ‰) and hydrogenous Fe-Mn crust (0.90 to 2.50 ‰). On the second hand, the weathering of ultramafic geological units leads to an enrichment in Ni heavy isotopes in the dissolved phase, which is broadly consistent with the heavier Ni isotope composition of dissolved Ni in river water (+0.29 to +1.34‰) and seawater (average 1.44 ± 0.15‰) and therefore to the oceanic ferromanganese crusts and sediments (up to 2.50 ‰).

The present study aims to confirm the potential of natural Ni isotopes as a promising tracer for environmental studies from the bedrock to the soils and can help determine the geochemical Ni cycling on the Earth, in this case by focusing on the Barro Alto ultramafic complex (Goiás, Brazil).

Material and methods

Samples from deep lateric profiles, soils, and plants have been collected. All of the samples selected for this study corresponded to the different weathering stages encountered in the Barro Alto massif. The samples were homogenized and finely ground before acid digestion with mixture of concentrated HF, $HClO_4$ and HNO_3-HCl at 180°C and then evaporated to dryness. The samples were then taken up with 6 M HCl for chromatography separation of Ni. For concentration measurements, aliquots of the samples were evaporated to dryness and taken up with 0.5 M HNO_3. The Ni chemical purification of samples is based on a two-step chromatography separation. A first set of ion-exchange chromatography columns is filled with 2 mL (wet volume) of anionic resin AG1-X8 in its chloride form (BioRad 100-200 mesh). This resin retains Fe, Zn and a high amount of Co and Cu (Moynier et al., 2007) while Ni remains in solution. Before the second chromatography column, a Ni double spike is added to the samples with a spike/natural ratio of 1 (Gueguen et al., 2013). The second set of ion-exchange chromatography columns use a specific Ni-resin (0.5 mL, wet volume) composed of polymethacrylate containing a dimethylglyoxime (DMG) molecule that retains Ni onto the resin as an insoluble Ni-DMG complex at pH 8-9. The eluted Ni solution is evaporated and taken up in HNO_3 2%. The full procedure of Ni chemical separation is described in Ratié et al. (2015).

Measurements of Al, Fe, Mg, Ni, Ca, K, Mn and Na concentrations were performed by AAS (Varian, AA240FS, Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, GEOPS-Université Paris Sud). Nickel isotope ratios were measured with a Neptune (Thermo-Electron) MC-ICP-MS at the Pôle Spectrométrie Océan (PSO), at IFREMER (Centre de Brest, France). The ratios of δ^{60}Ni and δ^{62}Ni were expressed in per mil and normalized to the average value of the bracketing standard SRM-986.

The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD) and supplemented by microanalysis based on electronic microscopies.

Results and discussion

The bedrock sample exhibit large Mg concentrations (approximately 150 g/kg), low Fe (approximately 50g/kg), extremely low Ca and Al concentrations (> 5g/kg) and a Ni concentration from 2241 to 2812 mg/kg. The mineralogical assemblage consists of chlorite, serpentine, amphibole and traces of quartz and olivine. Compared to the bedrock, the soil samples are dominated by Fe (250 g/kg). The Mg and Al contents range from 53 to 76 g/kg and 27 to 38 g/kg, respectively, whereas the Ca concentrations are dramatically low (7-11 g/kg). The Ni content ranges from 12.675 to 19.363 mg/kg. X-ray diffraction of the soil samples confirmed that a strong contrast exists between the soil samples and bedrock samples, because soils are dominated by iron oxides (hematite and goethite) and quartz,

and chlorite and amphibole are also present in the upper horizon, which is most likely a result of an eolian or colluvial contamination. . The results are consistent with the literature and show that clay minerals are the primary Ni scavenging phases in the saprolitic part of the profile, with Ni content up to 5% in the Ni richer horizon. The mineralogy of the lateritic part and soil is dominated by Fe oxides, which are considered as the ultimate nickel scavengers (Dublet et al., 2012).

The δ^{60}Ni values have been measured in each unit of the weathering profile, namely in the soil, ores and bedrock (fig. 1). The weathering processes, such as formation of Ni-bearing clay minerals and Fe-oxides, appeared to lead to depletion in heavier isotopes, which indicates an export of heavier isotopes in the dissolved phase (Ratié et al., 2015). The cationic exchange capacity measured on the soil and ore samples shows that the exchangeable part contains a Ni heavy pool ($\Delta^{60}Ni_{exch\text{-}tot}$= 0.29‰). This result is consistent with the results found by Cameron & Vance (2014), who found a heavy composition of riverine dissolved Ni. The role of the vegetation in the Ni biogeochemical cycling will be discussed.

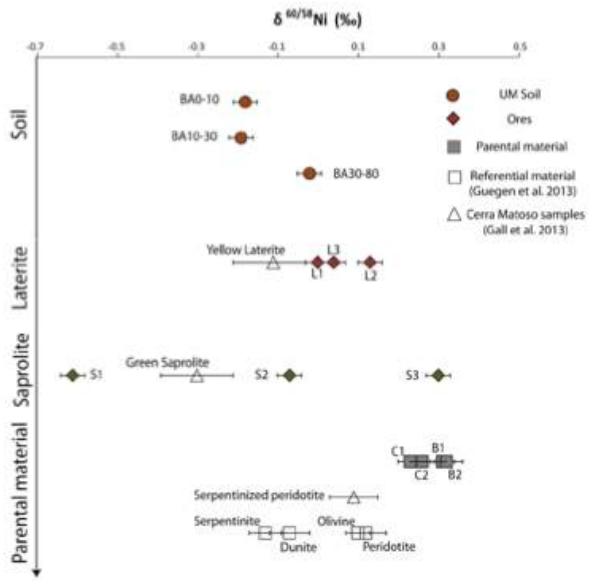


Figure 1: Ni isotope composition in ‰ for the samples from this study (closed symbols) and the literature (open symbols: Gueguen et al., 201; Gall et al., 2013) (adapted from Ratié et al., 2015).

Conclusion

The data show that during weathering, the solid phase is depleted of heavy Ni isotopes, probably partially due to fractionation during nickel sorption on Fe oxides. However, fractionation during Ni sorption on clay minerals and organic matter complexation needs also to be investigated. Overall the Ni isotope fractionation between the bedrock and upper soil horizon is up to -0.47‰. An additional enrichment of light Ni isotopes in the topsoil cannot be excluded due to the surface biogeochemical cycling of Ni. The heavy isotopic composition of the exchangeable fraction (soils and ores) has shown that the heaviest Ni isotope pool is most likely lixiviated during pedogenesis. These results are consistent with the heavy isotopic compositions of river and ocean waters. Finally, the fractionation of Ni isotopes appears to be a promising tracer for environmental studies and can help determine the biogeochemical Ni cycling on the Earth's surface.

References

Butt, C. R. M., & Cluzel, D. (2013). Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. Elements, 9(2), 123–128.

Cameron, V., & Vance, D. (2014). Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. Geochimica et Cosmochimica Acta, 128(0), 195–211.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., & Perdrix, E. (2006). Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. Environmental Science & Technology, 40(8), 2525–2530.

Estrade, N., Cloquet, C., Echevarria, G., Sterckeman, T., Deng, T., Tang, Y., & Morel, J.-L. (2015). Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). Earth and Planetary Science Letters, 423(0), 24–35.

Gall, L., Williams, H. M., Siebert, C., Halliday, A. N., Herrington, R. J., & Hein, J. R. (2013). Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic. Earth and Planetary Science Letters, 375, 148–155.

Gleeson, S. A., Herrington, R. J., Durango, J., Velasquez, C. A., & Koll, G. (2004). The mineralogy and geochemistry of the Cerro Matoso SA Ni laterite deposit, Montelibano, Colombia. Economic Geology, 99(6), 1197–1213.

Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., Bekker, A., & Fouquet, Y. (2013). Nickel Isotope Variations in Terrestrial Silicate Rocks and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research, 37(3), 297–317.

Mattielli, N., Petit, J. C. J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., … Weis, D. (2009). Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. Atmospheric Environment, 43(6), 1265–1272.

Ratié, G., Jouvin, D., Garnier, J., Rouxel, O., Miska, S., Guimarães, E., … Quantin, C. (2015). Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks. Chemical Geology, 402(0), 68–76.

Shiel, A. E., Weis, D., & Orians, K. J. (2010). Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. Science of the Total Environment, 408(11), 2357–2368.

Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J. E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., … Dupré, B. (2008). Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River system. Chemical Geology, 255(3–4), 295–304.

Weiss, D. J., Rehkamper, M., Schoenberg, R., McLaughlin, M., Kirby, J., Campbell, P. G. C., … Gioia, S. (2008). Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. Environmental Science & Technology, 42(3).

Wiederhold, J. G. (2015). Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. Environmental Science & Technology, 49(5), 2606–2624.

Caracterização petrográfica, geoquímica e análises isotópicas U-Pb (SHRIMP) em siltito tufáceo, Formação Salitre, Supergrupo São Francisco, Bahia

Ana SANTANA[1] , Farid CHEMALE JR[1], Claiton Marlon dos Santos SCHERER[2]

1 - Universidade de Brasília (UnB) - ana.santana.geo@gmail.com

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Resumo

A Formação Salitre consiste na sequência carbonática neoproterozoica que recobre o Cráton do São Francisco (CSF) no estado da Bahia. Dados sobre a proveniência dessa formação são escassos, devido sobretudo à sua natureza, essencialmente carbonática. No presente estudo, a partir da caracterização petrográfica e geoquímica de delgados níveis de terrígenos, foi identificada a contribuição de material vulcanogênico. Análises isotópicas de U/Pb, por SHRIMP, indicam a existência de cristais jovens, com idade de 669 +/- 14 Ma (Criogeniano) - provável registro de vulcanismo associado à edificação das faixas móveis neoproterozoicas que circundam o CSF - e, zircões herdados, com população principal no paleoproterozoico e correspondente a área-fonte do embasamento cristalino. Zircões detríticos com idades entre o Estateriano e Toniano também foram relatados e têm como área-fonte as rochas metassedimentares Supergrupo Espinhaço.
Palavras-chave: Proveniência, Formação Salitre, Siltito tufáceo

Abstract

The Salitre Formation consists of neoproterozoic carbonate sequence overlying the São Francisco Craton (SFC) in Bahia. Data on the origin of such training are scarce, mainly due to their nature, essentially carbonate. In this study, from the petrographic characterization and geochemical thin levels of terrigenous, it was identified the contribution of volcanic material. Isotopic analysis of U-Pb, SHRIMP, indicate the existence of young grain, aged 669 +/- 14 Ma (Cryogenian) - probable volcanism associated with the building of neoproterozoic mobile belts surrounding the SFC - and inherited zircons with the main population in the Paleoproterozoic and corresponding to the source area of the crystalline basement. Detrital zircons with ages between Statherian and Tonian have also been reported and have the source area the metasedimentary rocks of the Espinhaço Supergroup.
Key-words: Provenance, Salitre Formation, Tuffaceous siltstone

1. Introdução

O presente estudo realiza caracterização petrográfica, geoquímica e análises isotópicas de U-Pb por SHRIMP em delgados níveis de terrígenos presentes na base da espessa sequência carbonática da Formação Salitre, Supergrupo São Francisco (SSF), Bahia. Estudos sobre a proveniência dessa formação são escassos, sobretudo devido à ausência de níveis que permitam o emprego de técnicas geocronológicas precisas. Como resultado, destaca-se a primeira referência sobre a existência de contribuição de material vulcanogênico durante a deposição da referida unidade.

2. Contexto geológico

A Formação Salitre (Branner 1911), SSF, corresponde à sequência carbonática neoproterozoica do Cráton do São Francisco (CSF) exposta na região central da Bahia, sobretudo na região da Chapada Diamantina. Tem espessura estimada em 500 m e está em contato discordante erosivo e angular com as rochas que sobrepõe: granitóides do tipo tonalito-trondjemito-granodiorito e sequências *greenstone belts* e similares - que correspondem ao embasamento cristalino -, metassedimentares do Supergrupo Espinhaço e da Formação Bebedouro (SSF). A Formação Salitre é recoberta por formações superficiais cenozoicas.

3. Materiais e métodos

O estudo consistiu em descrição faciológica, petrografia, análises por difratometria de raio X (DRX), análises geoquímica de rocha total e análises isotópicas de U-Pb. As análises DRX foram executadas no laboratório de DRX do Instituto de Geociências da UFRGS no difratômetro Siemens D5000. A preparação das amostras constou de moagem prévia e prensa em lâmina apropriada. Os *softwares* DECOMPXR® e NEWMOD® (Reynolds, 1985) foram utilizados para promover uma caracterização mais aperfeiçoada dos componentes de argilominerais presentes nas amostras.

As análises geoquímicas foram realizadas no ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Canadá. A rocha foi pulverizada e submetida ao preparo prévio às análises. Para obtenção de óxidos maiores e menores, cerca de 0,2 g de amostra foi fundida por metaborato de lítio e digerida com HNO3. Para elementos traços e terras raras, a amostra é submetida à fusão por metaborato/tetraborato de lítio e digestão com água régia (apenas metais-base). As determinações quantitativas foram feitas com ICP-ES (*Inductively Coupled Plasma - Emission Spectroscopy*), para os óxidos maiores e menores, e ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Sspectroscopy*), para elementos traços e terras raras. Os dados foram tabulados e gráficos foram confeccionados utilizando-se o aplicativo EXCELL e o *software* GeoChemical Data Tool KIT (GCDKit).

Para as análises isotópicas de U-Pb, a preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Geocronologia da UnB. As análises foram executadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGEO) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP). Os concentrados de zircão foram extraídos de 5 kg de amostra de rocha, a partir dos procedimentos consecutivos: (1) britagem até uma granulação de 500 µm ; (2) separação de minerais pesados por bateia; (3) separação por líquidos densos; (4) separação a partir de processamento em um separador isodinâmico Franz®; (5) separação manual em lupa binocular e (6) imageamento por catodo-luminescência (CL). Após, as

análises isotópicas de U/Pb foram realizadas em zircões detríticos e magmáticos, no total de 130 grãos, de acordo com o método *Sensitive High Resolution Íon Microprobe* (SHRIMP), que apresenta precisão e confiabilidade nos resultados de análises espectrométricas de isótopos radiogênicos de U e Pb. Os dados foram reduzidos e analisados em planilhas específicas. Diagramas de concórdia e histogramas foram gerados e interpretados com o uso do *software* ISOPLOT 3 (Ludwig 2003). Para o cálculo geral da concórdia, histogramas de frequência e probabilidade, somente as análises que estavam dentro de 100 ± 10% de concordância foram utilizadas. Todas as idades calculadas estão vinculadas a um nível de confiança de 95%. As elipses no diagrama concórdia são relatados no nível de confiança de 68,3%.

4. Resultados

A rocha analisada trata-se de siltito tufáceo com laminação horizontal. Apresenta-se em pacotes tabulares com espessura de poucos centímetros e com alguns níveis bastante oxidados e sericitizados. Microscopicamente são verificados cristaloclastos de quartzo e de feldspato alcalino imersos em uma matriz muito fina composta por terrígenos e material carbonático. A análise dos difratogramas de DRX indica a presença de esmectita e sanidina, o que corrobora para a existência de material vulcanoclástico.

Como as amostras estão alteradas, a análise geoquímica foi pautada apenas nos dados de elementos traço HFSE (*High Field Strength Elements*) e nas concentrações dos Terras Raras. No diagrama Nb/Y - Zr/TiO_2 (Winchester & Floyd 1977), a amostra plota no campo dos traqui-andesitos. Os espectros de ETR analisados (Boynton, 1984 e Wood *et al*., 1979) são compatíveis com rochas traqui-andesíticas. O diagrama multielementar mostra anomalias negativas de Nb e Ti, aliadas a fortes anomalias negativas de Sr. Este padrão de espectro é sugestivo de magmatismo originado, pelo menos em parte, de fusão parcial de crosta ígnea continental (razão para as anomalias negativas de Nb).

As análises isotópicas de U-Pb indicam a existência de cristais jovens, magmáticos, com idade de 669 +/- 14 Ma (Criogeniano), que provavelmente deve corresponder ao registro de um evento de vulcanismo associado à edificação das faixas móveis neoproterozoicas que circundam o CSF. No entanto, as análises apontam o predomínio de zircões herdados, com a maior concentração de população no paleoproterozoico, sobretudo com idades de 2100 Ma. O grão mais antigo analisado possui a idade 3254 Ma. No geral, zircões do Arqueano corresponde a 6 %. Esses zircões pertencem as áreas-fonte do embasamento. Cerca de 7% das análises apontam para idades entre o Estateriano e Toniano (1800 a 900 Ma) e correspondem a assinatura da área-fonte de Supergrupo Espinhaço.

5. Conclusões

A caracterização faciológica, petrográfica e geoquímica aponta a existência de delgados níveis de siltito tufáceo intercalados nas rochas essencialmente carbonática da Formação Salitre. Análises isotópicas de U-Pb indicam a existência de cristais jovens, com idade de 669 +/- 14 Ma (Criogeniano) - registro de vulcanismo associado à edificação das faixas móveis neoproterozoicas que circundam o CSF ? - e zircões herdados, com a principal população concentrada no paleoproterozoico e correspondente a áreas-fonte do embasamento cristalino. Zircões detríticos com idades entre o Estateriano e Toniano também foram relatados e correspondem a áreas-fonte do Supergrupo Espinhaço.

6. Referências

Boynton, W.V., 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *In*: Henderson, P. (Ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*, Amsterdam, Elsevier, p. 63 - 114.

Branner, J. C., 1911, Aggraded Limestone Plains of the interior of Bahia and Climatic Changes Suggested by them. *Geological Society of America Bulletin*, **22** (2): 187-206.

Ludwing, K.R., 2003. *Isoplot 3.00 - A Geochronological Tollkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center, Special Publication No 4, 70p.

Reynolds, R.C. Jr.,1985, NEWMOD, a computer program for the calculation of basal X-ray diffraction intensities of mixed-layered clays: Hanover, N.H. 03755.

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.

Wood, D. A., Joron, J.-L., Treuil, M., Norry, M., Tarney, J.,1979, Elemental and Sr isotope variations in basic lavas from Iceland and the surrounding ocean floor: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**:319-39.

Metal contamination of roadside soils: origin and mobility

QUANTIN Cécile[1], MONVOISIN Gael[1], DURAND Véronique[1], EVRARD Olivier[2], AYRAULT Sophie[2], BORDIER Louise[2], LORGEOUX Catherine[3], MANSUY-HUAULT Laurence[4]

1 : UMR 8148 GEOPS, Univ. Paris Sud – CNRS, bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France (cecile.quantin@u-psud.fr ; gael.monvoisin@u-psud.fr ; veronique.durand@u-psud.fr)

2 : UMR 8212 LSCE, CEA – CNRS – UVSQ, bât. 12, 91198 Gif-sur-Yvette, France (Olivier.evrard@lsce.ipsl.fr; sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr; louise.bordier@lsce.ipsl.fr)

3 : UMR 7359 GeoRessources, Univ. Lorraine – CNRS, 54506 Vandoeuvre Les Nancy, France (Catherine.lorgeoux@univ-lorraine.fr)

4 : UMR 7360 LIEC, Univ. Lorraine – CNRS, 54506 Vandoeuvre Les Nancy, France (laurence.mansuy-huault@univ-lorraine.fr)

Abstract

Peri-urban soils, which are often used for agriculture, and in particular soils in the vicinity of roads, may have accumulated huge amounts of legacy contaminants (e.g. metals and PAHs) supplied by atmospheric deposition. We have investigated the contamination of roadside environments in an urban watershed (Orge River, France). Total metals concentration and Pb isotopic signatures were measured in order to quantify the contribution of its sources. We applied a 0.43 M HNO3 chemical extraction to assess mobile pools of Pb.

Generally, the influence of traffic on soil contamination decreased with increasing soil depth and distance to the road. Pb concentrations in roadside soils range from 10 to 250 mg/kg, and concentrations decrease strongly with depth and distance to the road. Extractable Pb fraction ranges from 10 to 85%. ^{206}Pb / ^{207}Pb ratio values reveal that the gasoline source contribution is variable in roadside soils. They also show the presence of a "historical" contribution likely originating from coal combustion, and a potential local contribution of agricultural fertilizers. The signature measured in inorganic horizons is close to the local geochemical background.

Keywords Soil contamination, lead isotopes, urban and gasoline lead

1. Introduction

Peri-urban soils, which are often used for agriculture, and in particular soils in the vicinity of roads, may have accumulated huge amounts of legacy contaminants (e.g. metals and PAHs) supplied by atmospheric deposition. Among metals, lead (Pb) is one of the main and oldest anthropogenic pollutants and its isotopic signature proves to be a tool of choice to assess the relative contribution of its different sources / origins. The Pb concentrations and its isotopic signature were studied in soils of the watershed of the Orge, a tributary of the Seine, with a strong contrast land use: forestry and agriculture upstream, downstream highly urbanized (Le Pape et al., 2012), in order to define the origin and persistence of pollution.

2. Material and methods

The Orge River subcatchment is located in the upper part of the Seine River basin, and drains an area of 1,300 km^2 with a population density ranging between 200 inhabitants/km^2 in upper parts to 8,000 inhabitants/km^2 close to the junction with the Seine River (Figure 1).

Nearly 40 soils were sampled throughout the Orge River watershed according to their nature (waterlogged soils, brown soils, luvisols, podzolic soils and podzol) and land use (forest, agriculture, urban). This sampling was completed by the collection of soils along transects from three main highways, to strengthen data on the impact of human activity, particularly road traffic.

The A (or L, for agricultural soils) and C horizons have been sieved at 2 mm and characterized for pH, cationic exchange capacity, and total elements including Pb, Zn, Cu, after acid digestion (see Le Pape et al., 2013 for details). Lead isotope ratios ($^{208}Pb/^{206}Pb$ and $^{206}Pb/^{207}Pb$) were measured in the same solutions as for elemental concentration determinations, after appropriate dilution, using a ICP-QMS (X Series, ThermoElectron, France), following the procedure detailed in Ayrault et al. (2012).

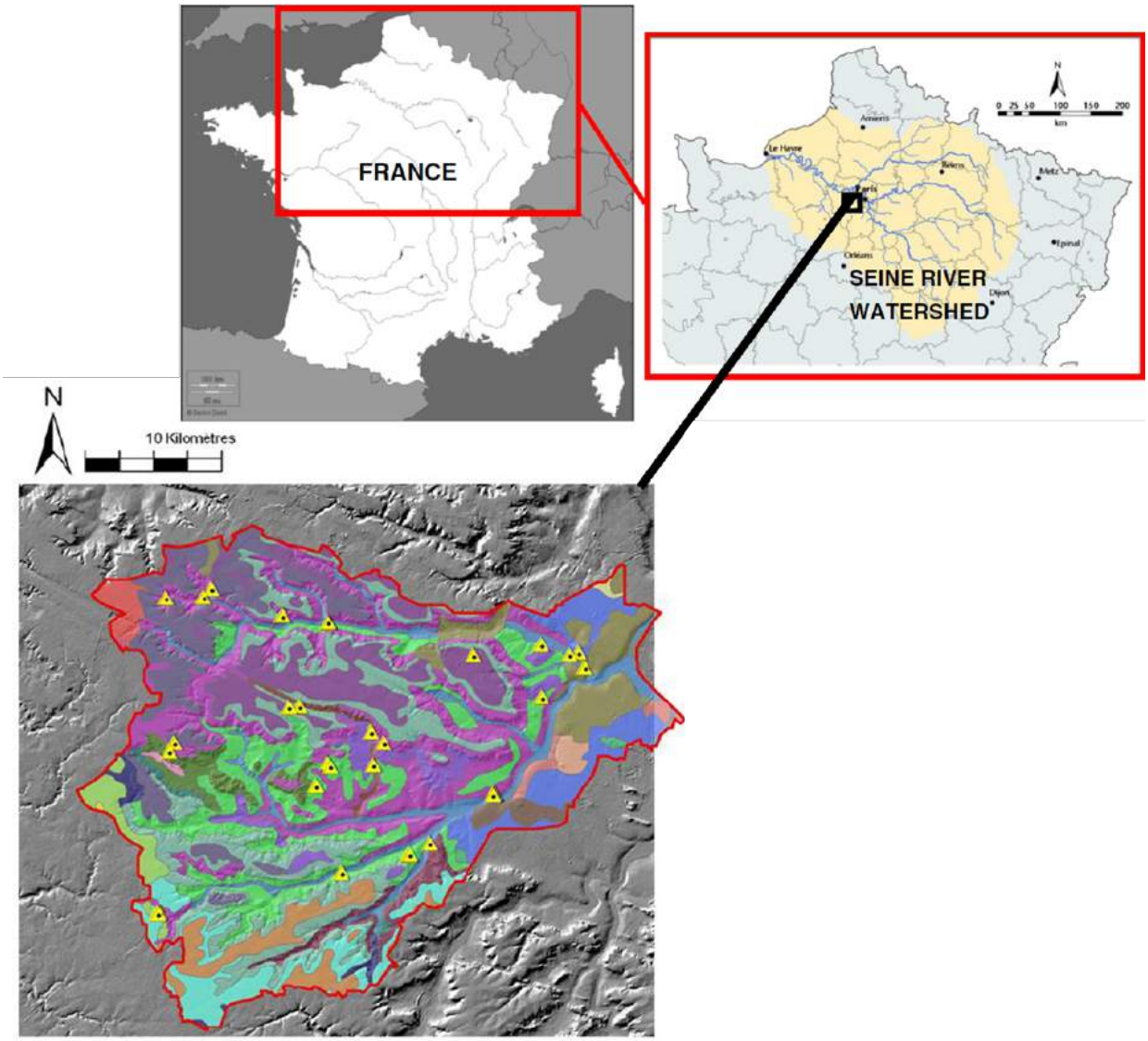


Figure 1. Location of the Orge River catchment, a subcatchment of the Seine River basin (64,700 km^2), and the main sampling sites.

3. Results

Lead is the main metal contaminant of anthropogenic origin, together with Zn and Cu (Figure 2). Chromium and nickel, which are highly correlated to major elements from the rocks, come from the geochemical background as shown by Le Pape et al. (2012) for the suspended particulate matter sampled in the Orge River. The metal concentrations in surface horizons are consistently higher than in depth, and highest in urban and podzolic soils. Nearby roads, concentrations of Pb significantly decrease with depth and distance to the road.

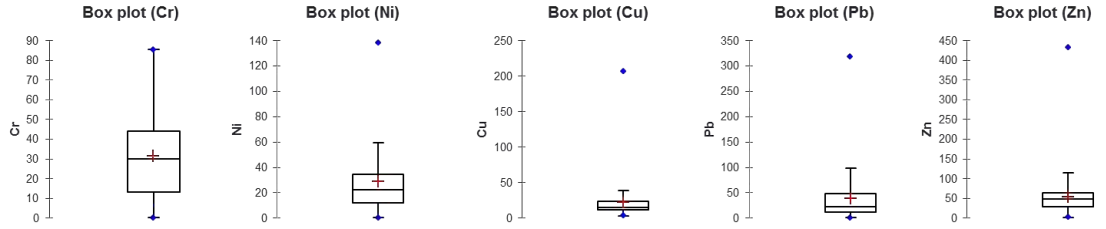


Figure 2. Metal concentration in the soil horizons sampled in the Orge River catchment (n=82)

The ^{206}Pb / ^{207}Pb ratio measured in the different samples clearly indicates that the main source of Pb is a mixture of gasoline and urban Pb in surface horizons, while for deeper ones (C horizons from all the soil profiles), the origin is natural, close to the signature of the regional geochemical background (Elbaz-Poulichet et al., 1986). Topsoils close to the N20 and A10 highways are less marked by gasoline Pb that soils close to the A6 one, and a "historical" contribution probably related to the burning coal, and an agricultural fertilizer contribution outcome is likely.

Acknowledgments

This work was supported by the EC2CO/ECODYN-CNRS/INSU Program (Contribution des sols à la contamination en métaux et HAP des rivières : approche multi-traceurs, 2014-2015) and by PIREN Seine program.

References

Ayrault S, Roy-Barman M, Le Cloarec MF, Priadi C, Bonté P, Göpel C (2012) Lead contamination of the Seine River, France: geochemical implications of a historical perspective. Chemosphere 97:902–910

Elbaz-Poulichet F, Holliger P, Martin JM, Petit D (1986) Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. Sci Total Environ 54:61–76

Le Pape P, Ayrault S, Quantin C (2012) Multivariate analysis of trace metal geochemistry in the water column of the urban Orge River, France. J Hydrol 472–473:99–110

IDADE U-PB EM ZIRCÃO DE GRANITO INTRUSIVO NO COMPLEXO ACOPIARA, REGIÃO DE CRISTAIS, DOMINIO CEARÁ CENTRAL.

Neri, T.F.O..[1]; Hamelak, G.M.S.[1]; Azevedo, L.R.[1]; Mattos, I.C.[1]; Lima, M.N.[2]; Verissimo, C.U.V[1]; Nogueira Neto, J.A.[1]

[1]Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará. neri@ufc.br
Campus do Pici, Blocos 912/913 – Pici. 60455-750 Fortaleza – Ceará, Brasil
[2]Curso de Geologia, Universidade Federal de Goiás, Campus Aparecida de Goiânia, Rua Mucuri s/n, Setor Conde dos Arcos. 74.968-755 Aparecida de Goiânia – Goiás, Brasil

RESUMO

Corpo granitico composto mineralogicamente por duas micas, localizado na região Cristal, no ambito do Dominio Ceará Central e intrudido em litotipos do Complexo Acopiara, forneceu idade de ~526 Ma, indicando importante periodo de geração de magmas de composição granítica, associado a anatexia crustal, durante o Paleozóico.

Palavras-Chave: Idade U-Pb, Zircão, Anatexia.

1 - INTRODUÇÃO

A Província Borborema (PB) é a parte central de um amplo cinturão orogenético, segmento crustal de uma extensa faixa fortemente afetada pela deformação Brasiliana/Pan-Africana que data de 700-540 Ma, e é resultante da colisão e convergência entre os Crátons de São Luis/Oeste da África e São Francisco/Congo Kasai, que constituíram massas continentais consolidadas em tempos Pré-Brasilianos, no final do Neoproterozóico (Brito Neves et al. 2000; Jardim de Sá, 1994; Van Schums *et al.,* 1997).

A PB é formada por grandes áreas de idade Arqueana e Paleoproterozóica, com rochas gnáissicas-migmatíticas, que correspondem ao substrato geológico regional (Jardim de Sá, 1994), constituindo vários blocos que separam extensas faixas de rochas supracrustais com idades que variam desde Paleoproterozóicas a Neoproterozóicas. Intrudidas nestas sequências, nota-se expressivo magmatismo Neoproterozóico, constituindo uma das características da Província. Neste contexto, a região de Cristais, esta posicionada no setor setentrional da PB, mais especificamente no Dominio Ceará Central conforme Arthaud *et al*. (1998) (Figura 1).

2 - ARCABOUÇO GEOLÓGICO

A área em apreço é composta por rochas constituintes das unidades litoestratigráficas Complexo Acopiara e Unidade Canindé do Grupo Ceará. Tais conjuntos são intrudidos por granitos e corpos pegmatíticos Neoproterozóicos/Paleozóicos.

A Unidade Acopiara aflorante na região apresenta predominância de ortognaisses frequentemente migmatizados com geração de diatexitos e mobilizados tardios. O grau de migmatização parece superior aos dos gnaisses que compõem a Unidade Canindé sobreposta. Tais unidades são separadas pela zona de cisalhamento de Senador Pompeu.

Os litotipos da Unidade Canindé exibem por vezes foliação milonítica com dobramentos isoclinais de S_n sobreposto por S_{n+1}, este último plano axial, cuja atitude corresponde a N20°E / 60°SE (S_{n+1}//S_n). Em termos de metamorfismo, ambos os conjuntos atingiram condições de anatexia (> 660 ºC). Associações minerais contendo silimanita são reconhecidas nas paraderivadas, sobretudo da Unidade Canindé. Secionando todo o conjunto, são encontrados granitos e pegmatitos, estes ultimos muitas vezes zonados e portadores de ocorrencias de berilo, turmalina, muscovita e tantalia-columbita.

Os granitos em geral são a duas micas, e não raramente exibem insipiente foliação de fluxo. Ocorrem sob a forma de corpos com centenas de metros, ora com disposição lenticular ora como “folhas” intercptando a foliação das enciaxantes (Figura 2)

Ao microscópio mostra-se com textura inequigranular hipidiomórfica, com leve orientação marcada pela biotita e muscovita. Mineralogicamente formada por quartzo (25%), feldspato (30%), plagioclásio também (20%), biotita (10%), muscovita mais ou menos (7%), granada (3%), zircão (1%), apatita (1%) e opacos (3%).

3 – IDADE U-Pb

Um dos corpos graníticos aflorante na região de cristais, intrudido no Complexo Acopiara foi amostrados para datação U-Pb em zircão via ICPMS-LASER ABLATION, efetuada no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

Os zircões do granito estudado forneceram idade de 526±5.3Ma (Figura 3), paleozoica portanto. Idades similares foram obtidas em outras regiões no âmbito do DCC, por maio de U-Pb em zircões de corpos graníticos pós-colisionais com valores que variam entre 550 e 520 Ma (Fetter, 1999; Matos *et al*., 2005), em plena transição entre Neoproterozóico e Paleozoico.

4 - CONCLUSÕES

O período de transição Neoproterozóico-Paleozóico indica ser de extrema importância para os processos tardios de geração de magmas de composição granítica e de pegmatitos.

Considerando a composição mineralogica e dados geoquímicos existentes sobre os granitos da região, os mesmos podem ser considerados do tipo “S”, gerados, portanto por anatexia da crosta continental.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Projeto PROCAD UFC-UNB/CAPES Nº 21/2009 Novas Fronteiras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARTHAUD, M.H.; VASCONCELOS, A.M.; NOGUEIRA NETO, J.A.; OLIVEIRA, F.V.C.; PARENTE, C.V.; MONIÉ, P.; LIEGEOIS, J.T.; CABY, R.; FETTER, A. Main structural

features of Precambrian domains from Ceará (NE Brazil). In: International conference on Basement Tectonics, 14, 1998, Ouro Preto. Abstracts... Ouro Preto: UFOP, 1998, p. 84-85.

BRITO NEVES, B.B., SANTOS, E.J. & VAN SCHMUS, W.R., (2000). Tectonic History of the Borborema Province, Northeastern Brazil, *Proceedings of the 31st International Congress*, Rio de Janeiro, p. 151-182.

FETTER, A. H. 1999. U/Pb and Sm/Nd Geochronological Constraints on the Crustal Framework and Geologic History of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: Implications for the Assembly of Gondwana. Department of Geology, Kansas University, Lawrence, Tese de Doutoramento, 164p.

Mattos, I.C. 2005. Geologia, petrografia, geoquímica, comportamento físico-mecânico e alterabilidade das rochas ornamentais do stock granítico Serra do Barriga, Sobral/CE. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 230p.

JARDIM DE SÁ, E.F. (1994). A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico da cadeia Brasiliana/Pan-Africana. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Tese de Doutorado, 803 pp.

VAN SCHMUS, W. R.; BRITO NEVES, B. B.; HACKSPACHER, P. C.; FETTER, A. H.; KOZUCH, M.; DANTAS, E. L. AND BABINSKI, M. 1997. The Borborema Province: A Collage of Polycyclic Domains in NE Brasil. 17° Simpósio de Geologia do Nordeste, Sociedade Brasileira de Geologia. p. 115-120.

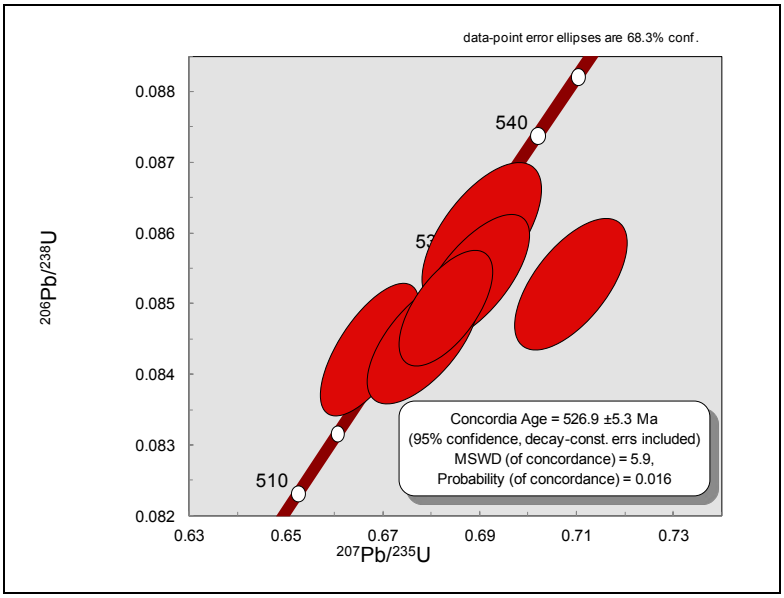
Figura 1 – Principais Domínios Geotectônicos do Ceará. A seta branca indica a área de estudo.



Figura 2 – Granito em atitude horizontal interceptando gnaisse da Unidade Canindé (coordenadas UTM 568497/9500508).



Figura 3 – Diagrama da concórdia U-Pb em zircões no granito (TN12 - DCC) indicando idade de 526.9±5.3Ma



Idade e proveniência sedimentar dos grupos Canastra e Vazante nas regiões de Guarda-Mor e Unaí, Minas Gerais, métodos Sm-Nd e U-Pb

Rodrigo Schwantes MARIMON[1], Elton Luiz DANTAS[1] , Massimo MATTEINI [1]

1) Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Geociências

rsmarimon@hotmail.com; elton@unb.br

1. Resumo

Dados isotópicos Sm-Nd e U-Pb em rochas dos grupos Canastra e Vazante sugerem derivação de fontes predominantemente Meso a Paleoproterozóicas para essas unidades tectônicas da Faixa Brasília. Idades modelo T_{DM} entre 1,76 e 2,85 Ga são coerentes com contínuo suprimento de fontes com longo tempo de residência crustal e/ou mistura entre fontes antigas e mais jovens. Zircões detríticos em torno de 1.0 Ga podem indicar a idade máxima de deposição do Grupo Canastra, bem como sugere uma importante fonte Mesoproterozoica na derivação desses sedimentos. As amostras analisadas estão em diferentes escamas de empurrão, que colocam lado a lado as várias formações do Canastra e Vazante. A tectônica assim pode explicar a mudança da proveniência entre cada uma delas.

Palavras-chave: Proveniência, Grupo Vazante, Grupo Canastra, Isótopos.

2. Introdução

As rochas sedimentares do Faixa Brasília, estão divididas em sete principais unidades estratigráficas: Paranoá, Canastra, Ibiá, Araxá, Vazante, Serra da Mesa e Bambuí (Pimentel et al., 2011). A maioria dessas unidades, exceto o grupo Bambuí e Araxá, são tidos como sedimentos da margem passiva do cráton São Francisco (Dardenne, 1981; Pereira, 1992; Pimentel *et al*., 2011; Rodrigues *et al*., 2010).

O Grupo Canastra e o Grupo Vazante são constituídos por litologias típicas de plataforma continental (Pereira et al., 1994; Dardenne 2000). O primeiro apresenta sedimentos argilosos (filitos e filitos carbonosos) e arenosos (quartzitos), além de ocorrências pontuais de carbonatos, com aumento de granulometria para o topo (Dardenne, 1981; Pereira, 1992). O Grupo Vazante é marcado pela ocorrência de sequências psamo-pelíticas e espessos pacotes carbonáticos, além de ritmitos, conglomerados e diamictitos (Dardenne 2000).

3. Geologia

As áreas de estudo, próximas às cidades de Guarda Mor e Unaí, no estado de Minas Gerais, localizam-se dentro dos limites do Grupo Canastra e do Grupo Vazante, respectivamente.

Freitas-Silva & Dardenne (1994) propuseram a ordenação estratigráfica do grupo Canastra, referente à porção Noroeste de Minas Gerais. Três formações foram identificadas: Serra do Landim, Paracatu e Chapada dos Pilões (Freitas-Silva & Dardenne, 1994; Freitas-Silva, 1991).

A Formação Paracatu apresenta contato tectônico com a Formação Serra do Landim (Pimentel *et al*., 2011) e possui dois membros individualizados: o Morro do Ouro, formado por filitos carbonosos de cor cinza a negro com intercalação de quartzitos, e a Serra da Anta, que apresenta sericita filitos com intercalação de filitos carbonosos e quartzitos finos (Freitas-Silva, 1991).

O topo do Grupo Canastra é constituído pela Formação Chapada dos Pilões, composta, da base para o topo, por metarritmitos arenosos com níveis quartzíticos seguidos por quartzitos com finas laminas de filitos (Freitas-Silva & Dardenne, 1994).

A estratigrafia do grupo Vazante é dividida em sete formações (Dardenne 2000): Santo Antônio do Bonito, Rocinha, Lagamar, Serra do Garrote, Serra do Poço Verde, Morro do Calcário e Lapa. As litologias do grupo incluem: ritmitos, quartzitos, ardósias, filitos, filitos carbonosos, calcários, margas, dolomitos, metapelitos e conglomerados.

A Formação Serra do Garrote é composta por espessos pacotes de ardósias carbonosas, de coloração cinza esverdeada, com pirita e ocasionalmente rítmicas, intercaladas com camadas de quartzitos finos depositados em ambiente marinho abaixo da zona de influência das ondas (Dardenne 1981).

4. Metodologia e Procedimentos Analíticos

Foram coletadas amostras para análises de U-Pb e Sm-Nd no Laboratório de Geocronologia da UnB. As mesmas foram trituradas por britador e bateadas para a concetração de minerais pesados. Em seguida, passaram por um separador magnético Frantz®, sendo os cristais de zircão separados manualmente e colocados em *mounts.*

As análises isotópicos U-Pb foram feitas no LAM-MC-ICP-MS Neptune (Thermo-Finnigan) acoplado ao Nd-YAG (λ=213nm) Laser Ablation System (New Wave Research,USA), seguindo os procedimento introduzidos por Buhn *et al.* (2009). A ablação

dos grãos foi realizada em *spots* 25-40 µm, em modo *raster*, com freqüência de 9-13 Hz e intensidade de 0.19 a 1.02 J/cm^2. As idades finais foram calculadas utilizando o ISOPLOT 3.0. Medidas isotópicas Sm-Nd foram efetuadas em um espectrômetro de massa, multi-coletor, *Finnigan* TRITON em modo estático e seguindo o método descrito por Gioia & Pimentel (2000). A rocha total pulverizada foi misturada com uma solução ^{149}Sm-^{150}Nd e atacada por HF, HNO_3 e HCL. A extração de Sm e Nd foi feita através de técnicas de troca catiônica. Em seguida, as amostras foram introduzidas em filamentos de evaporação de Re. Incertezas para Sm/Nd e razão ^{143}Nd/^{144}Nd são melhores que ±0.5% (2r) e ±0.005% (2r), respectivamente. Valores T_{DM} foram calculados usando o modelo de De Paolo (1981).

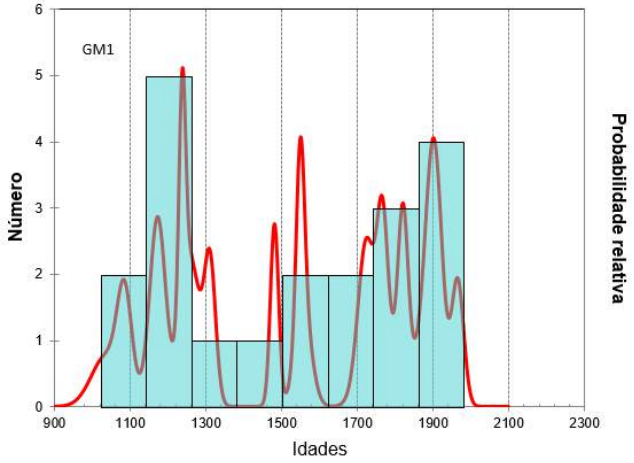
5. Resultados e Discussão

Amostra GM-1, coletada nas proximidades de Guarda-Mor, é um quartzito da Formação Morro dos Pilões (Grupo Canastra), com granulometria fina e grãos bem arredondados. Cerca de 20 zircões geraram idades concordantes. A população mais jovem possui idade ^{207}Pb/^{206}Pb aproximada de 1085 Ma, com zircão concordante mais jovem (1037 Ma) indicando a idade de máxima deposição. O pico máximo se encontra em torno de 1,2 Ga (Fig. 1). A rocha apresenta uma fonte Mesoproterozóica dominante.

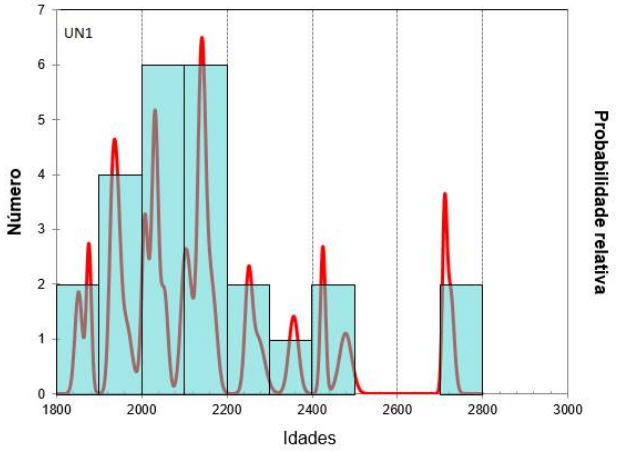
Amostra UN-1, coletada nas proximidades de Unaí, é um metarritmito da Formação Serra do Garrote (Grupo Vazante), fortemente dobrado, marcado por intercalações de ardósias e quartzitos finos. Foram analisados 43 zircões, sendo que 25 destes deram idades concordantes. No histograma de idades (Fig. 2), o pico máximo se concentra em torno de 2150 Ma, com a população mais jovem entre 1,9 e 1,87 Ga.

Cinco amostras foram utilizadas para a obtenção de dados Sm-Nd (rocha total), sendo três do Grupo Canastra (GM-1, GM-2 e IV-5) e duas do Grupo Vazante (UN-1 e VAZ-1). As idades T_{DM} são, respectivamente: 1,76; 2,37; 1,99; 2,12; 1,99 e 2,85. Esses dados indicam predomínio de fontes Paleoproterozóicas e, para a amostra VAZ-1, Arqueanas.

As variações no suprimento sedimentar ao longo das bacias Vazante e Canastra, possivelmente estão relacionadas à distância de fontes distais e proximais, bem como do processo tectônico que coloca lado a lado diferentes formações. A idade máxima de deposição do Grupo Canastra encontradas nesse trabalho são coerentes com o existe na literatura (Rodrigues *et al*. 2010; Bertoni *et al.* 2014).



(Fig. 1) – Histograma mostrando probabilidade relativa de idades $^{206}Pb/^{207}Pb$ de zircões. Amostra GM-1.



(Fig. 2) – Histograma mostrando probabilidade relativa de idades $^{206}Pb/^{207}Pb$ de zircões. Amostra UN-1.

7 – Referências Bibliográficas

Bertoni, M.E., Rooney, A.D., Selby, D., Alkmim, F.F., Le Heron, D.P. 2014. Neoproterozoic Re-Os systematics of organic-rich rocks in the São Francisco Basin, Brazil and implications for hydrocarbon exploration. Precambrian Research 255, 355-366.

Bühn, B., Pimentel, M.M., Matteini, M., Dantas, E.L., 2009. High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-IC-MS). Anais da Academia Brasileira de Ciências 81 (1), 1–16.

Dardenne, M.A. 1981. Os Grupos Paranoá e Bambuí na Faixa Dobrada Brasília. SBG-Nucleo BA, Simpósio Cráton do São Francisco e Faixas Marginais, 1, Salvador, Anais, 140-157.

Dardenne, M.A. 2000. The Brasília Fold Belt. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Tomas Filho, E., Campos, D.A. (Eds). Tectonic Evolution of South America. Proceedings of the XXXI International Geological Congress, Rio de Janeiro, pg. 231-263.

De Paolo, D.J., 1981. A neodymium and strontium isotopic study of the Mesozoic calc-alkaline granitic batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges, California. Journal of Geophysical Research 86, 10470–10488.

Freitas-Silva, F.H., 1991. Enquadramento litoestratigráfico e estrutural do depósito de ouro do Morro do Ouro, Paracatu (MG). Unpublished MSc thesis, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brazil, p. 151.

Freitas-Silva, F.H., Dardenne, M.A., 1994. Proposta de subdivisão estratigráfica formal para o grupo Canastra no oeste de Minas Gerais e leste de Goiás. In: Simp. Geol. Centro Oeste, 4, Brasília, 1991. Anais, Brasília, SBG-DF/CO, pp. 164–165.

Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., 2000. The Sm-Nd isotopic method in the geochronology laboratory of the University of Brasília. Anais da. Academia Brasília de Ciências 72 (2), 219–245.

Pereira, L., 1992. Relações Tectono-Estratigráficas entre as Unidades Canastra e Ibiá na Região de Coromandel e Guarda-Mor. MG. Unpublished MSc thesis, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brazil, 73.

Pereira, L., Dardenne, M.A., Rosière, C.A., Pedrosa-Soares, A.C., 1994. Evolução Geológica dos Grupos Canastra e Ibiá na região entre Coromandel e Guarda-Mor, MG. Geonomos 2 (1), 22–32.

Pimentel, M.M., Rodrigues, J.B., Dellagiustina, M.E.S., Junges, S., Matteini, M., Armstrong, R., 2011. The tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil, based on SHRIMP and LA-ICPMS U-Pb sedimentary provenance data: A review. Journal of South American Earth Sciences 31, 345-357.

Rodrigues, J.B., Pimentel, M.M., Dardenne, M.A., Armstrong, R.A., 2010. Age, provenance and tectonic setting of the Canastra and Ibiá groups (Brasília belt, Brazil): implications for the age of a Neoproterozoic glacial event in central Brazil. Journal of South American Earth Sciences 29, 512-521.

A suíte Riacho das Lajes como registro de crescimento crustal Neoarqueano no Terreno Alto Moxotó da Província Borborema (NE do Brasil): Petrogênese e significado tectônico

Lauro Cézar Montefalco de Lira SANTOS[1,2], Elton Luiz DANTAS[1], Edilton José dos SANTOS[2], Reinhardt A. FUCK[1], Haroldo Monteiro Lima[1]

[1]lauromontefalco@gmail.com, [1]elton@unb.br, [3]edilton.santos@cprm.gov.br, [1]reinhardt@unb.br

[1]Universidade de Brasília, [2]Universidade Federal de Campina Grande, [3]CPRM – Serviço Geológico do Brasil

Palavras-Chave: Geoquímica isotópica, Crescimento crustal, Arqueano, Província Borborema.

Keywords: Isotope geochemistry, Crustal growth, Archean, Borborema Province.

1. Introdução

O Arqueano representa o mais importante período de construção de crosta continental da história da terra, sendo caracterizado por rápido movimento de placas, sistemáticos episódios acrescionários e elevado gradiente geotérmico (Condie, 1981; Dewey e Windley, 1981). Complexos gnáissicos de alto grau, incluindo TTGs e seqüências do tipo *greenstone belts,* representam os principais tipos crustais formados em tais condições, porém sua preservação restringe-se majoritariamente a fragmentos cratônicos, sendo de ocorrência restrita em províncias estruturais mais jovens. Na Província Borborema (NE do Brasil), associações dessa natureza têm sido descritas principalmente no Terreno São José do Campestre e Complexo Granjeiro na porção setentrional da província (Dantas et al., 2004; Costa et al., 2015). Ocorrências de menor abrangência foram registradas na subprovíncia meridional (Cruz et a., 2014). No presente trabalho são apresentados dados de litogeoquímica e geologia isotópica da suíte Riacho das Lajes, a qual representa o primeiro registro de crosta arqueana do Terreno Alto Moxotó e Zona Transversal da Província Borborema.

2. Geologia da Suíte Riacho das Lajes

A Suíte Riacho das Lajes aflora próxima de Airi, sertão do estado de Pernambuco. Análise estrutural preliminar sugere que ocorre como janela estrutural unidades paleoproterozoicas do Terreno Alto Moxotó, sendo afetada por importantes zonas de cisalhamento

contracionais e transcorrentes características deste domínio. As estruturas conferem formas alongadas de direção geral E-W e NW-SE aos *stocks* associados à suíte. As rochas predominantes são metagranitoides de composição tonalítica, granodiorítica e monzogranítica, que ocorrem associados a enclaves mesocráticos de composição predominantemente diorítica a quartzo-diorítica. Adicionalmente, podem ocorrer ortognaisses migmatizados, formados principalmente por metatexitos e raros diatexitos, caracterizados por paleossomas bem preservados, indicando baixa taxa de fusão parcial *in-situ*. Em seção delgada, as rochas exibem predominantemente texturas subdiomórficas a xenomórficas; é comum a ocorrência de textura granoblástica nas amostras mais deformadas, principalmente nos membros gnaissificados e migmatizados. Na maioria das amostras estudadas os minerais predominantes são quartzo e plagioclásio (oligoclásio-andesina). Outros minerais essenciais são microclínio pertítico, hornblenda e biotita. Titanita, allanita, apatita, zircão e magnetita são minerais acessórios.

3. Resultados

3.1. Litogeoquímica

Em diagramas classificatórios, as rochas da suíte correspondem a tonalitos e granodioritos caracterizados por valores homogêneos de elementos maiores. São rochas ácidas (SiO_2 sempre maior que 70%) e Na_2O e K_2O variando entre 3,98 e 5,07 e 0,83 e 4,23%, respectivamente. São rochas cálcicas e magnesianas (CaO = ~3% e MgO = ~1%), exibindo características de granitos cordilheiranos. Aranhagramas normalizados para o manto primitivo demonstram padrão uniforme para todas as amostras, sendo caracterizados por importantes anomalias negativas de HFSE, tais como Nb e Ta, além de pronunciadas depressões em P e Ti e enriquecimento em LILE. Adicionalmente, as rochas apresentam padrão fortemente fracionado ([La/Yb]N = 55,68 – 175,85) em diagrama de elementos terras raras, reflexo da presença de granada no resíduo da fusão; discreta anomalia positiva de Eu indica acumulação de plagioclásio no magma gerador da suíte. Adicionalmente, diagramas discriminantes sugerem que essa suíte corresponde a TTGs de alto Al com fonte eclogítica.

3.2. Geocronologia U-Pb e Sm-Nd

A amostra de metatonalito FL-56 foi selecionada para análise U-Pb. Essa rocha contém grãos de zircão idiomórficos, caracterizados por zonação oscilatória e razão Th/U entre 0,10 e 0,46, atestando sua origem magmática. O diagrama concórdia indica idade de intercepto superior de 2626±15 Ma, interpretada como idade de cristalização da rocha, enquanto o intercepto inferior indica idade de 572±45 Ma, interpretada como o resultado de perda de Pb durante a Orogenia Brasiliana. Sete amostras foram selecionadas para análise Sm-Nd e

apresentaram idades modelo T_{DM} variando entre 2,76 e 2,90 Ga e valores de $\varepsilon_{Nd}(t)$ variando de -2,0 a +0,36, o que sugere fonte juvenil para o magmatismo com restrito retrabalhamento de possível crosta continental pretérita.

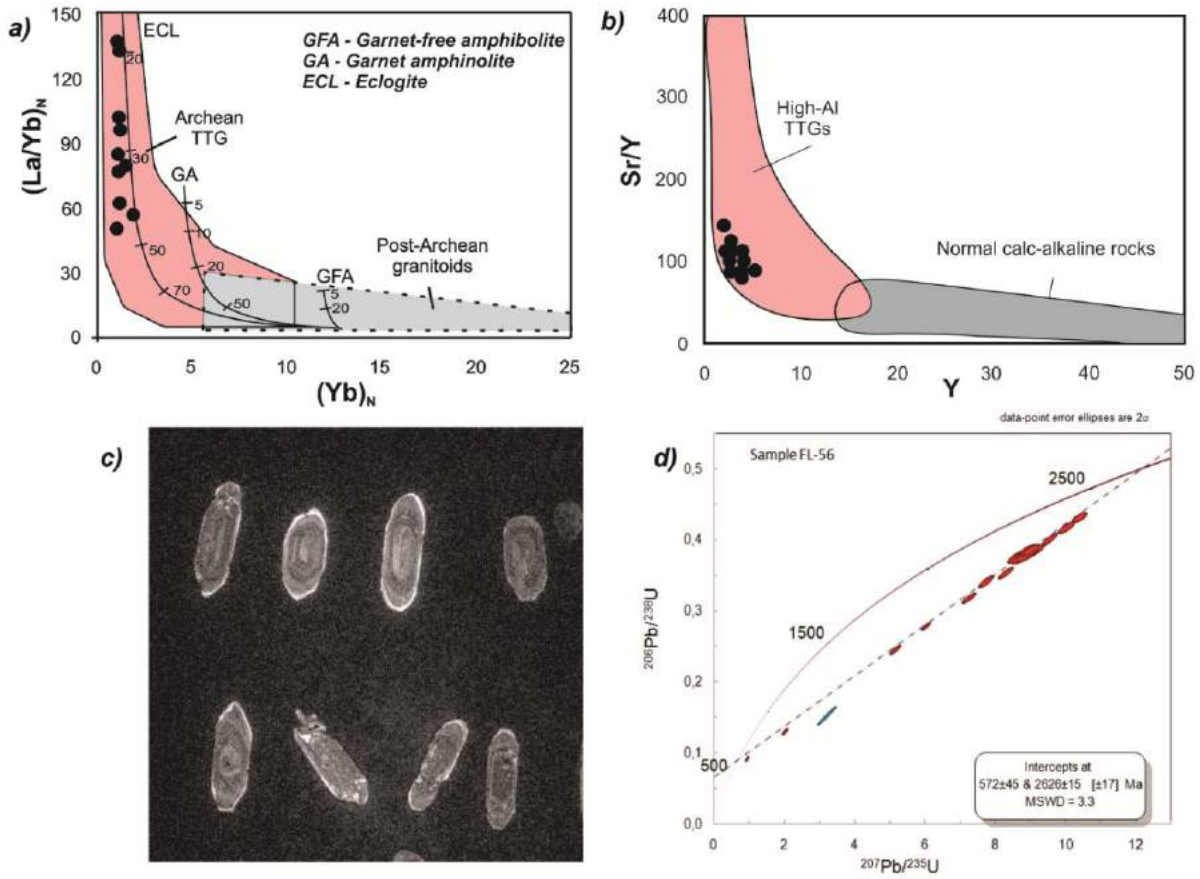


Figura 1 – a) e b) Diagramas classificatórios para metagranitoides TTG da Suite Riacho das Lajes, c) Imagens de CL dos zircões analizados e d) Discórdia indicando idade de cristalização Neoarqueana para metatonalito da suite Riacho das Lajes.

4. Discussão e conclusões

As características geoquímicas apresentadas sugerem que as rochas da suíte Riacho das Lajes correspondem a TTGs arqueanos. Diagramas discriminantes indicam que a suíte pode ser caracterizada como pertencente à série baixo-ETRP-Alto Al-TTGs, os quais são considerados como resultantes de fusão de crosta basáltica que teria sido submetida à fácies eclogito (Martin et al., 2005; Halla et al., 2009). A amostra analisada para geocronologia U-Pb em zircão indicou idade de ~2,6 Ga. Por outro lado, a geoquímica isotópica Sm-Nd revelou que essas rochas apresentam fontes meso- a neoarqueanas associadas a valores fracamente negativos a positivos de εNd(t), indicando fonte juvenil dominante. Os dados obtidos sugerem que esta suite Riacho das Lajes foi gerada em

ambiente convergente intraoceânico via subducção quente de crosta oceânica basáltica espessa submetida a pressões elevadas correspondentes à estabilização de granada, caracterizando importante evento de crescimento crustal na Zona Transversal da Província Borborema.

5. Referências

Condie, K.C., 1981. Archean Greenstone Belts. Elsevier, Amsterdam, 434 pp.

Costa, F.G., Palheta, E.S.M., Rodrigues, J.B., Gomes, I.P.G., Vasconcelos, A.M. 2015. Geochemistry and U-Pb zircon ages of plutonic rocks from the Algodões granite-greenstone terrane, Troia Massif, northern Borborema Province, Brazil: Implications for Paleoproterozoic subdiction-accretion processes. Journal of South American Earth Sciences 59, 45-68.

Cruz, R.F., Pimentel, M.M., Accioly, A.C.A. 2014. Provenance of metasedimentary rocks of the Western Pernambuco-Alagoas Domain: Contribution to understand the crustal evolution of southern Borborema Province. Journal of South American Earth Sciences 56, 54-67.

Dantas, E.L., Van Schmus, W.R., Hackspacher, P.C., Fetter, A.H., Brito Neves, B.B., Cordani, U., Nutman, A.P., Williams, I.S., 2004. The 3.4-3.5 São José de Campestre massif, NE Brazil: remnants of the oldest crust in South America. Precambrian Research 130, 113-137.

Dewey, J.F., Windley, B.F. 1981. Growth and differentiation of the continental crust. Philosophical Transections A 301, 189-206.

Halla, J., can Hunen, J.,, Heilmo E., Hottla, P., 2009. Geochemical and numerical constraints on Neoarchean plate tectonics. Precambrian Research 175, 155-162.

Martin, H., Smithies, R.H., Rapp, R., Moyen, J.F., Champion, D. 2005. An overview of adakite, TTG and sanukitoid: relationships and some implications for crustal evolution. Lithos 79, 1-24.

REGISTRO TERMOCRONOLÓGICO NA REGIÃO SUDOESTE DA SERRA DAS ENCANTADAS, RIO GRANDE DO SUL - BRASIL

Luciano Brasileiro CARDONE[1,2], Maria Lidia VIGNOL-LELARGE[1,3], Carla Cristine PORCHER[1,4]

[1] Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Porto Alegre, RS – Instituto de Geociências, CEP 91501-970.

[2]luciano.cardone@hotmail.com, [3]lidia.vignol@ufrgs.br, [4]carla.porcher@ufrgs.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo a análise do registro termocronológico da Serra das Encantadas, através do método dos traços de fissão em apatita. A aplicação desse método permite a identificação de eventos termotectônicos de baixas temperaturas (120°C). Foram coletadas 11 amostras na parte SW da serra. Dessas, 6 foram datadas com idades variando de 163,9 Ma a 104 Ma. A distribuição das idades permitiu reconhecer a antiga zona de apagamento parcial dos traços, indicando um importante evento termotectônico responsável por uma grande taxa de denudação da ordem de 146 m/Ma.

Palavras-chave: Termocronologia; Traços de Fissão; Denudação

Abstract: The objective of this study is stablish the thermochronological history of Serra das Encantadas by fission track dating. This method can identify thermotectonics events of low temperature (120°C). The sampling was composed by 11 samples collected at southwestern of Serra das Encantadas. Six of them present ages ranging between 163,9 Ma to 104 Ma. Ages distribution constrains the paleo partial annealing zone of fission tracks and one important thermotectonic event was identified with the denudation rate of 146 m/Ma.

Keywords: Thermochronology; Fission Tracks; Denutadion

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo analisar o registro termocronológico da Serra das Encantadas na região de Santana da Boa Vista. É apresentado uma visão geral da área de estudo, recorrendo a uma revisão bibliográfica acerca da evolução do conhecimento do Escudo Sul-riograndense (ESRG), sobretudo da região de Santana da Boa Vista. Em segundo lugar, será descrito, brevemente, o método dos traços de fissão em apatita. Em terceiro lugar, os resultados logrados até o momento, a partir da análise e interpretação dos dados obtidos.

2 Contexto Geológico

O território gaúcho compartimenta-se em Província Mantiqueira, definida por Almeida *et al.* 1977, abrigando o Escudo Sul-Rio-grandense (ESRG), a Província do Paraná e a Província Costeira (Wildner e Lopes *in* Viero e Silva, 2010). O ESRG caracteriza-se por abrigar as rochas mais antigas do estado, estendendo-se desde o NE uruguaio até o sul da Bahia (Wildner e Lopes *in* Viero e Silva, 2010). O reconhecimento de distintos compartimentos tectônicos feitos por Ribeiro e Fantinel, 1978; Fragoso-César, 1980 e Fragoso-César *et al*, 1982a, proporcionou a interpretação com base na tectônica de placas (Wildner e Lopes *in* Viero e Silva, 2010). Recentemente houve o consenso de que as grandes feições tectônicas do escudo estão “reunidas em um único bloco através de extensas zonas de

cisalhamento responsáveis pela sutura dessas frações crustais" (Wildner e Lopes *in* Viero e Silva, 2010 p. 18). Desse modo, as feições geomorfológicas e geotectônicas do escudo refletem os processos de geração, colagem e deformação de blocos continentais e oceânicos ocorridos durante os ciclos Transamazônico (2,26-2,0 Ga) e Brasiliano (900-535 Ma) (Wildner e Lopes *in* Viero e Silva, 2010).

A Serra das Encantadas corresponde a uma antiforme, de orientação NE que compõe o Cinturão Tijucas e registra as principais unidades Paleoproterozoicas do ESRG Chemali Jr (2000). É constituída por gnaisses (Gnaisses Encantadas), quartzo-milonitos, granitos milonitizados e xistos (Porcher et al 2010).

3. Metodologia

Para atingir o objetivo, optou-se pela termocronologia pelo método dos traços de fissão em apatita (TFA) que consiste numa técnica de datação radiométrica sensível a baixas temperaturas (120°C), utilizando isótopos de urânio, sendo possível extrair informações acerca da história térmica da rocha (Braun *et al.* 2006). O método baseia-se na comparação entre as densidades (traço/área) dos traços gerados pelo decaimento espontâneo do ^{238}U e dos traços formados pela indução da fissão do ^{235}U, gerados a partir da irradiação das amostras por nêutrons termais em reator nuclear (Borba *et al*. 2002). A idade aparente revelada pelos traços de fissão é, normalmente, mais nova que a estratigráfica em virtude da baixa estabilidade dos traços quando expostos ao aumento de temperatura. Consequentemente os traços formados com aproximadamente 16 μm, originalmente (Gleadow e Duddy 1981; Gleadow *et al.* 1986 *apud* Borba *et al.* 2002), sofrem redução no comprimento e na densidade, logo da idade, caracterizando seu apagamento ou *annealing*. Para apatitas a estabilidade dos traços inicia-se em temperaturas entre 60°C e 120°C (Fleischer *et al.* 1974, *apud* Wagner e Van Den Haute, 1992, *apud* Schadeck 2008), caracterizando a zona de apagamento parcial.

Foram coletadas 11 amostras (TBF 01 a TBF 11) distribuídas geograficamente conforme ilustrado na figura 1. Dessas, 6 foram datadas e cujos resultados são apresentados no Quadro 1. Além da coleta de amostras foram feitas medidas estruturais em imagens de satélite (SRTM) e em afloramentos.

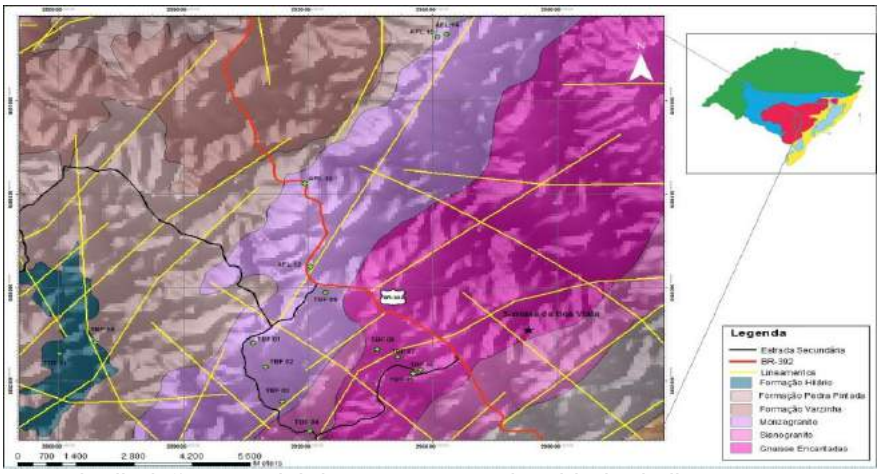


Figura 1: Distribuição espacial das amostras e densidade de lineamentos. Fonte do autor.

4. Resultados

Os lineamentos identificados pela imagem SRTM e nos afloramentos, principalmente, evidenciam a ação da tectônica rúptil marcada por fraturas e falhamentos, sobretudo na porção quartzítica, e nos metagranitos milonitizados. O registro desse regime marcou nas apatitas feições típicas, a saber, grãos bastante fraturados, muitas inclusões, granulometria fina.

Afloramento	UTM (mE/mN)	Altitude (m)	n	Rhos*	Rhoi*	P (x^2) (%)	Teor U (%)	t (Ma)*	Desvio Padrão (Ma)	Lc± (µm [NLc]*	Desvio Padrão (µm)
TBF-01 Monzogranito milonitizado	290687 6583210	386 ± 28	30	9,45	3,62	54,08	11,82	163,9 (94-561)	13,3	12,03 ± 0,29	1,66
TBF-04 Sienogranito milonitizado	292042 6580369	170 ± 26	30	5,82	2,59	98,85	10,58	117,9 (63-221)	10,8	9,12 ± 0,28	2,19
TBF-05 Ortognaisse	294551 6582227	259 ± 17	30	5,14	3,1	100	10,43	104 (63-175)	10,2	8,79 ± 0,26	1,92
TBF-08 Ortognaisse	293674 6582997	312 ± 15	25	1,29	0,68	98,11	2,37	118,9 (47-212)	12,3	10,88 ± 0,42	1,64
TBF-10 Arenito	286881 6583231	198 ± 15	30	10,5	5,54	<5	29,87	117,7 (42-232)	8,7	10,94 ± 0,18	1,94
TBF-11 Andesito	286023 6582873	224 ± 14	30	6,8	3,55	99,91	11,29	127,2 (80-249)	10,1	11,89 ± 0,21	2,15

Quadro 1: Idades TFA para as amostras coletadas. *Rho s – densidade dos traços espontâneos; Rho i – densidade de traços induzidos; Lc – comprimento médio dos traços.

Conforme apresentado no quadro 1,a amostra TBF 01, com uma idade de 163 Ma é aquela situada em maior altitude, esta observação está de acordo com o comportamento esperado para as idades TFA. As demais amostras, com exceção da amostra sedimentar (TBF 10) apresentam idades compreendidas entre 104 e 127 Ma. Se considerarmos os desvios-padrão de entorno de 10%, as amostras apresentam idades indistinguíveis e próximas de uma média de 117 Ma. O diagrama de distribuição das idades TFA em função das altitudes das amostras mostra uma mudança da taxa de denudação na área de estudo (Figura 2) indicado pela mudança na inclinação da reta a partir da amostra TBF 08. Com efeito, essa amostra registra a

localização da antiga zona de apagamento parcial dos traços. O reconhecimento dessa zona permitiu identificar a paleogeoterma e calcular a taxa de soerguimento/denudação, no caso passou de 2m/Ma no intervalo entre 164 Ma e 120 Ma para 146m/Ma a partir dos 119 Ma. configurando um rápido soerguimento, eventualmente associado a reativação de falhas.

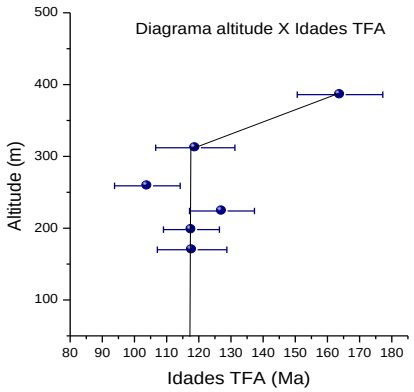


Figura 2: Localização da paleo-PAZ representada pela amostra TBF 08 na altitude 312 m. Observa-se que as amostras situadas abaixo dessa altitude apresentam todas a mesma idade, demonstrando a passagem pelo mesmo evento termotectônico.

Essa interpretação vem ao encontro do proposto por Menegat e Fernandes 2003 *apud* Schadeck 2008, que segundo os autores, tais falhas estão associadas à abertura de bacias em dois momentos distintos. Sendo um ocorrido entre 130 a 120 Ma, que promoveu a deposição sedimentar na bacia adjacente (formação Guaritas) cuja amostra TBF 10, aponta idades concordantes com as registradas no gnaisse Encantadas, fornecendo informações da área fonte.

5. Bibliografia Consultada

BRAUN, Jean; BEEK, Peter Van Der; BATT, Geoffrey. Quantitative Thermochronology - Numerical Methods for the Interpretation of Thermochronological Data. Cambridge University Press. 2006 258 p. il.

BORBA, A. W.;Vignol-Lelarge, M. L. M, Misuzaki, A. M. P. Uplift and Denudation of the Caçapava do Sul Granitoids (southern Brazil) during Late Paleozoic and Masozoic: Constraints from Apatite Fission Track. *In* Journal of South American Earth Sciences Vol. 15 p.683-692, 2002.

SCHADECK, K. B. M. Estudos sobre a Reativalçao de falhas na Região de Santana da Boa Vista, RS: Caracterização Estrutural e idades Traços de Fissão em Apatita. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2008 [82]f. : il.

CHEMALE Jr., Farid; Evolução Geológica do Escudo Sul-rio-grandense. *In* HOLZ, Michael e De ROS (editores), Geologia do Rio Grande do Sul - Porto Alegre: CIGO/UFRGS Porto Alegre, 2000. 444 p. il.

PORCHER, C. C.;FERNANDES, L. A. D.; LENZ, C. ; GRUBER, L. ; VIGNOL-LELARGE, M.L. ; JOURDAN, F. . Metamorphic ages from Porongos Metamorphic Complex: Rb-Sr and Ar-Ar in muscovite and apatite fission track results.. In: VII SSAGI, 2010, Brasilia. In: VII SSAGI, 2010, Brasília. Abstracts...VII SSAGI, 2010. v. 1. p. 121., 2010.

WILDNER, Wilson; LOPES, Ricardo da Cunha. Evolução Geológica: do Paleoproterozóico ao Recente. In VIERO, Ana Cláudia e SILVA, Diogo Rodrigues Andrade da; Geodiversidade do Rio Grande do Sul. - Porto Alegre: CPRM, 2010. 250 p. il.

Isótopos de Nd e Sr: implicações de proveniência e mapeamento geológico

Márcio Fernando dos Santos ALBUQUERQUE [1], Adriana Maria Coimbra HORBE [2], Elton Luiz DANTAS[2]

1-Programa de Pós Graduação em Geociências, Instituto de Geociências Universidade de Brasília, Campus Universitário Darci Ribeiro 70910-900, Brasília, Distrito Federal mgeoroots@gmail.com; 2) Instituto de Geociências Universidade de Brasília, Campus Universitário Darci Ribeiro 70910-900, Brasília, Distrito Federal, ahorbe@unb.br; elton@unb.br

RESUMO

DRX, quantificação dos elementos maiores, menores, traços e dos isótopos de Nd e Sr foram aplicados às rochas, crostas lateríticas e solos do Supergrupo Sumaúma e do grupo Alto Tapajós, a fim de indicar proveniência das rochas e utilizar os produtos da lateritização como ferramenta de mapeamento geológico. Os resultados obtidos mostraram que as rochas têm fontes atreladas às províncias Tapajós Parima, Rondônia Juruena, Sunsás, Carajás e Amazônia Central. No entanto, a incisão do gráben do Cachimbo permitiu que a erosão das rochas do Supergrupo Sumaúma também fossem fontes para as rochas do Grupo Alto Tapajós, aliadas à contribuição das vulcânicas do Grupo Colíder. Crostas e solos correlatos às rochas mães permitem que sejam utilizadas como ferramenta de mapeamento geológico.

Palavras chaves: Supergrupo Sumaúma, crostas lateríticas, Grupo Alto Tapajós

ABSTRACT

XRD, Nd and Sr isotopes, major, minor and traces elements quantification were applied to rocks, lateritic crusts and soils from Sumaúma Supergroup and Alto Tapajós Group, in order to indicate provenance of the rocks and using lateritic products as geologic mapping tool. For the rocks, the results showed sources related to provinces Tapajós Parima, Rondônia Juruena, Sunsás, Carajás and Amazônia Central. However, the incision of Cachimbo graben allowed which the Sumaúma Supergroup erosion also were source for the Alto Tapajós Group, allied to contribution of volcanics from Colíder Group. Lateritic crusts and soils are correlates to bedrocks, allowing the use as geologic mapping tool.

Keywords: Sumaúma Supergroup, lateritic crusts, Alto Tapajós Group

1. INTRODUÇÃO

A região estudada compreende embasamento vulcânico a subvulcânico ácido do Grupo Colíder (1,773-1,786 Ga) e, sequências vulcano-sedimentares do Supergrupo Sumaúma (Santos 2003, CPRM 2013). O Supergrupo Sumaúma é subdivido nos grupos Vila do Carmo (1,74 Ga) e Beneficente (1,43-1,08 Ga) (Reis et al. 2013). Há ainda, rochas sedimentares do Grupo Alto Tapajós (Siluriano) e da Formação Salva Terra, além de depósitos aluvionares e coberturas detrito-lateríticas (CPRM 2013). Diante disto, este trabalho discute aspectos mineralógicos, geoquímicos e isotópicos (Nd e Sr) das rochas sedimentares, crostas lateríticas e solos desenvolvidos sobre os grupos Vila do Carmo, Beneficente e Alto Tapajós, visando estabelecer as áreas fontes das rochas e a utilização

dos isótopos de Nd e Sr como ferramenta de mapeamento geológico a partir de produtos da lateritização.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A mineralogia das rochas sedimentares, crostas lateríticas e solos foi determinada por petrografia e DRX. Foram determinados também, elementos maiores, menores, traços e isotópos de Nd e Sr.

3. MINERALOGIA, GEOQUÍMICA E ISÓTOPOS DE Nd e Sr

Os quartzo-arenitos dos grupos Vila do Carmo, Beneficente e Alto Tapajós são acinzentados a rosados, apresentam cimento silicoso, opacos e zircão como minerais acessórios (1 a 2 % e ≤ 1%, respectivamente) e fragmentos de rochas vulcânicas (1-2%) que, por vezes, constituem pseudos matriz. Os arenitos dos grupos Vila do Carmo e Beneficente têm seleção boa a moderada e grãos arredondados e angulosos a subanguloso, enquanto o arenito do Grupo Alto Tapajós tem seleção pobre a moderada e um segundo cimento de composição micácea. Arenitos manganesíferos enquadrados no Grupo Beneficente apresentam as mesmas características dos quartzo arenitos, contudo, são cimentados por romanechita ou por criptomelana, holandita e coronadita. Os siltitos encaixados no Grupo Alto Tapajós são acinzentados, apresentam riticimidade demarcada pela alternância de lâminas cinzas e brancas e são constituídos por quartzo e microclínio, com sutis variações composicionais devido a presença de hematita e illita/ muscovita.

As crostas lateríticas desenvolvidas a partir do Grupo Alto Tapajós são brechóides ferruginosas e nelas predominam hematita, goethita, caulinita e quartzo. Há bauxitas pisolíticas e crosta vermiforme ferro-aluminosa atreladas ao Grupo Beneficente compostas por gibbsita, goethita e caulinita com anatásio e rutilo como minerais secundários. As crostas manganesíferas e ferro-mangano-aluminosas são constituídas por criptomelana, holandita e coronadita com gibbsita, goethita, hematita e cereanita mais abundantes no topo dos perfis. Os solos restritos ao Grupo Beneficente, são amarelados, argilo-arenosos e compostos por gibbsita, caulinita, quartzo e anatásio. Não foram encontradas crostas sobre o Grupo Vila do Carmo.

A análise de componente principal definiu quatro associações geoquímicas (Figura 1): 1) siltitos e arenitos correlacionados a SiO_2 devido ao grande conteúdo quartzo; 2) Bauxitas e solos definidos por Al_2O_3, TiO_2, Nb, Zr e Hf relacionadas à gibbsita, rutilo/anatásio e zircão; 3) Crostas ferruginosas, ferro-mangano-aluminosas e ferro-aluminosas dos grupos Alto Tapajós e Beneficente definidas por Fe_2O_3, ETR, U e V, em função da presenca de hematita, goethita e cerianita; 4) Arenitos e crostas manganesíferas estão associados ao Pb, Sr, Cu, Co e Ba relacionados à criptomelana, holandita, coronadita e romanechita.

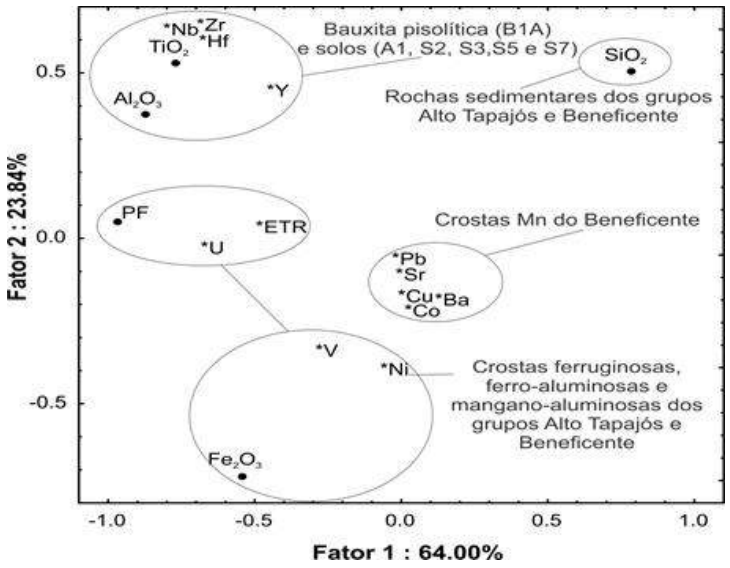


Figura 1: Diferenciação dos litotipos estudados e associações geoquímicas por análise de componente principal.

As rochas e crostas lateríticas dos grupos Vila do Carmo, Beneficente e Alto Tapajós apresentam εNd e TDM que variam entre -24 a -11 e 1,25 a 3,12 Ga, respectivamente. As razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ e Rb/Sr são mais elevadas nas rochas e crostas do Grupo Alto Tapajós (0,78401-1,0009 e 0,7-2,9; respectivamente), que nas do Grupo Benecifente (0,71535-0,83148 e 0,009-0,323).

4. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

A exposição das rochas do Cráton Amazonas ao longo do tempo geológico, aliados a períodos de intensa erosão e transporte de detritos, seja por rios, mares e até mesmo geleiras que compunham o paleoambiente Amazônico, proporcionou a formação de rochas sedimentares. Nesse contexto, as rochas dos grupos Vila do Carmo, Beneficente e Alto Tapajós receberam aporte de rochas félsicas conforme indicam os valores de εNd negativos entre -24 e -11. Essas fontes foram as províncias geocronológicas Tapajós Parima e Rondônia Juruena com alguma contribuição da Transamazonas para o Grupo Vila do Carmo, enquanto as províncias Rondônia Juruena, Sunsás e Carajás foram as fontes do Grupo Beneficente (Figura 1A). Esses dados concordam com o observado por Reis et al. (2013) para as rochas do Supergrupo Sumaúma com base em zircão detrítico (U-Pb).

A assinatura isotópica do Grupo Alto Tapajós é similar as do Supergrupo Sumaúma, exceto pela ausência da Província Rondônia Juruena (Figura 2A). Isso é consequência da instalação do gráben do Cachimbo que expôs e erodiu as rochas proterozóicas dos grupos Vila do Carmo e Beneficente e, forneceu sedimentos para o Grupo Alto Tapajós. Contudo, a presença de illita e microclínio nos siltitos do Grupo Alto Tapajós apontam fontes proximais e, a presença de clástos de vulcânicas em todas as unidades indicam que as vulcânicas do Grupo Colíder (Rondônia Juruena) também foram fonte dos sedimentos, apesar da razão

$^{143}Nd/^{144}Nd$ não indicar essa contribuição. A proximidade das fontes e o intemperismo pouco agressivo também é ratificada pela correlação (r^2=0,97) entre a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ e o índice CIA que varia entre 42 e 75.

Os dados dos isótopos de Nd e Sr das crostas lateríticas e solos oriundos dos grupos Beneficente e Alto Tapajós permitiu agrupar os produtos da lateritização com as respectivas rochas mães (Figura 2B, 2C). Essas correlações que indicam o não fracionamento em função do intemperismo permitem utilizar as crostas lateríticas e solos amplamente distribuídos na área de estudo e na Amazônia como um todo, como critério de mapeamento das unidades a partir da qual se formaram. Essa informação é imprescindível no reconhecimento das unidades geológicas as quais várias ocorrências minerais na região estão atreladas, tais como ouro, manganês e fósforo. É também útil na reconstrução e evolução da paisagem .

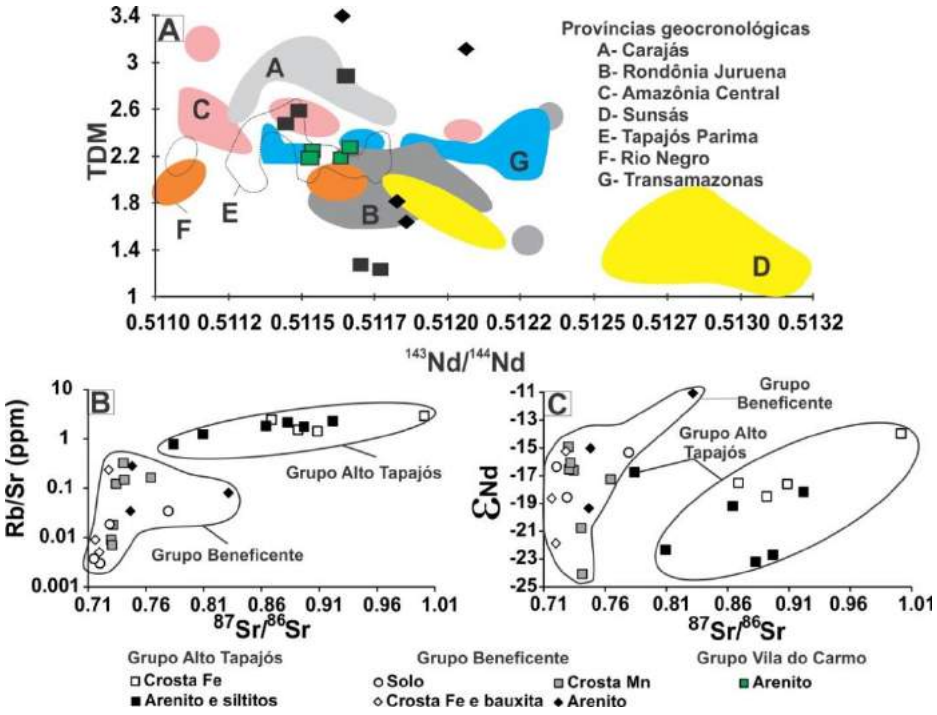


Figura 2: A- relação$^{143}Nd/^{144}Nd$ vs TDM discriminante das províncias geocronológicas que serviram de fonte (Santos et al. 2000), B e C- relações Rb/Sr e εNd vs $^{87}Sr/^{86}Sr$.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CPRM. 2013. Folha Sumaúma (SB.20-Z-D). Programa Geologia do Brasil. Carta geológica ao milionésimo-Escala 1:250.000. CPRM, Serviço Geológico do Brasil, Manaus.

Reis, N.J., Bahia, R.B.C., Almeida, M.E., Costa, U.A.P., Betiollo, L.M., de Oliveira, A.C., Splendor, F. 2013. O supergrupo Sumaúma no contexto geológico da Folha SB.20-Z-D (SUMAÚMA), sudeste do Amazonas: modo de ocorrência, discussão de idades em zircões detríticos e correlações no SW do Cráton do Amazonas. Contribuições à Geologia da Amazônia, 8(1): 199- 222.

Santos J.O.S., Hartmann L.A., Gaudette H.E., Groves D.I., Mcnaughton N.J., Fletcher I.R. 2000. A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. Gondwana Research, 3(4):453-488.

Santos J.O.S.2003. Geotectônica dos Escudos das Guianas e Brasil Central. In: Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Vidotti R.M., Gonçalves J.H. (eds.) Geologia, Tectônica e Recursos Minerais Minerais do Brasil: texto, mapas e SIG. CPRM- Serviço Geológico do Brasil. Cap.4, p 169-226.

Cenozoic foreland basins of Central Andes: a preliminary provenance U-Pb zircon analysis of sedimentary sequences of Calchaquí Valley, NW Argentina.

Alisson Lopes OLIVEIRA[1], Natalia HAUSER[1], Claudia Inés GALLI[2], Márcio Martins PIMENTEL[1], Massimo MATTEINI[1], Beatriz COIRA[3], Ricardo ALONSO[4], Andrea BARRIENTOS[4].

[1] Laboratório de Geocronologia, Universidade de Brasilia, Brazil. alisson_oliveira@hotmail.com

[2] Faculdad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, Argentina.

[3] CIT Jujuy, CONICET. Instituto de Geología y Minería, Av. Bolivia 1661, S.S. de Jujuy, Argentina

[4] Instituto CEGA, CONICET. Universidad Nacional de Salta, Campo Castañares, 4400-Salta, Argentina

Abstract

The Eocene of northwestern Argentina records complex basin and structural evolution, including continental sedimentation of the post-rift Salta Basin and the beginning of the Andean uplift and foreland system evolution. This illuminates a significant period of evolutionary history of this and surrounding basins in northwestern Argentina. U-Pb zircon analyses by LA-ICP-MS for three formations representing post-rift to foreland stages allowed interpretation about provenance terrains. The Lumbrera Formation, representing the post-rift stage, shows bimodal sources with a main zircon population around 462 Ma, and a second population around 1023 Ma. The Los Colorados and Angastaco Formations representing the sedimentation in a foreland basin, show a unimodal source around 490 Ma, and 517 Ma respectively. Zircons younger than 50 Ma were not identified during this study.

Keywords: U-Pb detrital zircon, foreland basin, Calchaquí Valley, sediment provenance, Salta Group, Payogastilla Group.

1. Introduction and geological setting

Foreland basins are the lithospheric depression at the edges of mountain belts induced primarily by the regional isostatic compensation of the mountainous topography. The Cenozoic Andean foreland basins offer an excellent opportunity to define the relation between tectonism and sedimentation. The Central Andes in NW Argentina, shows two different stages of tectono-sedimentary evolution from post-rift deposits of the middle Eocene (Salta Group) to foreland

deposits of the Cenozoic (Payogastilla Group). In the Calchaqui, Tonco and Amblayo Valleys, the Payogastilla Group contains a complete stratigraphic record that clearly exposes the relationships with the Salta Group.

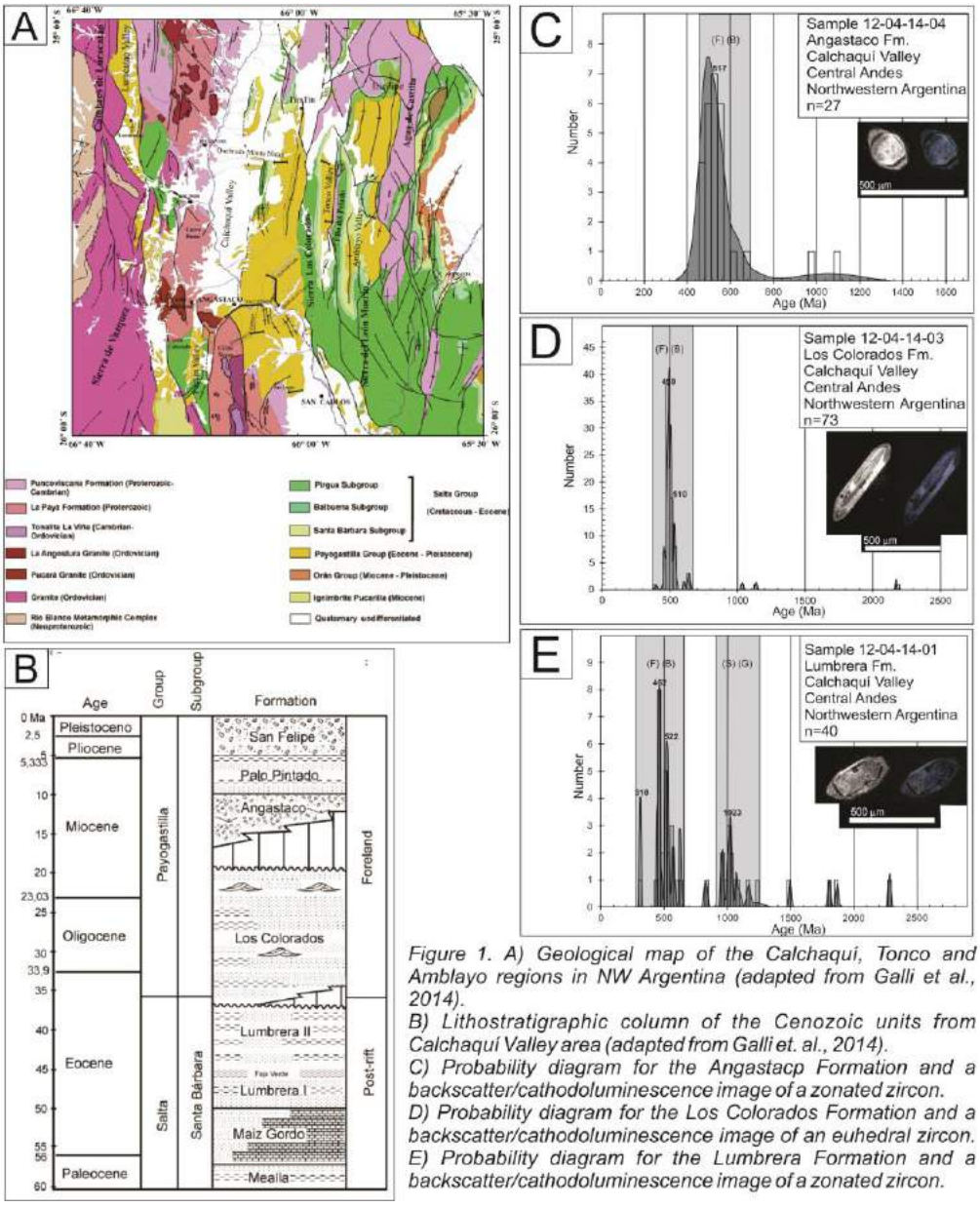


Figure 1. A) Geological map of the Calchaquí, Tonco and Amblayo regions in NW Argentina (adapted from Galli et al., 2014).
B) Lithostratigraphic column of the Cenozoic units from Calchaquí Valley area (adapted from Galli et. al., 2014).
C) Probability diagram for the Angastacp Formation and a backscatter/cathodoluminescence image of a zonated zircon.
D) Probability diagram for the Los Colorados Formation and a backscatter/cathodoluminescence image of an euhedral zircon.
E) Probability diagram for the Lumbrera Formation and a backscatter/cathodoluminescence image of a zonated zircon.

In this area, the Upper Neoproterozoic Puncoviscana Formation basement unit contains low-grade metamorphosed sandstones and mudstones that grade southward into schists, gneisses, and migmatites of the La Paya Formation in the Sierra de Quilmes and Cumbres Calchaquíes. Several plutons have intruded these metamorphic rocks through time, mainly

present in the western parts of the study area (Fig. 1). In the western part, at the limit of the Eastern Cordillera-Puna, the Sierra de Vázquez (Fig. 1) contains sillimanite schist and migmatite (Metamorphic Río Blanco Complex). In the north, the Cumbres de Luracatao (Fig. 1) are composed of Paleozoic granites from the eastern border of the Puna (Oire Eruptive Complex). A sedimentary succession that overlaps the Neoproterozoic to lower Paleozoic basement corresponds to the Cretaceous-Paleogene strata of the Salta Group and the Paleogene-Neogene record of the Payogastilla Group. Sedimentological and stratigraphic constraints on the Salta and Payogastilla groups of the Tin-Tin area (Calchaquí Valley), NW Argentina, provide important information on the final stage of the postrift basin and the beginning of the evolution of foreland basins of the Central Andes. The present study comprises U-Pb detrital zircon analysis and preliminary sedimentary provenance interpretation of one Lumbrera Formation (Salta Group) and two foreland formations (Los Colorados and Angastaco formations from Payogastilla Group) outcropping in the Tin-Tin area. The objective is to understand the evolution of tectonic uplifting and therefore, the evolution of sedimentation of this sector of Central Andes.

2. Materials and methods

Zircons were concentrated from three samples, 70 to 100 grains were handpicked from each sample and mounted. Using backscattered electron and cathodoluminescence images three groups of zircon were identified: one of inherited cores, a second characterized by euhedral grains and a third of anhedral grains–U-Pb isotope analysis was performed using a Thermo Finnigan *Neptune* multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer with an attached New Wave 213 μm Nd-YAG solid state *laser* (LA-MC-ICPMS) at the Laboratory of Geochronology (University of Brasilia). Conditions for sample preparation, laser set-up, data collection, standards, and data reduction were described in Buhn *et. al.,* (2009).

4. Results and discussion

Seventy U-Pb isotope data for zircons (18 rim/core, 20 anhedral, 63 euhedral, 101 zircon grains in total) from the Lumbrera Formation (sample 12-04-14-01) were obtained. Only thirty-three zircons were inside the accepted concordance. The data distribution produced a bimodal histogram with a main peak at 462 Ma and a second peak at 1067 Ma; derived bimodal provenance from Granite La Angostura (Ordovician) and Puncoviscana and La Paya formations (Neoproterozoic). On sample 12-04-14-03 (20 rim/core, 21 anhedral, 54 euhedral, 95 zircon grains in total) from the Los Colorados Formation, 103 analyses produced 78 good concordance ratio data on 76 zircon grains (25 discarded). A probability diagram (Fig. 1) allowed the

interpretation of a curve consisting of one main age peak around 490 Ma, thus characterizing the Los Colorados Formation as a sedimentary sequence from an essentially unimodal source; derived from different granites of the eastern edge of the Puna. Sample 12-04-14-04 (16 rim/core, 14 anhedral, 86 euhedral, 116 zircons in total) from the Angastaco Formation produced little data, just 38 analyses on 31 zircon grains with 10 of those discarded. The probability density plot diagram (Figure 1) exhibits one main age peak at 517 Ma, suggesting that the Angastaco Formation originated from just one source region, derived from Cachi Formation and Tonalita La Viña that are on the eastern edge of the Puna. All samples provided evidence of crustal reworking with Proterozoic to rare Archean cores and development of Ordovician to Cambrian zircon rims. In many cases loss of Pb distorted the data creating concordance errors > 10%, although when analysed one by one, these data can be used as upper and lower intercept ages that are in agreement with what is found for most analyses (upper and lower intercept ages close to 1000 and 490 Ma, respectively). This supports the idea that before inversion of the basin, represented by a post-rift sedimentary formation (Salta Group, Lumbrera Formation), more than one source region was responsible for the provenance of sediments that filled the basin, probably a paleochannel providing sedimentary input from north to south based on crystallization ages of igneous provinces north from Calchaquí Valley. After inversion (Payogastilla Group, Los Colorados and Angastaco formations) the data suggest that sediments were brought in from one source region, changing input flux from before for at least the initial stage of this sedimentary foreland basin and, therefore, the paleochannels accountable for filling this basin.

5. References

BUHN, B., PIMENTEL, M.M., MATTEINI, M. and DANTAS, E.L. 2009. High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). Annals of the Brazilian Academy of Science. 81(1): 99-114.

DEL PAPA, C., KIRSCHBAUM, A., POWELL, J., BROD, A., HONGN, F., PIMENTEL, M. 2010. Sedimentological, geochemical and paleontological insights applied to continental omission surfaces: A new approach for reconstructing an Eocene foreland basin in NW Argentina. Journal of South American Earth Sciences. V. 29: 327–345

GALLI, C.I., COIRA, B., ALONSO, R., REYNOLDS, J., MATTEINI, M., HAUSER, N. 2014. Tectonic controls on the evolution of the Andean Cenozoic foreland basin: Evidence from fluvial system variations in the Payogastilla Group, in the Calchaquí, Tonco and Amblayo Valleys, NW Argentina. Journal of South American Earth Sciences. V. 52: 234-259.

STARCK, D. and VERGANI, G. 1996. Desarrollo tectosedimentario del Cenozoico en el sur de la provincia de Salta. XIII Congreso Geológico Argentino, Proceedings, vol. 1, Buenos Aires, pp. 433–452.

Universidade de Brasília

Instituto de Geociências

Evolução tectono-sedimentar de bacias de antepaís: datação U-Pb do corrimento que teria originado a bacia de *piggy-back* de Rodeo-Iglesias, San Juan-Argentina.

Rômulo Duarte Moreira dos SANTOS[1], Natalia HAUSER[1], Massimo MATTEINI[1], Oscar LIMARINO[2], Sergio MARENSI[2], Patricia CICCIOLI[2], Susana ALONSO[2], Márcio Matins PIMENTEL[1].

1. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Laboratório de estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais, 70910 900 Brasília-DF, Brasil. 2. 1 Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. romulodms@gmail.com

Resumo

Entre os paralelos de 28° e 31° LS do oeste argentino, na província de San Juan, afloram bacias de antepaís originadas pela subducção subhorizontal de crosta oceânica como resultado da orogenia Andina no Oligoceno tardio. A bacia de Bermejo e bacia de *piggy-back* de Rodeo-Iglesias estariam associadas ao desenvolvimento progressivo de corrimentos, retro-corrimentos e falhas menores, e fragmentação das bacias. Duas amostras de rochas vulcânicas, R-1 (domo riolítico) e R-3 (depósito de queda) da bacia de Rodeo-Iglesias deram idades de 8.2±0.11 Ma e 8.7±0.24 Ma. Ao mesmo tempo, a idade do depósito de cinzas (R-1) possibilitou inferir quantitativamente a idade do primeiro cavalgamento que ocorreu há aproximadamente 8.2±0.11 Ma. Pelos dados obtidos na bacia de Rodeo-Iglesias tanto o vulcanismo como o primeiro cavalgamento poderiam ter sido sincrônicos.

Palavras-Chave: rochas vulcânicas, bacia de *antepaís, bacia de piggy-back*, Precordillera, U-Pb em zircão.

Introdução

O estudo de bacias de antepaís (em inglês *foreland*) é de grande importância no entendimento do contexto geológico de feições regionais, além de ser o principal registro da evolução de uma cadeia orogênica. Elas são formadas destrais de uma cadeia orogênica e podem ser originadas da subducção de placas tectônicas, colisões continentais ou acreção de terrenos (Jordan 1995; DeCelles and Giles 1996, Sinclair 1997). Encontram-se no domínio marginal do cráton, na zona frontal da cadeia orogênica e podem ser parcialmente afetada pela tectônica do orógeno nas fases finais (Neves 2011). A estratigrafia desta bacia pode fornecer informações a respeito da paleogeografia, progressiva evolução dos eventos orogênicos, além do registro de tempo geológico. As bacias de *foreland* também são importantes ambientes tectônicos de reservatórios de água e petróleo (Song, et al., 2005; Bowen et al., 1993). Este trabalho tem como foco o estudo das bacias de antepaís terciárias presentes entre os paralelos de 28º e 31º LS do oeste argentino. O objetivo é datar o primeiro empurrão denominado Empurrão de La Tranca que teria dividido a bacia de Bermejo em dois e originado a bacia de piggy-back de Rodeo-Iglesia. Um segundo objetivo é determinar a idade do vulcanismo associado com a bacia de Rodeo-Iglesia.

Contexto Geológico

A região estudada consiste em unidades morfotectônicas que incluem: a região de arcos vulcânicos representada na alta Cordilheira dos Andes; a bacia intermontanha de Rodeo-Iglesia; o cinturão da Precordillera; a bacia de antepaís de Bermejo; e os afloramentos ocidentais da Sierra Pampeanas (Alonso et al. 2011). No sentido leste, encontra-se a Bacia de Rodeo-Iglesia, que representa uma depressão alongada norte-sul situada em um lineamento que se formou devido a colisão alóctone entre o terreno de Chilenia contra a América do Sul durante o Devoniano (Ramos et al, 1984). Essa bacia que separa a Cordilheira dos Andes da Precordillera é preenchida por sedimentos e rochas vulcânicas que atingem até 1400 metros de espessura. Rochas sedimentares intercaladas com numerosos níveis vulcânicos de queda, derrames de lava, domos riolíticos e fluxos piroclásticos caracterizam o preenchimento da mesma (Alonso et al. 2011). Na Bacia de Rodeo-Iglesia, o vulcanismo oligoceno é representado pela Formação Las Trancas que é sobreposta por arenitos, pelitos e conglomerados pertencentes à Formação Rodeo.

Métodos

Foram concentrados por gravimetria e separação na lupa binocular, grãos de zircão de três amostras de rochas vulcânicas da bacia Rodeo-Iglesia. Imagens de elétrons retroespalhados e catodoluminiscência foram obtidas no Microscópio eletrônico de Varredura marca Jeol Quantas 450. As análises isotópicas U-Pb foram realizadas num

espectrômetro de massa *Thermo Finnigan Neptune Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* acoplado com um laser New Wave 213µm Nd-YAG (LA-MC-ICPMS). As condições de analises, padrões e redução de dados são descritas em Buhn et. al. (2009). Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. As rochas são dois corpos ígneos que afloravam na bacia de Rodeo-Iglesia.

Resultados

Foram analisados 54 zircões da amostra R-1, localizada na parte sul da bacia. Trata-se de uma rocha vulcânica ácida que correspondente a um domo riolítico com evidências de mistura de magma. Os cristais de zircão são na sua maioria prismáticos e apresentam faces euédricas e zonação magmática. Dos cristais analisados, cinco zircões deram uma idade concordante de 8.22±0.11 Ma. A amostra R-3 é um depósito de queda localizado na base da Formação Rodeo. Desta amostra foram analisados 28 grãos de zircões. Os cristais são subeuedrais a euedrais e a maioria deles apresenta zonação. São comuns os cristais com núcleos de idade aproximada de 1000 Ma (Greenviliano), o que pode ser evidência de um retrabalhamento proveniente do embasamento da Precordillera. Do total de cristais analisados, seis grãos de zircão deram uma idade concordante de 8.71±0.16 Ma.

Discussões/Conclusões

No presente trabalho foi obtida a idade de duas rochas vulcânicas representativas da evolução da bacia de *piggy-back* terciária de Rodeo-Iglesia utilizado pelo método U-Pb em zircão. O estudo teve por objetivo, determinar a idade do magmatismo, representado por depósitos efusivos e explosivos, e assim também determinar a idade do primeiro cavalgamento que teria originado esta bacia. O início da sedimentação na bacia foi dominado por dois sistemas deposicionais maiores, o primeiro de tipo *muddy playa lake* e o segundo de tipo cunhas fluviais. As rochas vulcânicas, R-1 e R-3, têm idades de cristalização de 8.22±0.11 Ma e 8.71±0.16 Ma respectivamente. Essas idades indicam que o magmatismo, representado pelos depósitos efusivos do domo riolítico (R-1) e pelos depósitos de cinza (R-3) tem praticamente a mesma idade. Idades do vulcanismo foram obtidas para o sul da bacia, na localidade de Las Flores (Alonso et al., 2011). Alguns depósitos de cinza intercalados com os depósitos de *playa lake* forneceram idades de 11.1±0.3 Ma, similiares as obtidas neste trabalho. Outras idades de 8.3±1.3 Ma (K/Ar em biotita) para os ignimbritos na localidade de Cerro Negro de Iglesia ou de 9.5±0.2 Ma para os fluxos piroclásticos na região de Cuesta del Viento (Alonso et al., 2011) também são similares aos obtidos neste trabalho. Os depósitos de *playa lake* forneceram uma idade de

6.7±1. Ma (Ré et al., 2003) e 6.7±1.2 Ma (Ruskin and Jordan, 2007). Essa idade resulta um pouco mais nova de aquela obtida durante esse trabalho e das idades de vulcanismo obtidas mais para o sul. A idade do depósito de cinzas R-3, possibilitou também inferir quantitativamente a idade do primeiro levantamento, denotado pelo empurrão de La Tranca. Esse primeiro cavalgamento teria segmentado a bacia de antepaís em bacias de *piggy-back*, com a sedimentação da Fm. Rodeo concomitante com os depósitos de queda (R-3). Em função das idades obtidas, o primeiro levantamento teria sido sincrônico com o vulcanismo. Análises geoquímicas e isotópicas nas amostras de rochas vulcânicas, como também a caracterização pelos isótopos de Hf dos zircões analisados pelo método U-Pb, forneceram informações importantes sobre as fontes do magmatismo da área.

Bibliografia

Alonso, S., Limarino, C.O., Litvak, V., Poma, S.M. y Suriano, J. 2011. Paleogeographic, magmatic and paleoenviremontal scenarios at 30º SL during the andean orogeny: cross sections from the volcanic-arc to the orogenic front (San Juan Province, Argentina). En Salfity J.A. y Marquillas R.A. (eds.) Cenozoic Geology of the Central Andes of Argentina, Publicación especial del Instituto del Cenozoico (en prensa).

Bowen, D.W., Weimer, P., Scott, A.J., 1993. The relative success of siliciclastic sequence stratigraphic concepts in exploration: examples from incised valley fill and turbidite systems reservoirs.

BÜHN B, PIMENTEL MM, MATTEINI M AND DANTAS EL. 2009. High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MCICPMS). An Acad Bras Cienc 81: 99–114.

DeCelles, P.G., Giles, K.N., 1996. Foreland basin systems. Basin Res. V 8, 105-123.

Faure, G. 1986. Principles of Isotope Geology, 2nd ed. xv + 589 pp. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons.

Jordan, T.E., 1995. Retroarc foreland and related basins. *In* Busby, C.J., and Ingersoll, R., eds. Tectonics of sedimentary basins. Cambridge, MA, Blackwell Science, p. 331–363.

Neves, B. B. B., 2011, Glossário de Geotectônica. São Paulo: Oficina de Textos, v 1, 17-18 pp, 86 pp.

Ramos, V.A., Jordan, T., Allmendinger, R., Mpodozis, C., Kay, S.M., Cortés, J., Palma, M., 1984. Chilenia:un terreno alóctono en la evolución paleozoica de los Andes Centrales. IX Congreso Geológico Argentino, Actas 2,84 –106.

Ré, G.H., Jordan, T.E., and Kelley, S., 2003, Cronología y paleogeografía del Terciario de la cuenca intramontana de Iglesia septentrional, Andes de San Juan, Argentina: Revista de la Asociación Geológica Argentina, v. 58, p. 31-48.

Ruskin, B.G., and Jordan, T.E., 2007, Climate change across continental sequence boundaries: paleopedology and lithofacies of Iglesia Basin, northwestern Argentina: Journal of Sedimentary Research, v. 77, p. 661-679.

Sinclair, H.D., 1997. Tectonostratigraphic model for underfilled peripheral foreland basins: na Alpine perspective. Geol. Soc. Am. Bull, V 109, 324-346.

Song, Y., Zhao, M., Liu, S., Qin, S., Hong, F., 2005. Features of hydrocarbon accumulation in three types of foreland basins in China. Petrol. Explor. Dev. 32 (3): 1-6.

Geocronologia U-Pb por La-ICP-MS e petrografia do maciço São Carlos – Província Estanífera de Rondônia

Beatriz P. DEBOWSKI[1], Mauro César GERALDES[1], Camila NOGUEIRA[1], Bruna Saar DE ALMEIDA[1]

[1]Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Resumo

Datações U-Pb por ICP-MS-LA foram realizadas em quatro amostras do Maciço São Carlos, representante dos granitos mais jovens de Rondônia pertencente à Província Estanífera do mesmo estado. As amostras datadas são granitos de coloração rosada e granulação grossa a porfírica com mineralogia principal composta por feldspato pertítico a mesopertítico, quartzo, plagioclásio em menor proporção, biotita e em alguns casos anfibólio. As idades obtidas foram de 986 ± 14 Ma, 974 ± 10 Ma, 992.7 ± 8 Ma e 996 ± 8 Ma e representam a idade de cristalização do maciço. Tais idades são concordantes outras reportadas na bibliografia ratificando a inclusão do maciço nos granitos mais jovens de Rondônia, os quais estão diretamente associados às mineralizações mais significativas de cassiterita do estado.

Palavras-chave: Geocronologia U-Pb, Província Estanífera de Rondônia, Maciço São Carlos

1. Introdução

A Província Estanífera de Rondônia, localizada na porção sudoeste do Cráton Amazônico, abriga um dos mais significativos depósitos de cassiterita do Brasil. Além da cassiterita, também hospeda mineralizações de W, Nb, Ta, berilo e topázio (Bettencourt *et al*. 1999). O Maciço São Carlos é um dos representantes dos *Younger Granites of Rondônia,* denominação inicial dada por Kloosterman (1968) para diversos corpos graníticos situados na porção central do estado, que atualmente se aplica apenas a corpos com idade entre 998 e 974 Ma.

De acordo com Santos *et al*., (2007) a formação de corpos graníticos na região de Rondônia está relacionada à presença de extensas zonas de fraqueza crustal na porção SW do Cráton, Província Rio Negro – Juruena, as quais permitiram a ascensão e o alojamento de corpos graníticos, que compõem a Província Estanífera de Rondônia..

De acordo com Bettencourt *et al*., (1999) a Província é composta por pelo menos sete suítes de granitos Rapakivi: Suíte Serra da Providência (1400 ± 57 Ma), Suíte Santo Antônio (1406 ± 32 Ma), Suíte Teotônio (1387 ± 16 Ma), Suíte Alto Candeias (1346 ± 5 Ma), Suíte São Lourenço-Caripunas (1309 ± 24 Ma), Suíte Santa Clara (1081 ± 50 Ma) e Suíte Intrusiva Rondônia (998 ± 4 Ma).

O embasamento de boa parte das sete Suítes é representado pelo Complexo Jamari, que é composto por uma intercalação de gnaisses orto e para-derivados deformados, em condições metamórficas de fácies anfibolito de alta temperatura a granulito (Scandolara, 2006).

As datações de Bettencourt *et al* (1999) incluíram três maciços da Suíte Intrusiva Rondônia, dentre eles o São Carlos, obtendo-se a idade de 995 ± 73Ma para o biotita-hornblenda álcali-feldspato granito.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é contribuir com o conhecimento da evolução petrogenética da Província Estanífera de Rondônia e de forma mais ampla do SW do Cráton Amazonas. Para tal são apresentados neste trabalho resultados de datações U-Pb realizados pelo método LA-ICP-MS, além de descrições petrográficas dos litotipos analisados que compõem o maciço São Carlos.

3. Materiais e métodos

As amostras selecionadas para datação pelo método U-Pb por La-ICP-MS passaram por um processo de preparação que incluiu: britagem, moagem, peneiramento, bateia, separação em líquido denso e separação magnética no Franz. Após a coleta dos zircões com auxílio de uma lupa binocular, estes foram dispostos em uma resina (*Epoxy*) que passou por um polimento com pasta de diamante até que os zircões estivessem expostos para que fossem analisados. O equipamento utilizado na datação foi um ICP-MS multicoletor Neptune plus acoplado a um laser photon machines 193 mm. Foram escolhidos vinte e sete zircões diferentes de cada amostra para serem analisados. Os dados foram dispostos em uma tabela *Excel* e também foi utilizado o software *Isoplot* para tratamento dos dados e confecção das concórdias.

4. Resultados e conclusões

4.1. Petrografia

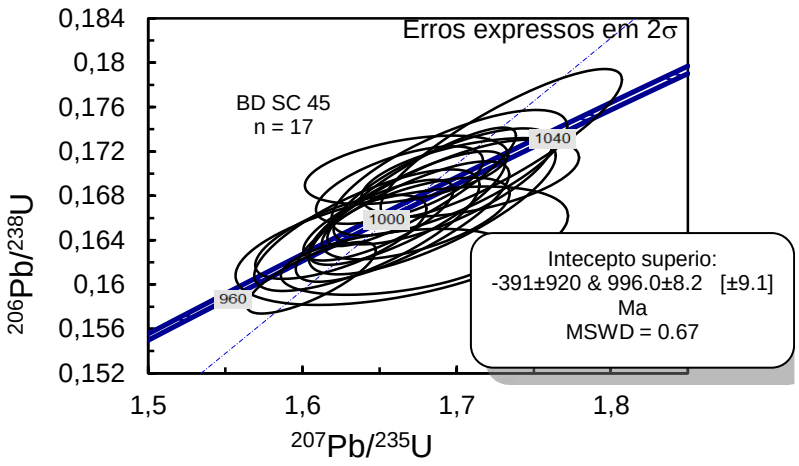
Os litotipos do maciço São Carlos apresentam predominantemente cor rosada e granulações que variam de média a grossa, por vezes porfirítica. Duas fácies foram distinguidas de acordo com a variação mineralógica. Uma apresentou mineralogia principal composta por feldspato pertítico a mesopertítico, quartzo xenomórfico que ocorre na forma de grandes cristas com até 2 mm ou na forma de pequenos grãos intersticiais, plagioclásio

na forma de ripas subédricas e como máficos biotita, bem alterada com as bordas serrilhadas e anfibólio xenomórfico de coloração esverdeada. A segunda fácies é composta por quartzo anédrico, microclina e biotita como minerais principais, além de plagioclásio, em menor proporção, o qual ocorre em pequenas ripas. Ambas as fácies apresentam alterações sericíticas e cloríticas com intensidades variáveis além de zircão, titanita e opacos como minerais acessórios.

4.2. Geocronologia U-Pb

As amostras escolhidas para datação pelo método U-Pb pertencem as fácies grossa a porfiríticas caracterizadas pela presença de feldspato pertítico a mesopertítico. O tamanho do *spot* utilizado nas análises foi de 30 µm e a frequência de 8 a 10 Hz. Os resultados das análises geocronológicas realizadas em quatro amostras do Maciço São Carlos forneceram idade de 986 ± 14 Ma, 974 ± 10 Ma numa primeira etapa de aquisição de dados e idades de 996 ± 9 Ma e 992.7 ± 10 Ma numa segunda etapa (dados inéditos). A figura 1 mostra as concórdias geradas na segunda etapa de aquisição de dados. Do total de vinte e sete zircões analisados de cada amostra dezessete foram utilizados para a confecção da concórdia da amostra BD SC 45 e vinte e quatro da amostra BD SC 46, valores expressos nos gráficos pela letra n.

Datações anteriores realizadas por Bettencourt *et al*. (1999) pelo método U-Pb convencional indicaram uma idade de 995 ± 73 Ma para um biotita-hornblenda álcali-feldspato granito e 974 ± 6 Ma para um piroxênio-anfibólio álcali-feldspato sienito, ambos do Maciço São Carlos. As idades obtidas neste estudo são concordantes com as idades reportadas na bibliografia, ratificando que o maciço São Carlos é um dos representantes dos Granitos mais jovens de Rondônia.



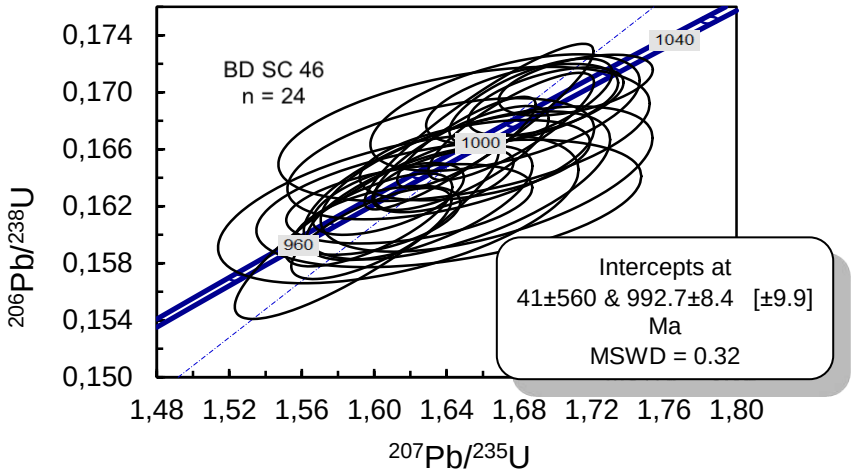


Figura 1: Diagrama concórdia para as amostras da segunda etapa de aquisição de dados do maciço São Carlos. As idades obtidas foram de 996 ± 9 Ma e 992.7 ± 10 Ma no intercepto superior e são interpretadas como idades de cristalização dos zircões analisados.

Análises isotópicas de Lu-Hf serão realizadas nestas amostras e fornecerão dados como idade modelo T_{DM}, além de indicações petrogenéticas que associadas aos dados de U-Pb irão possibilitar um melhor entendimento do ambiente de formação desses granitos, temática que ainda causa controversas, e da relação da formação dos granitos rapakivi, relacionados às mineralizações de Sn, W, Nb, Ta, Cu, Pb, Zn e F, com a evolução tectônica da porção SW do Cráton Amazonas.

5. Referências Bibliográficas

BETTENCOURT J. S., TOSDAL R. M., LEITE W. B. Jr., PAYOLLA B. L. 1999. Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondônia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil – I. Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications. In: Precambrian Research 95: 41-67.

KOLOOSTERMAN J. B. 1968. Uma Província do tipo nigeriana no sul da Amazônia. Rev. Eng., Miner. e Metal., Rio de Janeiro, XLVII (278):59-64 e XLVII (280):167-168

ROMANI, S. J. Geologia e Geoquímica do Complexo Granitóide de Massangana e sua relação com as mineralizações de estanho. Salvador – BA, 1982. Dissertação de Mestrado, Curso de pós-graduação em geociências, Salvador – Bahia, 1982. 85p.

SANTOS, A. R., VENEZIANI, P., OKIDA, R. E BETTENCOURT, J. S. 2007. Contribuição do sensoriamento remoto e da aerogeofísica na caracterização dos controles estruturais no alojamento de granitos proterozóicos em zonas de cisalhamento, em parte do Estado de Rondônia (Brasil) *In*: Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Florianópolis, Brasil, 21-26 abril 2007, INPE, p. 2163-2170.

SCANDOLARA, J. E. 2006. Geologia e Evolução do Terreno Jamari, Embasamento da Faixa Sunsás/Aguapeí, Centro Leste de Rondônia, Sudoeste do Cráton Amazônico. Tese de doutorado nº 78 - Universidade de Brasília, Instituto de Geociências.

SOUZA, V. S., BOTELHO, N. F., DANTAS, E. L., LAUX, J. H. 2007. Geoquímica e geologia isotópica (Sm-Nd e U-Pb) de magmatismo traquítico no depósito de estanho do Bom Futuro (RO). Rev. Brasileira de Geociências, dezembro de 2007, vol. 37(4): p 660-667.

Geoquímica Médica

MACRO E MICRONUTRIENTES E ELEMENTOS NOCIVOS A SAÚDE AMBIENTAL EM SOLOS DA REGIAO SUDESTE DO BRASIL

Cassio Roberto da SILVA, Eduardo Paim VIGLIO, Fernanda Gonçalves CUNHA, Felipe Brito MAPA

CPRM-Serviço Geológico do Brasil, cassio.silva@cprm.gov.br; eduardo.viglio@cprm.gov.br; fernanda.cunha@prm.gov.br; felipe.mapa@cprm.gv.br

RESUMO

Os trabalhos de geoquímica com amostragens de baixa densidade de solos em execução pela CPRM nos ultimos 8 anos apontaram resultados significativos para região sudeste, relativa a abundância e deficiência de macro e micro elementos e aqueles nocivos a saúde ambiental. Estima-se que cerca de 30% (277.000 km²) da região sudeste apresentam deficiência dos nutrientes Ca, Mg, S, P, Co, Cr, Cu , Mn, Mo, Ni, Sn e Zn. Estima-se que cerca de 20% (185.000 km²) da região sudeste contem no solo elementos que podem causar problemas a saúde como Al, As, Ba, Pb, Li, Hg, La, Ti, U e W.

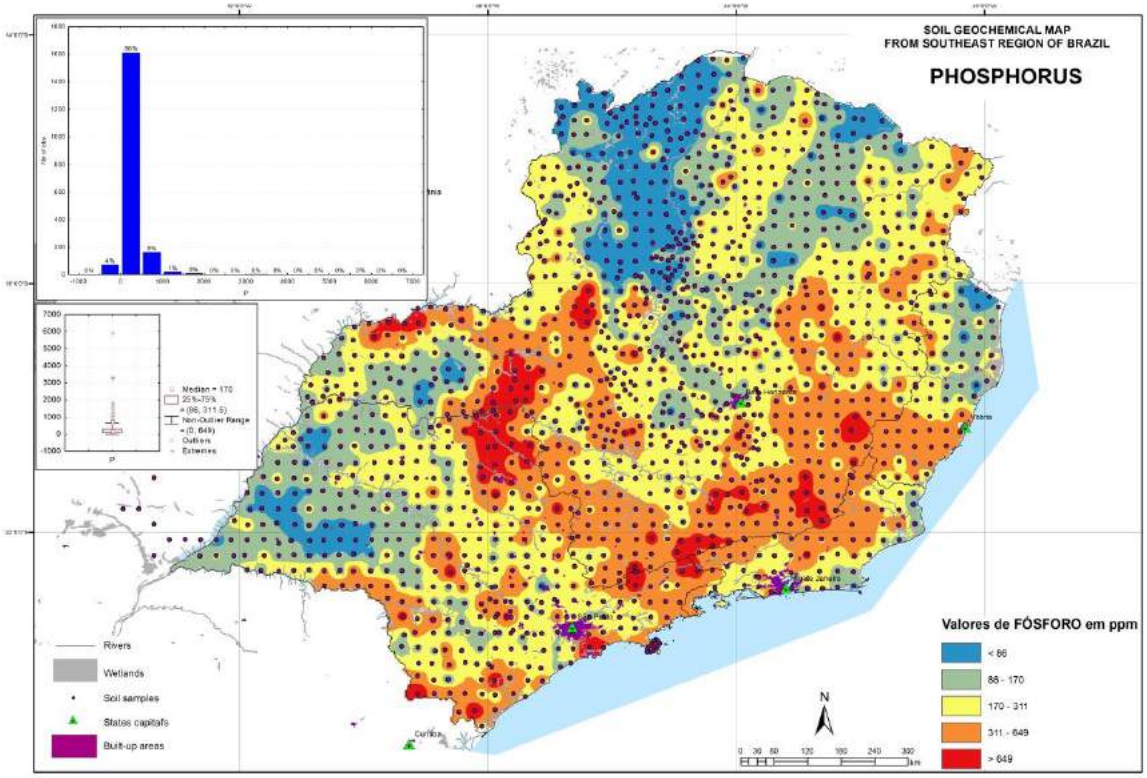
Palavras-chave: Geoquímica de Baixa Densidade no Sudeste, Macro e Micronutrientes em Solos, Elementos Nocivos a Saúde Ambiental no Sudeste.

INTRODUÇÃO

Os estudos foram realizados na região sudeste do Brasil, constituída pelos estados de São Paulo(SP), Minas Gerais(MG), Rio de Janeiro(RJ) e Espirito Santo(ES); numa área de 924.619 Km². O total da coleta de solos foi de 1.540 amostras, numa malha de aproximadamente 25x25km. O solo foi pulverizado a 150# e analisados 52 elementos por ICP-MS, incluindo os macronutrientes Ca, Na, P, Mg e S; micronutriente como B, Co ,Cr, Cu, F, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Se, Sn e os tóxicos como Zn Al, Ag, As, Ba, Be, Cd, Hg, La, Li, Pb, Sb, Te,Ti, Tl, U e W.

RESULTADOS

Os resultados para os nutrientes apresentam os seguintes valores:, Ca (mediana=0,017%, maximo=0,25%), Mg (mediana=0,02%, maximo=0,22%), Na (mediana=0,005%, maximo=0,14%), P (mediana=170ppm, maximo=649ppm), Fe (mediana=3,41%, maximo=12,9%) K (mediana=0,03%, maximo=0,16%) S (mediana=0,005%, maximo=0,08%), Zn (mediana=11ppm, maximo=53ppm), Mn (mediana=161ppm, maximo=705ppm), Co (mediana=2,4ppm, maximo=25ppm), Cu (mediana=12,4ppm, maximo=60ppm), Cr (mediana=32ppm, maximo=130ppm), Mo (mediana=0,64ppm, maximo=2,25ppm), Ni (mediana=6,7 ppm, maximo=30ppm), Se (mediana= 0,62 ppm, maximo=1ppm) and Sn (mediana=1,9ppm, maximo=6ppm), Figura 1.



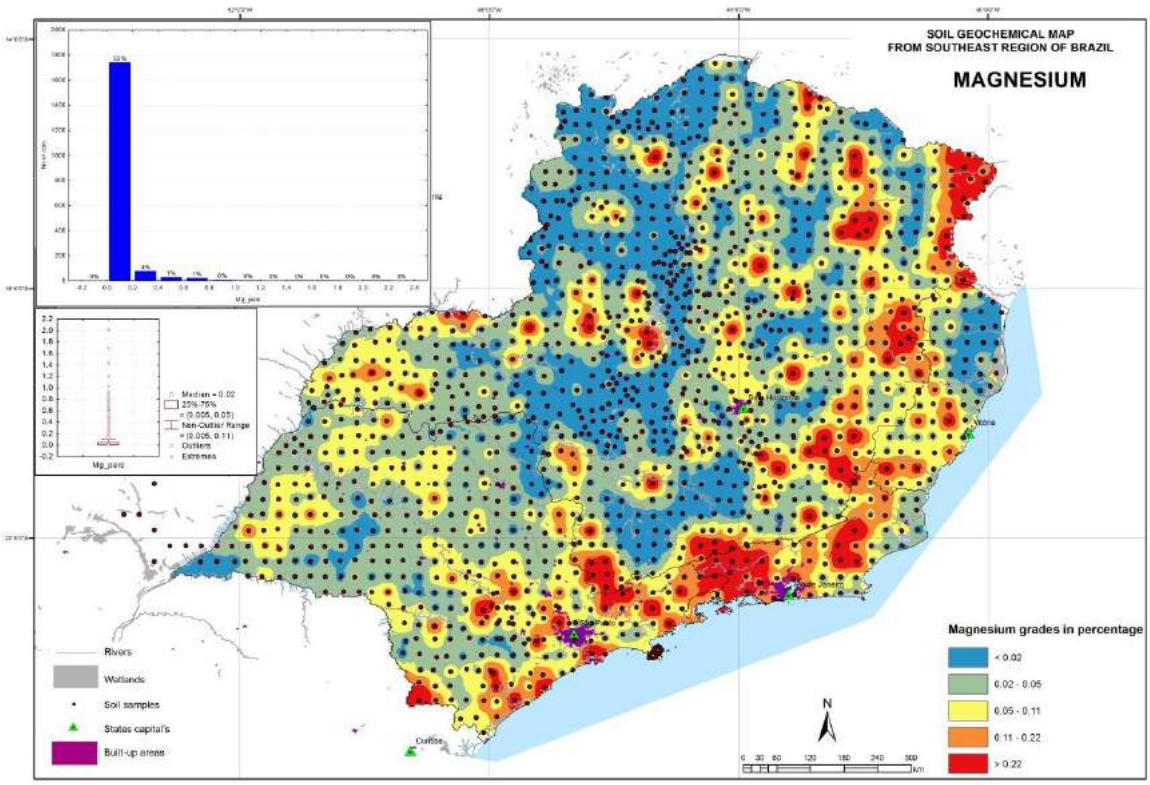


Figura 1 – Distribuição de fósforo (ppm) e magnésio (%) em solos na região sudeste do Brasil (SP, MG, RJ e ES).

Os resultados para os elementos nocivos a saúde ambiental são: Al (mediana=2.33% maximo=8.72%), As (mediana=2ppm, maximo=15ppm), Ba (mediana=22ppm maximo=150ppm), Cd (mediana=0,005ppm, maximo=0,10ppm), Pb (mediana=11ppm, maximo=72ppm) Li (mediana=2ppm, maximo=11ppm), Hg (mediana=0,02ppm, maximo=0,50ppm), La (mediana=13,2ppm, maximo=52,5ppm), An (mediana=0,18ppm, maximo=2ppm), Ti (mediana=0,05ppm, maximo=0,24ppm), U (mediana=0,88ppm, maximo=3,01ppm) and W (mediana=0.,05ppm, maximo=0,4ppm), Figura 2.

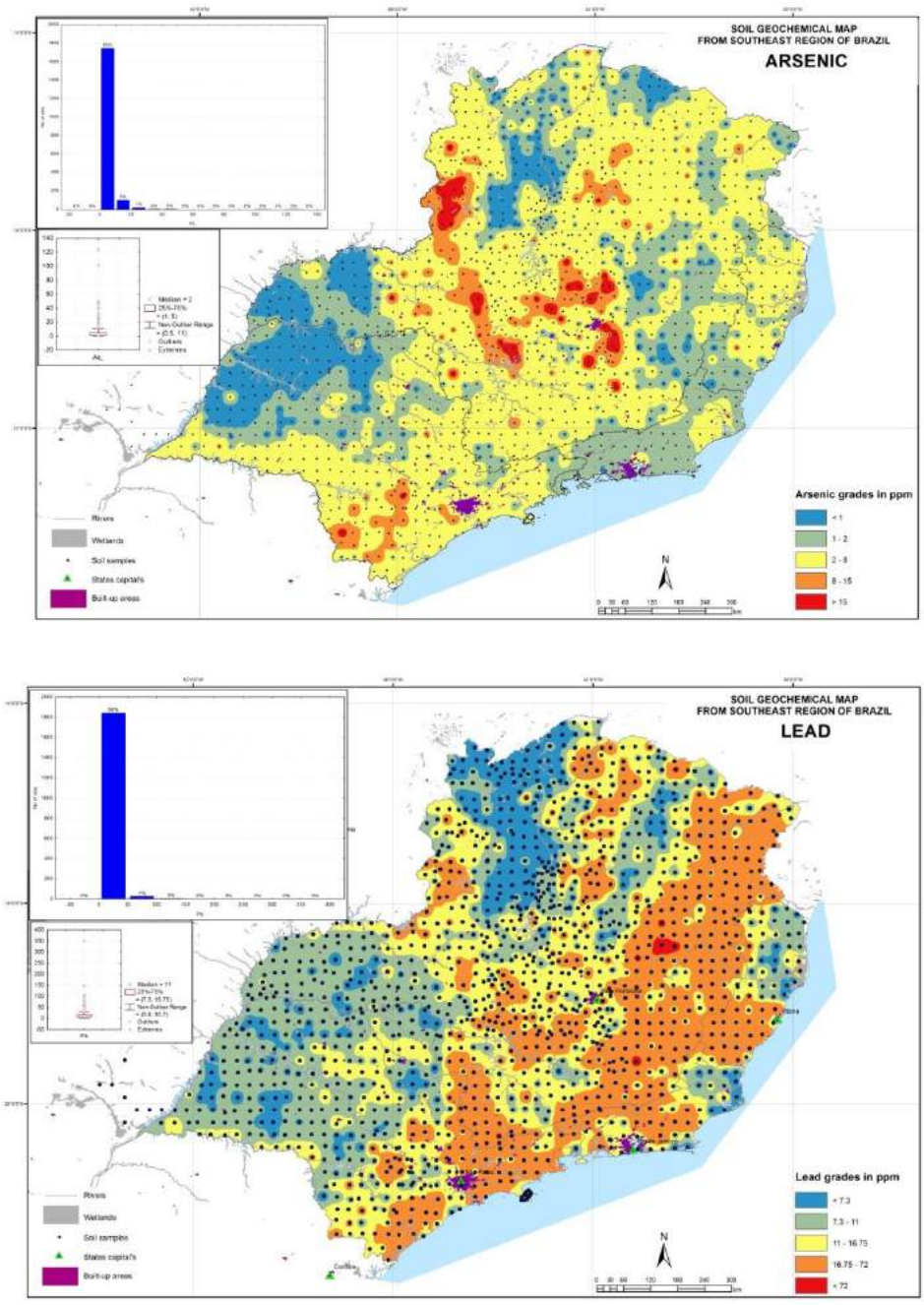


Figura 2 – Distribuição em ppm de arsênio e chumbo em solos na região sudeste do Brasil (SP, MG, RJ e ES)

CONCLUSÕES

Na região sudeste tem-se à correlação espacial de baixos teores dos nutrientes Ca, Mg, S, P, K e Co nas porções NW, E, SE de São Paulo, NW, W, S e centro E de Minas Gerais e N do Espírito Santo. Os micronutrientes Cr, Cu , Ni e Zn apresentam baixos teores nas porções E, NW e NE dos estados de São Paulo e Minas Gerais, e N dos estados do Rio de Janeiro e Espirito Santo. O Mo e Sn no NW, E de São Paulo, NW, centro W e SE de Minas Gerais. E, o Mn nas porções N, centro E e NE de Minas Gerais e N do Espírito santo. Estima-se que do total da área da região sudeste cerca de 277.000 km² (30%) da região sudeste apresentam deficiência aos nutrientes elencados acima.

O Al apresenta valores elevados nas regiões NE de São Paulo e W-SW-S-SE de Minas Gerais. O As no SE em São Paulo e no W-SE e porção central de Minas Gerais. O Ba, Pb, Li, Hg, La, Ti, U e W nas regiões costeiras de São Paulo, Rio de Janeiro e Espirito Santo e SE-E-NE de Minas Gerais. Estima-se que do total da área da região sudeste cerca de 185.000 km² (20%) da região sudeste apresentam valores preocupantes para a saúde humana dos elementos descritos acima.

Estes resultados estão sendo enviados para órgãos federais e estaduais responsáveis pelos setores da agricultura, saúde e meio ambiente, visando a segurança e melhoria alimentar e a saúde ambiental das populações que vivem na região sudeste do Brasil.

AVALIAÇÃO POR FUROS DE TRADO DA CONTAMINAÇÃO DE Pb E Cd NA AV. RUI BARBOSA, SANTO AMARO, BRASIL

VIGLIO, Eduardo P.[1], CUNHA, Fernanda. G. da[1] e ANJOS, José A. S. A. dos[2]

[1] Serviço Geológico do Brasil – Rio de Janeiro [2] Universidade Federal da Bahia - UFBA

ABSTRACT

Situated in the city of Santo Amaro, which is located on the northeast coast of Bahia's State and distant 78 km from the State's capital Salvador, where was an active metallurgy to process ore of lead (between 1960-1993) causing contamination in the environment due to atmospheric particulate emissions with high concentrations of Pb (Lead) and Cd (Cadmium) and the deposition of slag as paving material of the streets of the city. In addition to the execution of a campaign of a auger drilling survey by holes with depth of up to 5 meters, nearby the metallurgy's site, in the Rui Barbosa Avenue, to characterize the depth reached by the high levels of Cadmium and Lead, both as in natural soils as embankment material. A field survey and investigation were carried out along 29 Auger holes drilled on 200 x 100 meters grid survey with a total of 66 metres sampled. Although the slag have been visually detected in only four of those holes, the others 24 showed Pb and/or Cd contamination in first half meter, within their values above the maximum recommended by Brazilian legislation CONAMA 420. The existence of the values above on the mainly background in the natural materials indicates that it could be related to the issue of the particulate contamination by the chimney and/or the migration of existing metals in slag used as the pavement. In addition to the Lead and Cadmium, the elements Ag, As, Ba, Cu, Hg, Mn, P, Sr and Zn also feature high levels in the sampling performed. So the conclusion is that 90% of the investigated region requires the taking off at least half 50 centimetres of the contaminated soil in all its extension in order to enable an environment free of contamination.

Key words: Pb contamination, Geochemical evaluation, Santo Amaro – Brazil

1. Introdução

Na cidade de Santo Amaro, situada no litoral do estado da Bahia e distante 130 km da capital Salvador esteve em atividade uma metalurgia para processar minério de Chumbo entre 1960 a 1993, causando contaminação nos arredores devido a emissões de particulados atmosféricos com altas concentrações de Pb (Chumbo) e Cd (Cádmio) e da deposição da escória como material de pavimentação da cidade.

2. Trabalhos Efetuados

Desde 2012, o Serviço Geológico do Brasil – CPRM em parceria com a UFBA (Universidade Federal da Bahia) efetuam uma série de estudos na região, como a determinação do background regional da bacia hidrográfica do rio Subaé, a coleta de

detalhe de materiais de construção contaminados no sítio da metalurgia, a coleta de sedimentos de rua, coletas de poeiras residenciais, geofísica com GPR nas ruas da cidade e a execução de uma campanha de furos de trado com profundidade de até 5 metros, próximo da metalurgia, visando caracterizar a profundidade alcançada pelos elevados teores de Cádmio e Chumbo, tanto nos solos naturais quanto nas regiões aterradas por materiais diversos. Foram efetuados 29 furos de trado em malha de 200 x 100 metros com um total de 66 metros perfurados e 5 linhas investigadas (Fig.01)

3. Resultados Obtidos

Apesar de a escória ter sido, visualmente detectada, em apenas quatro destes furos, 24 mostraram contaminação de Pb e/ou Cd no primeiro meio metro, em valores acima dos máximos recomendados pela legislação brasileira CONAMA 420 que regula o uso dos solos, tanto para o uso agrícola (180 ppm para Pb e 3 ppm para Cd), residencial (300 ppm para Pb e 8 ppm para Cd) e industrial (900 ppm para Pb e 20 ppm para Cd). Os valores médios de Pb e Cd encontrados para o intervalo de 0,00 a 0,50 cm variaram de 2166 e 13,9 ppm para o material de aterro a 586 e 3,3 ppm para o solo natural; para o intervalo de 0,50 cm a 1,00 m variaram de 472 e 2,2 ppm para o material de aterro a 272 e 1,6 ppm para o solo natural; e para o intervalo de 1,00 a 1,50 m variaram de 83 e 1,1 ppm para o material de aterro a 67 e 0,66 ppm para o solo natural (Fig02).

4. Conclusões

A existência de valores acima do background principalmente em materiais naturais indica que pode se tratar de contaminação relacionada à emissão dos particulados pela chaminé e/ou a migração dos metais existentes na escória usada como pavimento. Além de Chumbo e Cádmio, os elementos Ag, As, Ba, Cu, Hg, Mn, P, Sr e Zn também apresentam teores elevados na amostragem efetuada. Conclui-se que 90% da região investigada necessitam de uma decapagem de pelo menos meio metro de profundidade em toda a sua extensão de forma a viabilizar um ambiente isento de contaminantes. Esta área delimita um volume de 207 mil metros cúbicos para a retirada do material contaminado para permitir o uso residencial (>300ppm de Pb) e de 115 mil metros cúbicos para a retirada o material para permitir o uso industrial (>900 ppm de Pb) (Fig03).

Fig01: exemplo de perfil de trado executado

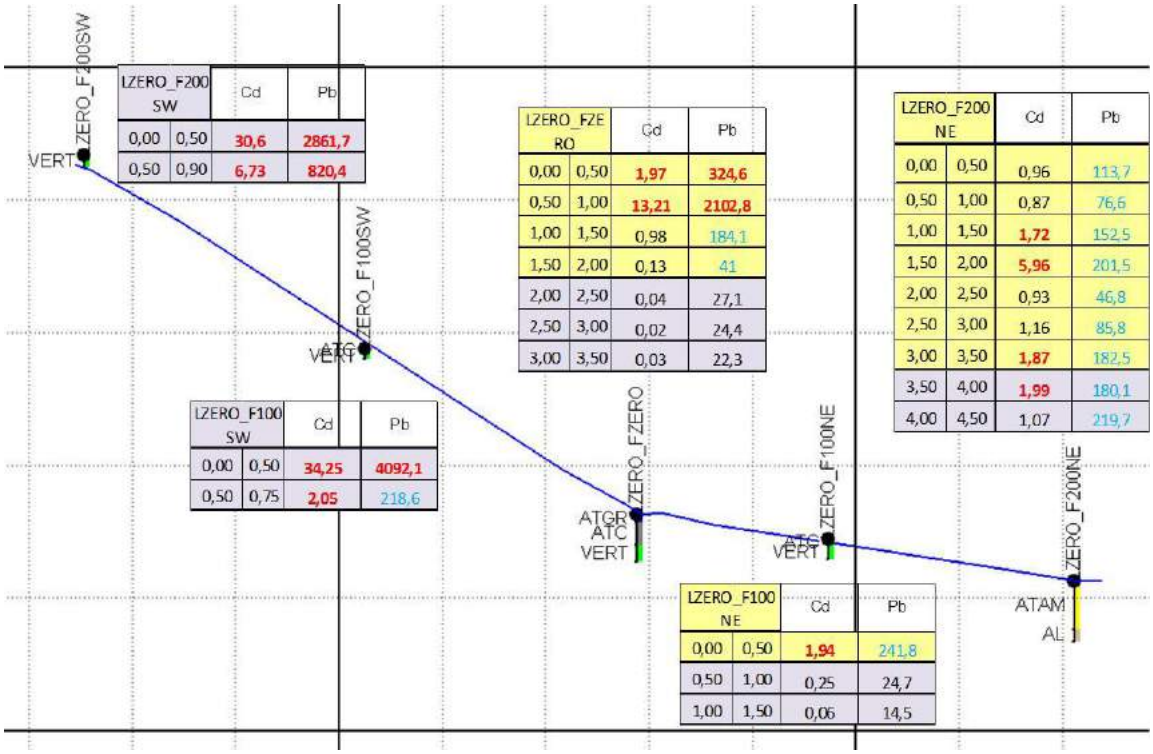


Fig02: Fluxograma resumo da contaminação em materiais naturais e de aterro.

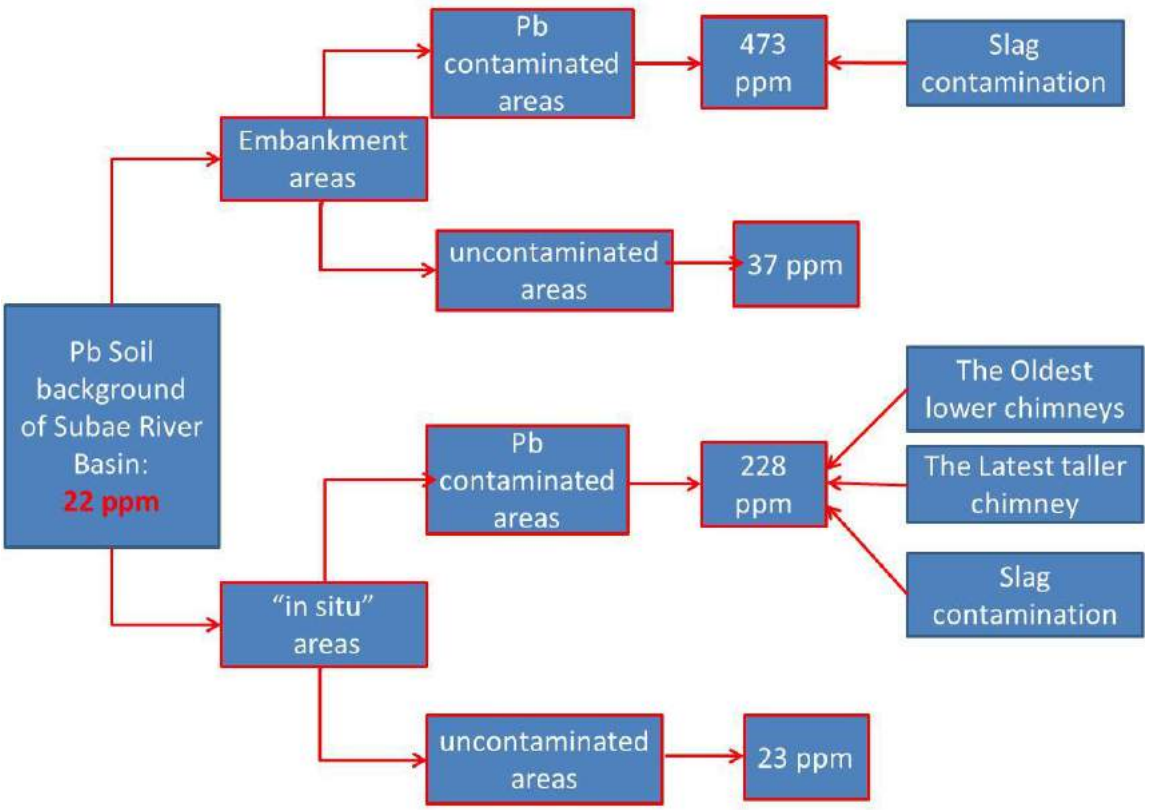
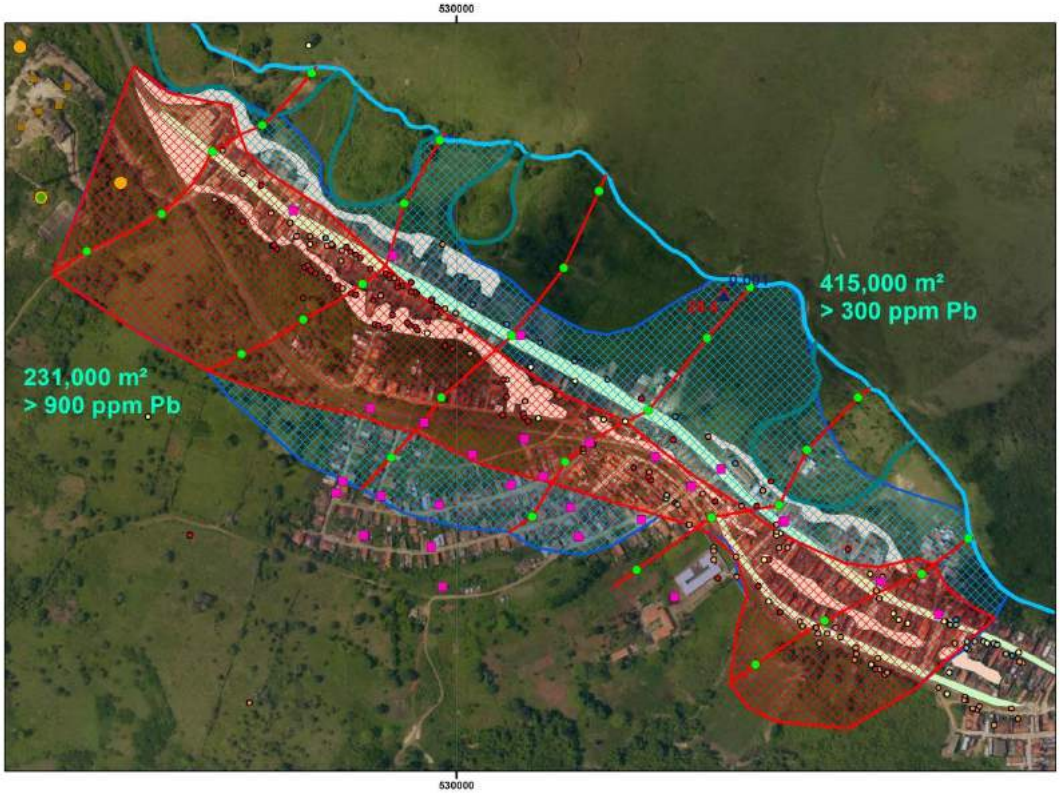


Fig04: mapa com a localização dos furos de trado executados e delimitação da área a ser decapeada para uso residencial e industrial



5.Referências

Viglio, E. P. et al (2014) – **Projeto Geoquímica Multi-Uso no Estado da Bahia – O Atlas Geoquímico da Bacia do rio Subaé** – Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, 2014.

Cunha, F. G et al (2014) - **Metais pesados nos sedimentos de rua da cidade de Santo Amaro, Bahia** – Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, 2014.

Rabelo, T. S.(2010) - **ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO REMANESCENTES DE CHUMBO E CÁDMIO NO MUNICÍPIO DE SANTO AMARO - BA** – Dissertação de Mestrado – UFBA.

ANJOS, J. A. S. A. dos. **Avaliação da Eficiência de uma Zona Alagadiça (Wetland) no Controle da Poluição por Metais Pesados**: O Caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificacao/BA. Tese de Doutorado. Escola Politecnica da Universidade de Sao Paulo. Sao Paulo, 2003.

ANJOS, J. A. S. A. dos. **Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados – estudo de caso.** Dissertacao de Mestrado. Escola Politecnica da Universidade de Sao Paulo. Sao Paulo, 1998.

METAIS PESADOS EM POEIRAS DOMICILIARES: SANTO AMARO – BAHIA

Fernanda G. da CUNHA[1]; José Ângelo S. dos ANJOS[2]; Simone S. MAGALHÃES[3]; Eduardo, P. VIGLIO[1]

[1]Serviço Geológico do Brasil-CPRM/RJ, fernanda.cunha@cprm.gov.br; [2]Universidade Federal da Bahia;[3]Universidade Federal do Rio de Janeiro/estagiária do Serviço Geológico do Brasil

RESUMO

Este artigo descreve o estudo realizado na cidade de Santo Amaro, no Recôncavo Baiano, o qual está inserido no Projeto Caracterização Geoquímica do Município de Santo Amaro, desenvolvido pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM, no Projeto Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade no Estado da Bahia. O objetivo principal foi avaliar a qualidade do ar inalado pela população dentro de suas residências, devido aos elevados teores de metais pesados, considerados tóxicos ao homem, encontrados em amostras de sedimentos de rua e de solos no perímetro urbano da cidade. Foram coletadas 38 amostras de poeiras no interior de residenciais, em locais próximos as áreas com elevados teores de metais em amostras de sedimentos de rua. Foram obtidos os seguintes teores: Ba (52 – 203 mg/kg), Pb (21 – 10.300 mg/kg), Cu (72 – 463 mg/kg), Cr (8 – 54 mg/kg) e Zn (121 – 56.600 mg/kg). Estes resultados indicam um elevado risco à saúde humana, especialmente para as crianças, uma vez que as mesmas podem, além de inalar, ingerir essas partículas contendo metais, junto com alimentos ou levando diretamente as mãos sujas à boca.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação Ambiental, Poeiras Domiciliares, Metais Pesados, Saúde Humana.

1. INTRODUÇÃO

A poeira doméstica tem sido identificada como um importante vetor de exposição por metais pesados, potencialmente tóxicos, para crianças e adultos. A composição da poeira tem uma forte influência de contaminantes provenientes de ambientes internos e externos, afetando a saúde humana por meio de exposição contínua (inalação, ingestão e contato direto com a pele). A absorção dérmica pode ocorrer pelo contato direto com mobílias, pisos e outros objetos e a inalação, pela suspensão ou resuspensão após as atividades como limpeza, brincadeiras e outros.

A presença de partículas metálicas, especialmente metais tóxicos, em amostras de poeira doméstica estão associados às fontes naturais e/ou antropogênicas. As diferentes concentrações de metais encontradas em poeiras das casas podem ser justificadas pelo grande número de variáveis existentes, como direção dos ventos, hábitos domiciliares, localização e altura (casas ou apartamento), entre outras.

Muitos estudos que procuram relacionar os efeitos da poluição do ar sobre a saúde humana têm mostrado uma relação direta entre a incidência de algumas doenças e os elevados teores de metais pesados em poeiras residenciais, considerados tóxicos ao homem, principalmente crianças. Os pesquisadores tem procurado mostrar uma correlação entre alguns efeitos adversos à saúde como irritação dos olhos e mucosas, alergias, insuficiência respiratória e cardiovascular, alterações do sistema imunológico, deficiência no aparelho reprodutor e até o desenvolvimento de câncer, em razão a exposição frente à poeira doméstica.

Em Adrianópolis, Paraná, uma usina metalúrgica de chumbo, pertencente a mesma empresa Plumbum, operou de 1946 a 1995, poluindo o ar e solo da região. Na área foi realizado um estudo das poeiras residenciais num raio de até 1 km da usina, em casas onde, crianças de 7 a 14 anos, apresentaram teores de chumbo no sangue acima de 20μm/dL. Os resultados obtidos mostraram que os teores de chumbo mais elevados nas poeiras foram encontrados em residências próximas a usina (De Capitani e Paoliello, 2012).

2. O MUNICÌPIO DE SANTO AMARO

O município de Santo Amaro fica situado na mesorregião Metropolitana de Salvador, no estado da Bahia. Em 1960, se instalou no município a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. para produção de lingotes de chumbo. A metalurgia encerrou suas atividades em 1993, tendo produzido e depositado indiscriminadamente 490.000t de escória contaminada com metais pesados, sobretudo chumbo e cádmio. A escória, considerada inócua, foi depositada nas áreas em torno das instalações da empresa e também utilizada para pavimentar logradouros públicos e, pela população, para aterrar pátios e fundações das casas.

A exposição da população, em especial crianças, morando num raio de 900 metros da Empresa, foi constatada em 1980, por meio de um exame clínico-laboratorial. Das 592 crianças avaliadas, 58,6% estavam com elevadíssimos níveis de chumbo no sangue. Em 2001, foram comparados os dados de três pesquisas de chumbo em sangue de crianças residentes na mesma área, e mostrou que a contaminação persistia.

Em 2013, o Serviço Geológico do Brasil-CPRM, em parceria com a UFBA, coletou 121 amostras de sedimentos de rua em diferentes locais, na área urbana de Santo Amaro. Os resultados mostraram elevadas concentrações de Ba, Cr, Cu, Pb e Zn. A partir deste estudo, realizou-se o presente trabalho, com o objetivo de verificar a acumulação de metais nas poeiras domiciliares, que podem estar afetando à saúde dos moradores, principalmente das crianças (Cunha, 2014).

METODOLOGIA DE COLETA DAS POEIRAS RESIDENCIAIS E ANÁLISE QUÌMICA

A coleta foi realizada durante o período seco, em novembro de 2014. Foram coletadas poeiras de 38 residências próximas aos locais onde foram obtidos teores mais elevados de chumbo nas amostras de sedimentos de rua. A composição das amostras não é homogênea, pois é composta de substâncias que variam de qualidade e quantidade dependendo dos hábitos domiciliares e da localização das residências.

A maioria das residências é de alvenaria de tijolos, acabamento cimentado no piso, com cômodos pequenos separados por meias-paredes, o telhado é apoiado em uma trama de caibros, sem forro. A poeira se acumula, em grande quantidade, nos caibros do telhado e nas meias-paredes, como ainda embaixo, atrás e em cima dos móveis, janelas e portas.

As amostras foram coletadas nos locais de maior acúmulo de poeira, mencionados acima, utilizando-se pincéis e pá de plástico, depois acondicionadas em sacos plásticos, devidamente identificados.

Foi proposto um questionário para se conhecer alguns hábitos que podem influenciar na qualidade do ambiente interno das residências.

As amostras coletadas foram analisadas no Centro Tecnológico de Análises – CETAN, através de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente – ICP/OES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 mostra os resultados encontrados para os elementos Ba, Cr, Cu, Pb e Zn nas amostras de poeiras residenciais.

Quando os resultados são comparados com os locais de coleta de sedimentos de rua há uma tendência de aumento das concentrações de metais nas poeiras residenciais com a proximidade destes locais. Observou-se ainda que a concentração mais elevada de chumbo em poeira foi obtida na residência mais próxima da usina metalúrgica, na rua Rui Barbosa, resultado similar ao obtido em Adrianópolis.

Tabela 1 – Sumário estatístico dos resultados analíticos das amostras de poeiras residenciais

Elemento (mg/kg)	Valor Mínimo	Valor Máximo	Mediana
Ba	52	203	102
Cr	8	54	24
Cu	72	463	238
Pb	21	10.300	153
Zn	121	56.600	475

CONCLUSÃO

A poeira decorrente da movimentação das partículas dos solos e dos sedimentos de rua por ventos, dos veículos e varredores de rua representam a origem do material que entra e se acumula sob a forma de poeira no interior das residências, representando uma via de exposição aos metais pesados para a população residente em Santo Amaro.

Estes resultados indicam um risco para a saúde humana, especialmente para as crianças, uma vez que as mesmas podem inalar e ingerir essas partículas contendo metais, junto com alimentos ou levando diretamente as mãos sujas à boca.

Frente a esses resultados, propõe-se, não só a remediação da área da usina metalúrgica e o monitoramento humano, mas também iniciar um programa de educação e higiene ambiental, paralelamente a um mutirão de limpeza do interior das residências, visando reduzir a exposição aos metais, especialmente ao chumbo, por parte das crianças.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cunha,F.G da.; Viglio,E.P.; Anjos,J.A.S.A.dos; Magalhães,S.S. Metais pesados nos sedimentos de rua da cidade de Santo Amaro, Bahia. In: 47Congresso Brasileiro de Geologia: Salvador. CDRom, 2014.

De Capitani, E.M. e Paoliello, M.M.B. Estudos de avaliação da exposição ambiental humana ao chumbo no Brasil: uma análise comparativa. In: Projeto Santo Amaro - BA. Aglutinando ideias, construindo soluções-diagnósticos. Eds.:Fernandes,F.R.C., Bertolino,L.C., Egler,S. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012, p.75-85.

Geoquímica Orgânica

Caracterização da Matéria Orgânica dos pelitos da Formação Ponta Grossa (Bacia do Paraná) por Carbono Orgânico Total (COT) e Isótopos Estáveis de Carbono ($\delta^{13}C$)

Anderson J. MARASCHIN[1], Luiz Frederico RODRIGUES[1], Alessandro da S. RAMOS[1], Rogério V. LOUREGA[1], João Marcelo KETZER[1]

[1]Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). anderson.maraschin@pucrs.br, luiz.frederico@pucrs.br, alessandro.ramos@acad.pucrs.br, rogerio.lourega@pucrs.br, jketzer@pucrs.br

Resumo

Rochas pelíticas que contenham matéria orgânica em sua constituição podem, teoricamente, serem consideradas como geradoras de hidrocarbonetos. Considerando essa premissa, os pelitos da Formação Ponta Grossa (Devoniano da Bacia do Paraná) foram caracterizados através dos teores de carbono orgânico total (COT) e isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) da matéria orgânica presente nessas rochas. Os resultados de COT permitiram caracterizá-los como rochas geradoras de hidrocarbonetos na bacia, enquanto que os valores de $\delta^{13}C$ estimaram a proveniência da matéria orgânica. Esses resultados permitiram uma caracterização geoquímica prévia dos pelitos da Formação Ponta Grossa, considerados como as rochas geradoras do Sistema Petrolífero Ponta-Grossa/Itararé-Rio Bonito.

Palavras-chave: Matéria orgânica, Rocha geradora, Formação Ponta Grossa, Bacia do Paraná

Abstract

Pelites containing organic matter theoretically can be considered as hydrocarbon source rocks. The pelites of the Ponta Grossa Formation (Devonian of the Paraná Basin) were characterized by the total organic carbon (TOC) and stable carbon isotopes ($\delta^{13}C$) of the organic matter present in these rocks. The results of TOC allowed characterize them as hydrocarbon generating rocks in the basin, while the $\delta^{13}C$ values estimated the provenance of the organic matter. These results allowed a previous geochemical characterization of pelites of the Ponta Grossa Formation, considered as source rocks of the Ponta Grossa-/Itararé-Rio Bonito Petroleum System.

Keywords: Organic matter, Source rock, Ponta Grossa Formation, Paraná Basin

1. Introdução

Embora a Bacia do Paraná, dentre as bacias sedimentares brasileiras, não seja potencialmente produtora de hidrocarbonetos, os pelitos da Formação Ponta Grossa são considerados como as rochas geradoras do Sistema Petrolífero Devoniano Ponta Grossa-Itararé/Rio Bonito. A geração de hidrocarbonetos a partir da maturação da matéria orgânica presente nessas rochas verifica-se na acumulação de gás nos arenitos-reservatório da Formação Campo Mourão, constituindo o campo de gás de Barra Bonita (Milani *et al.* 1990; Campos *et al.* 1998; Artur & Soares, 2002).

Para este estudo, foram utilizadas amostras de pelitos coletados em afloramentos da Formação Ponta Grossa, no Estado do Paraná, inicialmente analisados por microscopia ótica, cujas análises petrográficas revelaram a presença de matéria orgânica (MO),

heterogeneamente dispersa nessas rochas (Maraschin *et al.* 2015). Entretanto, para considerar essa MO como geradora de hidrocarbonetos são necessários diversos parâmetros de geoquímica orgânica. A quantificação de carbono orgânico na amostra é o primeiro parâmetro a ser realizado, obtido através da dosagem do teor de Carbono Orgânico Total (COT%).

Assim, o objetivo desse trabalho foi quantificar o carbono orgânico da MO presente nos pelitos da Formação Ponta Grossa através dos teores de COT, cujos resultados permitirão, em primeira instância, considerá-los como prováveis geradores de hidrocarbonetos. Adicionalmente, foram realizadas análises isotópicas de $\delta^{13}C$ na MO, cujos resultados indicaram a proveniência e composição da MO.

2. Contexto geológico da área de estudo

A Formação Ponta Grossa (Devoniano da Bacia do Paraná) é dominantemente argilosa, constituída de pelitos marinhos depositados em condições plataformais, com subordinadas intercalações de arenitos deltaicos (Milani *et al.* 2006). Os pelitos foram classificados como argilitos (por vezes sílticos) e siltitos (por vezes argilosos), maciços ou sutilmente laminados, levemente bioturbados, constituídos de argilominerais, quartzo monocristalino, muscovita, pirita, óxido de ferro e matéria orgânica (MO) (Figura 1). Apesar da constatação de MO, a técnica de microscopia ótica convencional não permitiu a identificação mais detalhada, caracterizando-a, assim, como matéria orgânica amorfa (Maraschin *et al.* 2015).

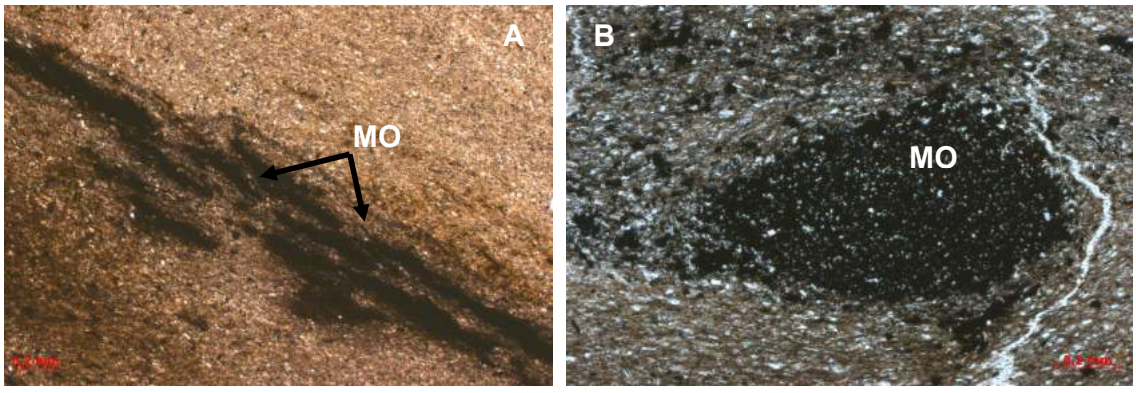


Figura 1 – Micrografias óticas representativas da matéria orgânica presente na microfácies argilito síltico. Na imagem (A) em luz natural, observa-se a matéria orgânica (setas) dispersa segundo a laminação incipiente da rocha e em (B) em luz polarizada, a matéria orgânica ocorre concentrada, sugerindo substituição de grão. Aumentos de 2,5x e 5x, respectivamente. (Adaptado de Maraschin *et al.* 2015).

3. Amostras e Metodologias

3.1 Amostras

As amostras utilizadas neste estudo correspondem aos pelitos descritos por Maraschin *et al.* (2015), os quais foram coletados em afloramentos na borda leste da bacia, próximos à cidade de Ponta Grossa (PR). Dentre essas amostras, foram selecionadas 4 para estudo pois, de acordo com a descrição petrográfica dos autores, são as que contêm MOP em sua constituição.

3.2 Metodologias

As amostras, previamente maceradas, foram acondicionadas em tubos falcon e colocadas em banho maria a 60°C, adicionado-se HCl (3,24M) até a evaporação total do ácido. Em seguida, foram lavadas com água de Milli-Q, centrifugadas (3000 RPM por /5 minutos) e secada (60°C por 24 horas) e, enfim, encaminhadas para análise de COT no analisador elementar LECO. Para a análise do $\delta^{13}C$ da MO, separou-se uma fração das amostras tratadas anteriormente com HCl (3,24 M). Pesou-se 400 mg de amostra em uma plataforma, a qual foi inserida no interior de um analisador elementar LECO SC-632 na temperatura de 1350°C. O gás da combustão foi coletado e uma alíquota injetada no espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) para a análise da razão $^{13}C/^{12}C$.

4. Resultados e Discussões

As análises de COT revelaram teores entre 0,15871% e 2,1434%, enquanto que os valores de $\delta^{13}C$ situaram-se entre -31,66‰ e -24,01‰ (Tabela 1).

Os teores de COT obtidos indicaram que a MO contém quantidades suficientes de carbono orgânico para considerá-las como geradoras de hidrocarbonetos nos pelitos da Formação Ponta Grossa (Tissot & Velte, 1984; Milani *et al.* 2006). França *et al.* (1994) as consideram como geradoras de média a razoável qualidade, devido ao baixo Índice de Hidrogênio (IH); por outro lado, de acordo com a classificação proposta por Peter & Cassa (1994), rochas que apresentam valores de COT entre 1 e 2% já podem ser consideradas com alto potencial gerador. Entretanto, somente análises geoquímicas específicas afirmarão o real potencial de geração, bem como a avaliação da influência térmica do Arco de Ponta Grossa na maturação da MO.

Os valores do $\delta^{13}C$, entre -31,66‰ e -24,01‰, indicaram que a MO dos pelitos contêm composição dominantemente continental, ou seja, com aporte de organismos de origem terrestre (plantas superiores vasculares com metabolismo fotossintético) (Hoefs, 2009). Entretanto, o valor menos negativo (-24,01‰), correspondente à amostra PG01, indica uma possível contribuição de organismos marinhos (fitoplâncton), corroborado pelo ambiente deposicional proposto para a formação (plataformal), por vezes intercalados por

arenitos deltáicos (Milani *et al.* 2006) os quais, eventualmente, podem ter carreado material orgânico continental para os pelitos. Ademais, matéria orgânica de origem continental e mista (terrestre/marinha) já havia sido constatada anteriormente na Formação Ponta Grossa (Goulart & Jardim, 1982; Milani *et al.* 2006).

Tabela 1 – Sumário dos resultados dos teores de COT (%) e de $\delta^{13}C$ (‰) da matéria orgânica presente nos pelitos da Formação Ponta Grossa e interpretação preliminar da proveniência da matéria orgânica.

Amostra	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	Ambiente deposicional da matéria orgânica
PG01	0,15871	c.i.	———
PG02	0,19924	-24,01	Misto (terrestre/marinho) com maior influência marinha
PG03	0,66868	-28,94	Misto (terrestre/costeiro/marinho) com predomínio terrestre
PG04	2,1434	-31,66	Terrestre (vegetais superiores fotossintéticos lenhosos)

c.i.: carbono insuficiente para análise

5. Considerações Finais

Os teores de COT obtidos nos pelitos da Formação Ponta Grossa indicaram que houve, em algum momento da história geológica da Bacia do Paraná, a geração de hidrocarbonetos. Entretanto, torna-se fundamental a aplicação de análises geoquímicas específicas (Índices de Hidrogênio e de Oxigênio, Pirólise Rock Eval, entre outras) para caracterizá-los como potenciais geradores de hidrocarbonetos, uma vez que os valores de COT apenas quantificam o carbono orgânico presente na amostra. Embora as análises isotópicas ($\delta^{13}C$) permitiram inferir a origem e composição da MO, recomenda-se a complementação com análises geoquímicas adicionais (por exemplo, Biomarcadores e as razões H/C e N/C) para uma interpretação paleoambiental com maior precisão.

6. Referências

Artur, P. & Soares, P. 2002. Paleoestruturas e Petróleo na Bacia do Paraná. Rev.Bras.Geoc., v.32, p.433-448.

Campos, L., Milani, E., Toledo, M., Queiroz, R., Catto, A. & Selke, S. 1998. Barra Bonita: a primeira acumulação comercial de hidrocarboneto da Bacia do Paraná. *Rio Oil & Gas Conference*. RJ.

França, A., Trigüis, J., Anjos, S., Milani, E. & Wolff, S. 1994. Projeto Formação Ponta Grossa. 84p.

Goulart, E. & Jardim, N.1982. Avaliação Geoquímica das Formações Ponta Grossa e Irati - Relatório.

Hoefs, J. 2009. Stable Isotope Geochemistry. Springer.

Maraschin, A.J., Ketzer, J.M. & Bressnan, L.W. 2015. Caracterização petrográfica das formações Ponta Grossa e Furnas: Considerações sobre a potencialidade de rocha geradora e rocha-reservatório na Bacia do Paraná. IX Simpósio Sul-brasileiro de Geologia. Bol. Res. p.91

Milani, E., Kinoshita, E., Araújo, L. & Cunha, P. 1990. Bacia do Paraná: Potencialidades Petrolíferas da Calha Central. Bol. Geoc. Petrobras, v.4, p.21-34.

Milani, E., França, A. & Medeiros, R. 2006. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. Bol. Geoc. Petr., v.15, p.135-162.

Peter, K. & Cassa, M.1994. Applied Source Rock Geochemistry. The Petroleum System from Source to Trap. AAPG Memoir 60, p.93-117.

Tissot, B. & Welte, D.1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag.

Análise Geoquímica e Isótopos Estáveis de Carbono ($\delta^{13}C$) da Matéria Orgânica da Formação Irati (Bacia do Paraná, RS): Avaliação do Potencial Gerador de Hidrocarbonetos

Anderson J. MARASCHIN[1], Georgiana Feitosa DA CRUZ[2], Luiz Frederico RODRIGUES[1], Laércio Lopes MARTINS[2], Alessandro da S. RAMOS[1], Rogério V. LOUREGA[1,] João Marcelo KETZER[1]

[1]Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). [2]Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. anderson.maraschin@pucrs.br, geofec@gmail.com, luiz.frederico@pucrs.br, laerciolopesdm@hotmail.com, alessandro.ramos@acad.pucrs.br, rogerio.lourega@pucrs.br, jketzer@pucrs.br

Resumo

Técnicas de análise geoquímica são aplicadas na caracterização de rochas geradoras para verificar a quantidade, qualidade e nível de maturação da matéria orgânica (MO) presente nessas rochas e, assim, associá-las à exploração e produção de petróleo. Neste estudo foram aplicadas as análises de COT, S1, S2, IP e $T_{máx.}$ para a caracterização da MO presente nos folhelhos negros da Formação Irati, no Estado do Rio Grande do Sul, e, adicionalmente, foram realizadas análises isotópicas do carbono ($\delta^{13}C$) da MO, para fins de verificação preliminar do paleoambiente no qual essa MO foi depositada. Embora os resultados indicaram altos teores de MO, essas rochas foram classificadas como imaturas para que houvesse, no decorrer da história geológica da Bacia do Paraná, a geração de hidrocarbonetos. Assim, para fins econômicos, a produção de hidrocarbonetos desses folhelhos só seria viável mediante aplicações de técnicas artificiais.

Palavras-chave: Formação Irati, Bacia do Paraná, hidrocarbonetos, geoquímica orgânica, isótopos estáveis de carbono

Abstract

Geochemical analysis techniques are applied to the characterization of source rocks to verify the amount, quality and level of maturity of organic matter (OM) present in these rocks and thus associate them with oil exploration and production. In this study, analysis of TOC, S1, S2, PI and T_{max} were applied to characterize the presence of OM in black shales of the Irati Formation (Rio Grande do Sul State, Brazil). Additionally, carbon isotopic analysis ($\delta^{13}C$) of the OM were performed for preliminary verification purposes of the paleoenvironment in which that OM was deposited. Although the results indicated high OM contents, these rocks were classified as immature for the generation of hydrocarbons during the geological history of the Paraná Basin. Thus, for economic purposes, hydrocarbon production of these shales would be feasible only by artificial technical applications.

Keywords: Irati Formation, Rio Grande do Sul State, hydrocarbons, organic geochemistry, carbon stable isotopes

1. Introdução

A Formação Irati (Permiano da Bacia do Paraná) é amplamente estudada devido ao seu conteúdo fossilífero (Soares, 2003). Em termos econômicos, os folhelhos oleígenos que a compõem são considerados as rochas geradoras do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito/Pirambóia, cuja ocorrência é restrita à porção sul da bacia, entre São Paulo e Rio Grande do Sul. No Estado do Paraná são explorados comercialmente a partir de técnicas artificiais de aquecimento gradual, produzindo óleo, gás e condensado (Milani *et al.* 2006).

O objetivo deste estudo foi verificar o potencial gerador de hidrocarbonetos desses folhelhos no Estado do Rio Grande do Sul, a partir da caracterização da matéria orgânica (MO) através de análises geoquímicas do Carbono Orgânico Total (COT), presença de hidrocarbonetos (HC) livres (S1), potencial gerador (S2), $T_{máx.}$(temperatura máxima na qual ocorre, artificialmente, a geração da maior quantidade de hidrocarbonetos na pirólise) e o Índice de Produção (IP), o qual avalia a razão entre os hidrocarbonetos livres em relação aos gerados na pirólise. Adicionalmente, foram obtidos os valores isotópicos do $\delta^{13}C$ da matéria orgânica, cujos resultados, inicialmente, indicaram a proveniência da MO.

2. Contexto geológico da área de estudo

A Formação Irati é constituída, na porção centro-sul da bacia, de pelitos (argilitos, siltitos e folhelhos orgânicos) com intercalações de fácies calcárias fossilíferas, enquanto que na porção norte-nordeste, há o predomínio de calcários e, subordinadamente, pelitos e evaporitos (Amaral, 1971; Alves & Guimarães, 2008). Essas litologias foram depositadas em ambiente marinho, caracterizado por um mar epicontinental muito raso, eventualmente agitado por tempestades. Por ser restrito ao mar aberto, não havia grande circulação de correntes, cujas águas calmas e estratificadas criaram um ambiente sapropélico anóxico no fundo, onde os folhelhos orgânicos foram depositados (Xavier, 2014).

3. Amostras e Metodologias

Para este estudo, foram coletadas 05 amostras da base do afloramento Passo do São Borja (coordenadas UTM X:719232 mE; Y:6628072 mN), localizado no município de São Gabriel (Figura 1 A e B), com espaçamento de aproximadamente 50 centímetros entre as amostragens. Considerando-se a homogeneidade da camada, constituída dominantemente de folhelhos negros, foram selecionadas apenas duas amostras para as análises geoquímicas e isotópicas.



Figura 1 – (A) Mapa de localização do município de São Gabriel (RS). O ponto azul indica o local de coleta das amostras no afloramento Passo do São Borja (extraído de https://www.google.com.br/maps/place/Gabriel+RS). Sem escala. (B) Afloramento Passo do São Borja. As setas indicam os locais da coleta das amostras dos folhelhos orgânicos analisados neste estudo.

Para a quantificação do COT da MO, as amostras foram maceradas e colocadas em banho maria (60°C), adicionando-se HCl (3,24 mol/L) até a evaporação total do ácido. Em seguida, foram lavadas com água Milli-Q, centrifugadas (3000 RPM/5 minutos), secadas (60°C/24 horas) e, enfim, encaminhadas para análise do COT no analisador elementar LECO. Para determinar os parâmetros S1, S2 e $T_{máx}$, as amostras foram trituradas, pulverizadas e peneiradas (45 *mesh*). Aproximadamente 92 mg da amostra foi transferida para um cadinho metálico, o qual foi colocado no amostrador automático do equipamento SRA TPH (*Source Rock Analyzer Total Petroleum Hydrocarbon)*. Para obtenção do S1, a temperatura do forno deste equipamento foi de 300°C por 3 minutos com rampa de aquecimento de 25°C/minutos até 600 °C, onde se obteve o S2 e a $T_{máx}$. e mantido nessa temperatura por 1 minuto. Os valores do $\delta^{13}C$ da MO foram obtidos após separar-se uma fração das amostras tratadas anteriormente com HCl (3,24 mol/L), pesá-la (400 mg) e inseri-la no interior do analisador elementar LECO, à temperatura de 1350°C. O gás da combustão foi coletado e uma alíquota injetada no espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) para a análise da razão $^{13}C/^{12}C$.

4. Resultados e Discussões

As análises de COT revelaram teores entre 15,252% e 13,674%, indicando, inicialmente, que a MO dos folhelhos contém quantidades suficientes de carbono orgânico para considerá-los como rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos, pois rochas que apresentam valores de COT entre 1 e 2% já podem ser consideradas com alto potencial gerador (Tissot & Velte, 1984; Peter & Cassa, 1994). Aliado aos valores de COT, os altos valores obtidos para S2 (potencial gerador) confirmaram o alto potencial destas amostras

para produzir hidrocarbonetos, no caso de contínuo soterramento ou maturação. Já os valores do IP (0,11) foram considerados baixos, indicando insuficientes níveis de evolução térmica da MO, confirmado pelos baixos valores obtidos do parâmetro $T_{máx.}$ (425,2 e 425,7°C), considerando que a janela de geração do óleo situa-se entre 435 e 450°C.

Os valores do $\delta^{13}C$, entre -22,87‰ e -21,61‰, indicaram que a MO dos folhelhos contêm composição dominantemente marinha (Hoefs, 2009), corroborado pelo ambiente deposicional marinho proposto para a formação (Milani *et al.* 2006). Entretanto, o valor mais negativo (-22,87‰) indica uma possível, porém mínima, contribuição de organismos continentais, uma vez que esse valor está no limite entre as assinaturas isotópicas dos ambientes marinho e misto (terrestre/marinho). A Tabela 1 mostra o sumário dos resultados da caracterização geoquímica e isotópica realizadas.

Tabela 1 – Sumário dos resultados da caracterização geoquímica e isotópica da MO dos folhelhos da Formação Irati (São Gabriel, RS).

Amostra	COT (%)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	$T_{máx.}$ (°C)	IP [S1/S1 + S2]	$\delta^{13}C$ (‰)	Paleoambiente deposicional da MO
Irati	13,674 15,252	11,15 12,85	92,46 101,00	425,2 425,7	0,11	-21,61 -22,87	Marinho

5. Considerações Finais

As análises geoquímicas dos folhelhos orgânicos da Formação Irati, coletadas no município de São Gabriel (RS), indicaram um potencial positivo para a geração de HC. Entretanto, o estágio imaturo verificado, devido possivelmente ao soterramento pouco profundo no qual a formação esteve submetida, foi um dos parâmetros negativos à geração de HC em escala comercial. Em termos de viabilidade produtiva, somente a aplicação de técnicas artificiais poderão transformar a MO em HC, conforme ocorre na exploração do folhelho Irati no Estado do Paraná.

6. Referências

Amaral, S. 1971. Geologia e Petrologia da Formação Irati, Estado de São Paulo. Boletim do Instituto de Geociências, v.2, p.8-81.

Anjos, C. & Guimarães, E. 2008. Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati, norte da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências, v.38, p.629-641.

Hoefs, J. 2009. Stable Isotope Geochemistry. Springer.

Milani, E., França, A. & Medeiros, R. 2006. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, Estado do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, v.15, p.135-162.

Peter, K. & Cassa, M. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. AAPG Memoir 60, p.93-117.

Soares, M. 2003. A taphonomic model for the Mesosauride assemblage of the Irati Formation. Geologica Acta, v.1, p.349.

Tissot, B. & Welte, D.1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag.

Xavier, P.A. 2014. Grande Tempestades na Formação Irati (Permiano) do Rio Grande do Sul. Monografia. Curso de Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 150p.

Comparação das propriedades físico-químicas de petróleos lacustres naturais e gerados por hidropirólise

André L. D. SPIGOLON[1], Michael D. LEWAN[2], Henrique L. de Barros PENTEADO[3], Luiz Felipe Carvalho COUTINHO[1], João Graciano MENDONÇA FILHO[4]

[1] Divisão de Geoquímica, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras (CENPES/PDGEO/GEOQ), andrespigolon@petrobras.com.br.

[2] Serviço Geológico Americano (USGS/Denver-Colorado)

[3] Modelagem de Sistemas Petrolíferos (Petrobras/E&P-EXP/GEO/MSP)

[4] Laboratório de palinofácies e facies orgânicas (LAFO)/DEGL/IGEO/CCMN/UFRJ

Resumo: Experimentos de maturação artificial via hidropirólise foram conduzidos para simular o processo de geração e expulsão de petróleo a partir de uma rocha geradora imatura contendo um querogênio do Tipo I de origem lacustre. De maneira geral, os petróleos expulsos pela hidropirólise são similares aos encontrados na natureza, sugerindo que a técnica pode ser útil na caracterização dos sistemas petrolíferos tanto na composição de seus fluidos quanto nas suas propriedades físico-químicas.

Palavras-chave: hidropirólise, petróleo lacustre, parâmetros físico-químicos.

Abstract: Artificial maturation experiments via hydrous pyrolysis were performed in order to simulate petroleum generation and expulsion from an immature organic-rich source rock containing a Type I lacustrine kerogen. In general, the petroleum expelled from hydrous pyrolysis is similar to those found in nature, suggesting that this technique can be useful for petroleum systems characterization, both in the composition of fluids as in their physicochemical properties.

Key-words: hydrous pyrolysis, lacustrine petroleum, physicochemical parameters.

1. Introdução

A hidropirólise (HP) é uma técnica de maturação artificial, em sistema fechado na presença de água, utilizada para simular o processo de geração e expulsão de petróleo, bem como para reproduzir a evolução térmica da matéria orgânica sob condições de curto espaço de tempo (dias ou horas) e elevadas temperaturas (280-365°C). Apesar das condições de tempo-temperatura serem distintas daquelas encontradas na natureza, o método tem se mostrado uma poderosa ferramenta para o entendimento dos processos que regem a formação do petróleo (Lewan, 1985; Spigolon 2014). Mesmo considerando que outros métodos de pirólise em sistema fechado sem a presença de água (*e.g.* pirólise em tubo de ouro selado e pirólise em micro-escala com tubo de vidro selado) também geram

petróleo com composição similar à dos petróleos naturais, a HP é a única técnica capaz de diferenciar betume e óleo que é expulso da rocha geradora da maneira que ocorre em subsuperfície nas bacias sedimentares (Lewan & Roy, 2011; Spigolon *et al.,* 2015).

O objetivo deste trabalho é apresentar as propriedades físico-químicas obtidas para petróleos lacustres expulsos a partir dos experimentos de HP sob diferentes condições de tempo-temperatura compatíveis com a "janela de óleo", visando à comparação com a composição de petróleos naturais de mesma origem e maturação. De acordo com Katz & Mello (2000), rochas geradoras de origem lacustre do Cretáceo Inferior são responsáveis pelo maior volume de petróleo descoberto na margem continental brasileira.

2. Métodos

Devido à dificuldade de se obter amostras de testemunhos imaturos em grandes quantidades para experimentos de hidropirólise (~10 kg), foi selecionada para este estudo uma marga argilosa imatura rica em matéria orgânica contendo um querogênio do Tipo I (COT = 28,5%; IH = 895 mg S_2/g COT; $\%R_o$ = 0,40), de idade aptiana (Cretáceo Inferior), pertencente às Camadas Batateira da Bacia do Araripe (NE-Brasil). Esta amostra pode ser considerada análoga às rochas geradoras lacustres brasileiras do Cretáceo Inferior.

As simulações de geração e expulsão de petróleo foram realizadas através de experimentos de HP em condições isotérmicas de acordo com as programações definidas por Spigolon (2014), Spigolon *et al.* (2015), visando cobrir o campo primário de formação do petróleo (*i.e*., zona de óleo ou "janela de óleo").

Os gases gerados pela HP foram caracterizados pela composição molecular, incluindo hidrocarbonetos saturados e insaturados na faixa C_1-C_6, H_2S, CO_2, O_2, N_2, He e Ar. Os óleos expulsos foram caracterizados por suas propriedades *bulk* (grau API e SARA-saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e propriedades moleculares (distribuição de *n*-alcanos e isoprenoides). Os rendimentos de óleo e gás expulsos (em mg/g COT_o) e a razão gás/óleo (RGO em m^3/m^3) foram calculados para cada experimento.

3. Resultados e Discussões

Os rendimentos de óleo e gás hidrocarboneto obtidos para a zona de óleo variaram de 122 a 662 e 21 a 66 mg/g COT_o, respectivamente, sendo que a proporção em massa de gás gerada no máximo de rendimento de óleo expulso representa apenas 9% do total expulso. As pequenas quantidades de gás geradas, característica de querogênios do Tipo I, refletem diretamente na RGO com valores relativamente baixos e constantes da ordem de 80-90 m^3/m^3, os quais são similares aos encontrados em acumulações de óleos lacustres com gás associado ao longo da margem continental brasileira (Fig. 1a).

Em termos de grau API, as variações na zona de óleo foram mais significativas, entre 22 e 30, tendo valor médio de 28,6, compatível com os medidos em petróleos lacustres naturais (Fig. 1a). Spigolon (2014) e Spigolon *et al*. (2015) associaram estas variações, em parte, à decomposição do betume (*i.e*., compostos polares de alto peso molecular: resinas e asfaltenos) sob condições de maiores temperaturas e tempos experimentais. Os óleos expulsos precocemente (*e.g*., 355^{o}C /12h e 30h) são enriquecidos em compostos polares e consequentemente apresentam menor grau API. O aumento da maturação provoca o craqueamento destes compostos, principalmente asfaltenos, produzindo óleos mais leves enriquecidos em hidrocarbontenos saturados e aromáticos, de modo que a proporção destes compostos na zona de óleo é próxima àquela encontrada em acumulações de óleos lacustes naturais, com teores médios de 41% de saturados, 33% de aromáticos e 26% de polares (Fig. 1b).

Distribuições similares de *n*-alcanos e isoprenoides obtidas por cromatografia gasosa (CG-DIC) foram observadas entre petróleos naturais e expulsos pela hidropirólise (Fig. 2).

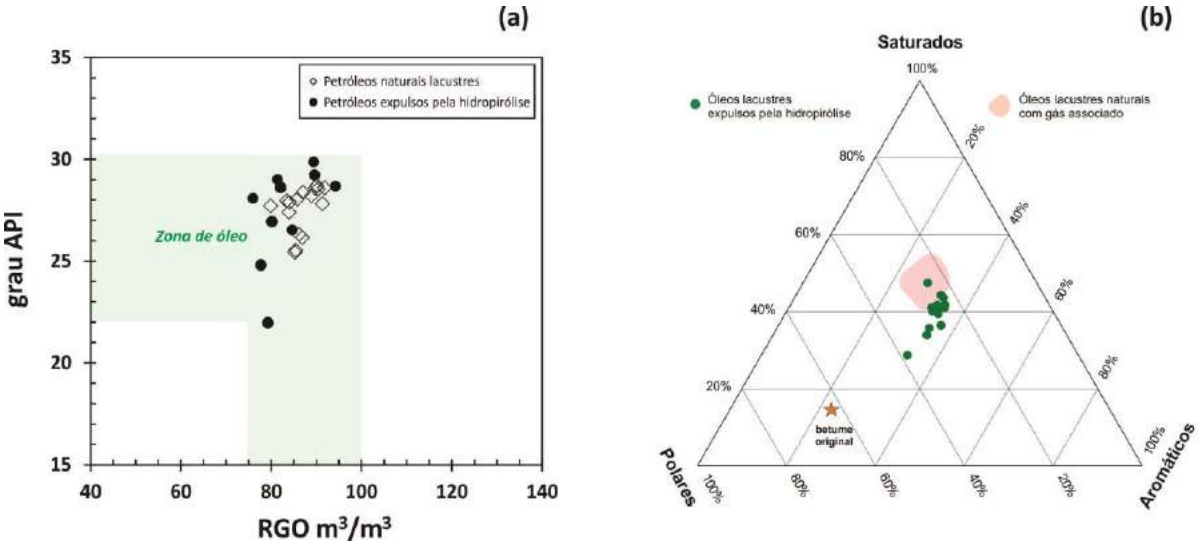


Figura 1. Comparações das propriedades físico-químicas de petróleos naturais com aqueles expulsos pela hidropirólise. (a) grau API *versus* razão gás/óleo-RGO, (b) diagrama ternário relacionando a proporção de compostos saturados, aromáticos e polares da fração C_{15+}.

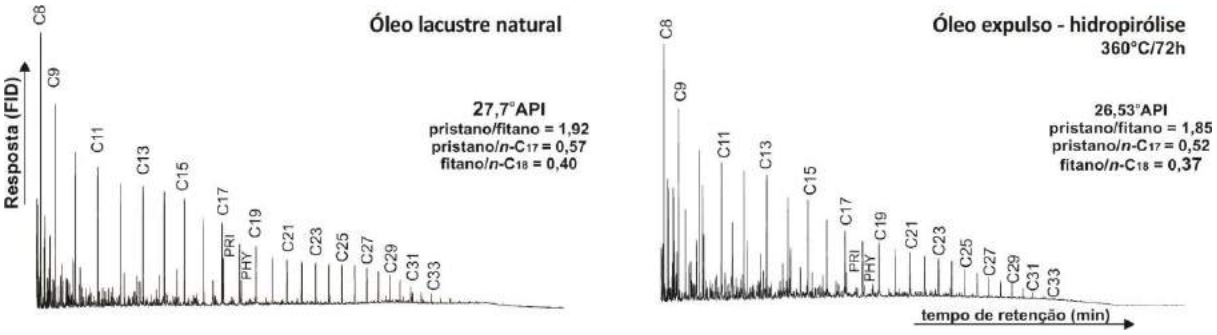


Figura 2. Cromatogramas (CG-DIC) mostrando a distribuição de *n*-alcanos e isoprenoides de petróleos naturais e gerados pela hidropirólise.

No experimento a 360°C/72h, no qual se obteve a quantidade máxima de óleo expulso pela hidropirólise, as razões pristano/*n*-C_{17} e fitano/*n*-C_{18} foram muito próximas àquelas encontradas em óleos naturais gerados por rochas ricas em matéria orgânica depositadas em condições lacustres do Cretáceo Inferior contendo querogênio do Tipo I. É importante enfatizar que estas razões diminuem ao longo da zona de óleo com o aumento da maturação térmica. A razão pristano/fitano permaneceu constante ao longo da zona de óleo, com valores compatíveis à de óleos naturais gerados por fácies lacustres.

Da mesma forma, a proporção de metano em relação à fração úmida (C_{2+}) do gás gerado pela hidropirólise é semelhante à encontrada em gases naturais.

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que as propriedades físico-químicas obtidas para petróleos lacustres expulsos pela HP são compatíveis com aquelas medidas em petróleos não alterados encontrados em acumulações convencionais, os quais foram gerados naturalmente por soterramento. Esta semelhança dos parâmetros físico-químicos (*e.g.*, grau API, RGO, proporções de gases e compostos saturados, aromáticos e polares, distribuição de *n*-alcanos e isoprenoides) sugere que a técnica de hidropirólise pode ser uma alternativa para auxiliar na caracterização dos sistemas petrolíferos, tanto na composição de fluidos quanto nas suas propriedades físico-químicas.

5. Agradecimentos

Os autores são gratos a Petrobras e ao USGS (*United States Geological Survey*) pelo suporte financeiro e analítico dado a esta pesquisa dentro do contexto da tese de doutorado do primeiro autor.

6. Referências bibliográficas

Katz, B.J., Mello, M.R., 2000. Petroleum Systems of South Atlantic Marginal Basins – An Overview. In: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.). Petroleum systems of the South Atlantic Margin. American Association of Petroleum Geologists Memoir 73, 1–13.

Lewan, M.D., 1985. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A315, 123–134.

Lewan, M.D., Roy, S., 2011. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. Organic Geochemistry 42, 31–41.

Spigolon, A.L.D. 2014. Investigação da composição e cinética de geração e expulsão de petróleo a partir de técnicas de maturação artificial para um querogênio do Tipo I. PhD thesis. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Spigolon, A.D.L., Lewan, M.D., Penteado, H.L.B., Coutinho, L.F.C., Mendonça Filho, J.G., 2015. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. Organic Geochemistry 83-84, 27-53.

Evidências de fósseis moleculares de dinoflagelados em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas (Brasil) utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo-de-voo

Bruno Q. ARAÚJO, Debora A. AZEVEDO

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGOA-LADETEC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. bquirinoa@gmail.com, debora@iq.ufrj.br

Abstract

An investigation of crude oils from Sergipe-Alagoas Basin performed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) allowed the identification of A-methyl-steranes (EIC *m/z* 231) as 4-methyl-steranes with predominance of C_{30} 4α,23,24-trimethylcholestanes (dinosteranes). Moreover, molecular fossils related to contribution of dinoflagellate organic matter, the C_{29} dinosterane was reported for the first time in the Brazilian oils. Dinosteranes and derivatives could be correlated with event related to rift deposition conditions and possibly for dinoflagellate bloom in this Brazilian marginal Basin.

Palavras-Chave*:* hidrocarbonetos esteroidais, 23,24-dimetil esteranos, dinoflagelados, Bacia Sergipe-Alagoas, GC×GC-TOFMS.

1. Introdução

O processo de diversificação biogeoquímica de óleos da margem da costa brasileira, resultante de um complexo e incisivo evento geológico associado à abertura do oceano Atlântico Sul e a deposição de rocha geradora nas margens passivas (do inglês, *rifted margin source rock deposition*), é um importante estudo para compreensão da dinâmica geológica de óleos brasileiros. Os óleos das bacias sedimentares do Leste brasileiro têm mostrado grande variabilidade na composição de biomarcadores, principalmente na distribuição de 4-metil-esteranos e elevada complexidade para reconhecimento de padrões deposicionais (Mello et al., 1988). Consequentemente, o emprego de técnicas associadas com geoquímica de alta resolução molecular como GC×GC-TOFMS têm sido aplicadas a análise de biomarcadores em óleos brasileiros (Casilli et al., 2014). Nesse contexto, o presente trabalho investiga a ocorrência de esteranos relacionados à contribuição de dinoflagelados em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas por GC×GC-TOFMS.

2. Geologia

A Bacia de Sergipe-Alagoas é localizada no nordeste brasileiro e compreende 44.370 km^2 na margem Leste brasileira, sendo 12.600 km^2 correspondente à porção terrestre. A Bacia de Sergipe-Alagoas é formada durante distintos estágios de riftes (Jurássico-Cretáceo). Além disso, os registros das rochas indicam fonte lacustre (Cretáceo inferior) e onipresente contribuição marinha (Aptiano, Cretáceo) (Mello et al., 1988) combinado com condições anóxica e salina e grande evidência de zona fótica (Sousa Júnior et al., 2013).

3. Materiais e métodos

As amostras de óleos (100 mg) foram fracionadas por cromatografia líquida de gel de sílica pré-ativada eluída com 10 mL de hexano, 10 mL *n*-hexano/CH_2Cl_2 (8:2) e CH_2Cl_2/MeOH (9:1), fornecendo as frações de saturados, aromáticos e polares, respectivamente. Em seguida, as frações de hidrocarbonetos saturados foram separadas em frações de cíclicos/ramificados e *n*-alcanos por aduto de uréia (Marotta et al., 2014).

As frações de cíclicos/ramificados (acrescido de 5 ng mL^{-1}de *n*-tetracosano-d_{50}) foram analisados por um sistema GC×GC-TOFMS (Pegasus 4D Leco Corporation): cromatógrafo a gás (7890A Agilent) com injetor *split/splitless*, modulador de 4 jatos e 2 estágios, forno secundário e espectrômetro de massas por tempo-de-voo (Pegasus III, Leco Corporation). As colunas foram DB-5 (Agilent; 5% fenil–95% metilpolisiloxano, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) na 1º Dimensão e BPX-50 (SGE, 50% fenil polifenileno-siloxano, 1.5 m x 0.1 mm x 0.1 µm) na 2º Dimensão. A programação do forno primário: 70 ºC (1 min), taxa de 20 ºC min^{-1} até 170 ºC e taxa de 2 ºC min^{-1} até 325 ºC e a temperatura do forno secundário 10 ºC acima. O tempo de modulação de 8 s e diferença de 30 ºC em relação ao forno primário. O espectrômetro de massas na faixa de 50-600 Da, ionização por elétrons (70 eV), detector 1500 V e aquisição de 100 espectros s^{-1}.

Os dados de GC×GC-TOFMS foram processados por *software* ChromaTOF® software 4.5 (Leco) com sinal/ruído (S/R) 10:1. A identificação foi realizada por comparação dos espectros de massas com a literatura, íons diagnósticos e padrão de 5α(H),14α(H),17α(H)-4α,23,24-trimetil-colestano (Chiron).

4. Resultados e discussão

A investigação do cromatograma de íons extraídos (EIC) *m/z* 231 + 329 relativo a A-metil esteranos mostrou uma coeluição de 4-metil-esteranos e isômeros de dinosteranos ($M^{+\bullet}$ 414) (Fig. 1). A seletividade dos íons da cadeia lateral de 4-metil-estigmastanos (*m/z* 329) e dinosteranos (*m/z* 98 e 343) permitiram a diferenciação destes componentes.

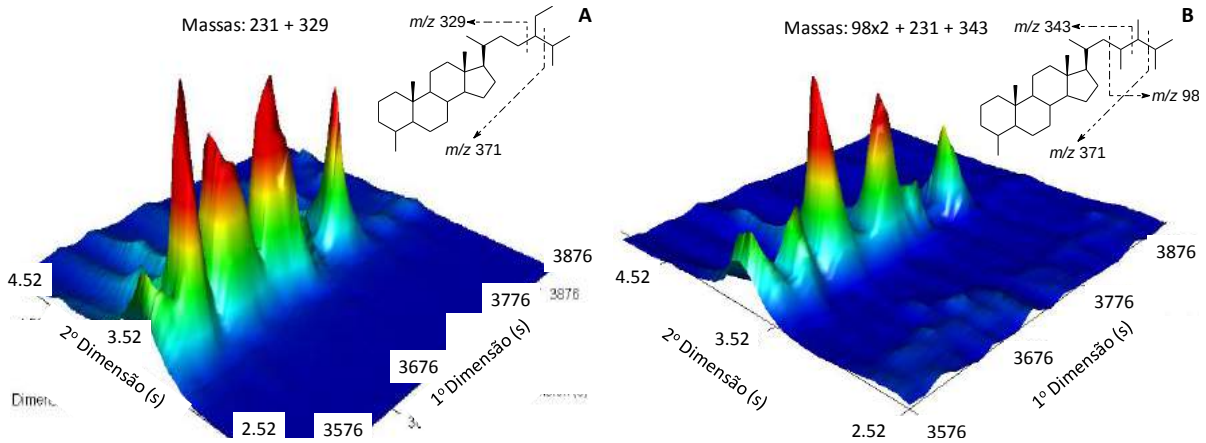


Fig. 1. 3D EIC parcial para identificação de (A) EIC *m/z* 231+329 para 4-metil-24-etil-colestanos e (B) EIC *m/z* 98x2 + 231+343 para 4-metil-23,24-dimetil-colestano.

A elevada intensidade de isômeros de dinosteranos e 4-metil-esteranos são relacionadas à ambiente deposicional marinho, geralmente presente na matéria orgânica derivada de dinoflagelados (Summons et al., 1987). A Fig. 2 mostra a identificação de um derivado de dinosterano por GC×GC-TOFMS usando EIC *m/z* 217 + 98 + 287 + 329 + 357, sugerindo a estrutura C_{29} 4-nor-23,24-dimetil-colestano (Fig. 3). O fóssil molecular C_{29} dinosterano (Fig. 3), um esterano com esqueleto colestano e grupo metila no C-23 e C-24 da cadeia lateral e íon diagnóstico *m/z* 98 foi identificado pela primeira vez em óleos brasileiros.

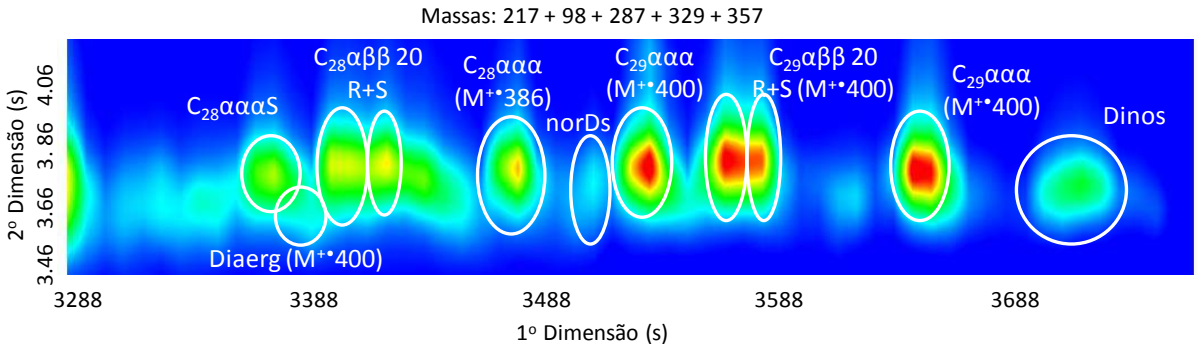


Fig. 2. Parcial EIC *m/z* 217 + 98 + 329 + 357 para identitifcação de 4-nor-23,24-dimetil-colestano (norDs) e dinosteranos (Dinos). Diaerg - diaergostano, C_{28}ααS - 5α(H),14α(H),17α(H),20S-ergostano, C_{29}ααS - 5α(H),14α(H),17α(H),20S-estigmastano.

A fonte de matéria orgânica contribuinte para 23,24-dimetilcolestano não é conhecida. Apesar disso, quantidades traços de dinosterol e 23,24R-dimetil-4,22*E*-colestadien-3-ona têm sido identificados como possíveis intermediários, produzidos por dinoflagelados em ambiente marinho (Kenig et al., 1995).

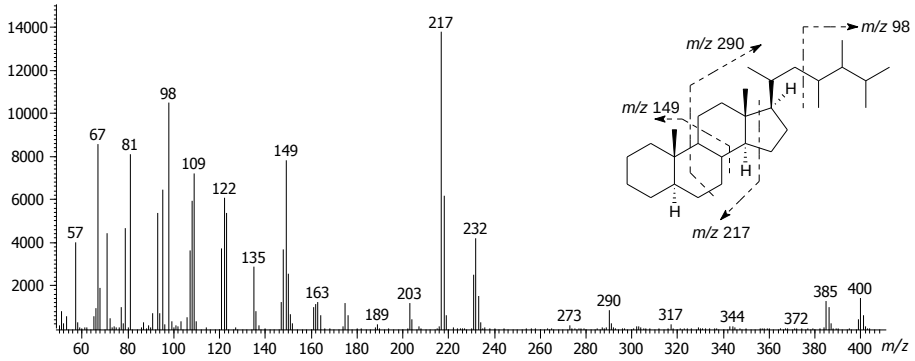


Fig. 3. Espectro de massas de C_{29} 4-nor-23,24-dimetil-colestano.

Em geral, o elevado crescimento de dinoflagelados ocorre nas águas costeiras durante a estação quente em ambientes enriquecidos em nutrientes com diferenciado nível de luminosidade, o qual está associado à coluna de água estratificada (do inglês, *water stratified column*) (Cloern et al., 2005). É possível que bacias brasileiras resultantes de riftes possam englobar condições favoráveis para proliferação de dinoflagelados.

Com isso, a intensidade relativa de dinosteranos e derivados podem indicar crescimento elevado ou domínio na produtividade primária de algas na margem continental brasileira na Bacia de Sergipe-Alagoas. Estes resultados fornecem indícios adicionais aos eventos geológicos durante a formação de riftes nas bacias marginais do leste brasileiro.

5. Referências

Casilli, A., Silva, R.C., Laakia, J., Oliveira, C.J.F., Ferreira, A.A., Loureiro, M.R.B., Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., 2014. High resolution molecular organic geochemistry assessment of Brazilian lacustrine crude oils. Organic Geochemistry 68, 61-70.

Cloern, J.E., Schraga, T.S., Lopez, C.B., Knowles, N., Labiosa, R.G., Dugdale, R., 2005. Climate anomalies generate an exceptional dinoflagellate bloom in San Francisco Bay. Geophysical Research Letters 32, L14608, 1-5, doi: 10.1029/2005GL023321.

Kenig, F., Damsté, J.S.S., Frewin, N.L., Hayes, J.M., Leeuw, J.W., 1995. Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II: High-resolution variations in abundances and ^{13}C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed. Organic Geochemistry 23, 485-526.

Marotta, E., Aquino Neto, F.R., Azevedo, D.A., 2014. Separation and quantitative determination of linear and cyclic/branched alkanes in Brazilian petroleum using urea adduction and gas chromatography: a case study revisited. Química Nova 37, 1692-1698.Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenviroments of source rocks and oils in Brazilian marginal Basins. Organic Geochemistry 13, 31-45.

Sousa Júnior, G.R., Santos, A.L.S., Lima, S.G., Lopes, J.A.D., Reis, F.A.M., Santos Neto, E.V., Chang, H.K., 2013. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil. Organic Geochemistry 63, 94-104.Summons, R.E., Volkman, J.K., Boreham, C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 3075-3082.

Ocorrência de esteranos alquilados de cadeia estendida em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas

Bruno Q. ARAÚJO, Debora A. AZEVEDO

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGOA-LADETEC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. bquirinoa@gmail.com, debora@iq.ufrj.br

Abstract

Comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) allowed the identification of alkyl-steranes related to ααα (EIC *m/z* 231 to 315) and αββ (EIC *m/z* 232 to 316) series with unusual distribution of methyl-steranes of C_{21} hydrocabonic skeleton pregnane and diginane-type. In addition, the heptyl-steranes were reported for the first time in Brazilian oils. The geochemical parameters revealed two distinct standard of crude oils in the Sergipe-Alagoas Basin based on hopane/sterane, T_s/T_m and sterane relations for lacustrine and marine contribution, respectively. Furthermore, the relative intensity of alkyl steranes resulted in a complex sterane fingerprinting, expected for petroleum generated in predominantly marine and saline conditions.

Palavras-Chave*: a*lquil-esteranos, óleos marinhos, Bacia Sergipe-Alagoas, GC×GC-TOFMS.

1. Introdução

Os óleos das Bacias sedimentares brasileiras são caracterizados por elevada complexidade e diversidade de padrões (Mello et al., 1988). A distribuição de biomarcadores, especialmente esteranos são úteis para reconhecimentos da matéria orgânica e ambiente deposicional. Com isso, estudos visando à identificação de hidrocarbonetos esteroidais não usuais têm sido desenvolvidos. Dentre os esteranos, os 3-alquil esteranos têm sido relatados em óleos e rochas, sob condições hipersalinas e marinhas evaporíticas (Lopes et al., 1999, Rodrigues et al., 2000). Apesar da origem indeterminada destes esteranos, 3-alquil esteranos podem ser formados pela metilação de Δ^2 esterenos por bactérias (Summons e Capon, 1988, Dahl et al., 1995). Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é determinar os parâmetros geoquímicos de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas e avaliar a composição de esteranos não-usuais por GC×GC-TOFMS.

2. Geologia

A Bacia de Sergipe-Alagoas compreende 44.370 km^2 na margem Leste do nordeste brasileiro, formada durante distintos estágios de riftes (Jurássico-Cretáceo). Estudos

geoquímicos têm demonstrado a complexidade dos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas resultantes da contribuição lacustre e marinha (Mello et al., 1988, Rodrigues et al., 2000).

3. Materiais e métodos

As frações de hidrocarbonetos cíclicos/ramificados (acrescido com 5 ng mL^{-1} de *n*-tetracosano-d_{50}) foram analisados por um sistema GC×GC-TOFMS Pegasus 4D (Leco Corporation): cromatógrafo a gás 7890A (Agilent Technologies) com injetor *split/splitless*, modulador de 4 jatos e 2 estágios, forno secundário e espectrômetro de massas por tempo-de-voo Pegasus III (Leco). As colunas foram: DB-5 (Agilent Technologies; 5%-fenil-95% metilpolisiloxano, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) na ^{1}D e BPX-50 (SGE, 50%-fenil polifenileno-siloxano, 1.5 m x 0.1 mm x 0.1 µm) na ^{2}D. A programação do forno primário: 70 ºC (1 min), taxa de 20 ºC min^{-1} até 170 ºC e taxa de 2 ºC min^{-1} até 325 ºC e a temperatura do forno secundário 10 ºC acima. O tempo de modulação de 8 s e diferença de 30 ºC em relação ao forno primário. O espectrômetro de massas foi utilizado na faixa de 50-600 Da, ionização a 70 eV, detector 1500 V e taxa de 100 espectros s^{-1}.Os dados de GC×GC-TOFMS foram processados por *software* ChromaTOF® 4.5 (Leco) com razão sinal/ruído (S/R) 10:1. A identificação foi realizada por comparação dos espectros de massas com a literatura, íons diagnósticos e tempo de retenção (t_R) nas duas dimensões (^{1}D e ^{2}D).

4. Resultados e discussão

Os cromatogramas de massas *m/z* 191 das amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas mostraram predominância de terpano pentacíclico C_{30} 17α(H),21β(H)-hopano e presença de gamacerano. A relação hopano/esterano mostrou dois padrões de óleos (1,3 < H/Est> 4,3), predominantemente marinho e lacustre, respectivamente. As razões esteranos C_{27}/C_{29} e C_{28}/C_{29} mostram contribuição distinta de algas como fonte de matéria orgânica (Tabela 1).

Usualmente, diasteranos (C_{20}-$_{21}$ e C_{27}-$_{29}$), esteranos regulares ($C_{27–29}$), esteranos de esqueleto hidrocarbônico $C_{21–22}$ foram detectados nos óleos por GC×GC-TOFMS EIC *m/z* 217 e 218. Além disso, a análise do EIC *m*/*z* 232 a 316 (Fig. 1 e 2) permitiu a confirmação e detecção de 3β-alquil esteranos com cadeia alquila de C_1 a C_7 e estereoquímica 5α(H) (Lopes et al., 1999, Rodrigues et al., 2000). A distribuição de alquil-esteranos no EIC *m/z* 231 a 315 (ααα) e *m/z* 232 a 316 (αββ) mostrou predominância relativa de esteranos não-alquilados em C-3, seguida de metil esteranos *m/z* 231 (50%) e 232 (54%). Os alquil-esteranos mostraram distribuição distinta nos óleos BSO1 (C_1-C_7), BSO2 (C_1-C_6), BSO3 (C_1-C_7) e BSO4 (C_1-C_3) da Bacia Sergipe-Alagoas. A amostra BSO1 apresentou a maior intensidade nas séries de C_1-C_7 alquil-esteranos.

Tabela 1. Parâmetros geoquímicos de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas

Parâmetros	BSO1	BSO2	BSO3	BSO4
Saturados%	48	54	61	65
Aromáticos%	9	12	8	7
Polares%	13	12	11	3
Pr/Fit	1,08	1,42	1,30	1,51
Gam/H_{30}	0,36	0,69	0,57	0,38
β-Carotano/H_{30}	0,19	0,24	0,22	0,24
T_s/T_m	0,77	0,95	0,96	1,52
Hopano/esterano	1,18	4,30	1,32	4,42
C_{34}/C_{35} hopano	1,00	2,29	1,45	1,58
C_{32} hopano (S/S+R)	0,61	0,60	0,58	0,60
$C_{27}/_{29}$ esteranos	1,21	2,40	1,90	2,04
$C_{28}/_{29}$ esteranos	0,64	1,49	1,05	0,98
$C_{29\ \alpha\beta\beta}/(C_{29\ \alpha\beta\beta}+C_{29\ \alpha\alpha\alpha})$	0,47	0,53	0,45	0,58
$C_{29\ \alpha\alpha\alpha}$ (S/S+R)	0,54	0,56	0,43	0,49
Índice de Diasterano	49,3	68,95	67,52	116,2
$T_s(T_s+T_m)$	0,44	0,49	0,49	0,60

Os espectros de massas dos alquil derivados mostraram íons característicos de fragmentos AB (*m/z* 149+14n, n = 1 a 7), ABC (*m/z* 217+14n ou 218+14n, n = 1 a 7) e BC relativo a cadeia lateral (Fig. 1). A Figura 2 mostra os esteranos alquilados com grupos etil (*m/z* 246) a heptil (*m/z* 316) no anel A no C-3 com esteroquímica 5α(H),14β(H),17β(H).

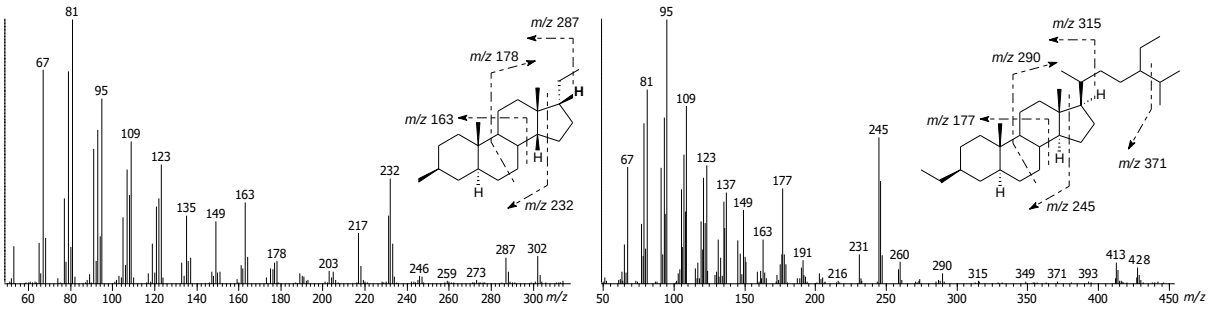


Figura 1. Espectros de massas representativos de alquil-esteranos

A detecção de alquil-esteranos de cadeia estendida por GC×GC-TOFMS é um importante exemplo do emprego de técnicas de alta resolução no estudo de óleos de diferentes ambientes deposicionais. Assim, este é o primeiro relato da série de heptil-esteranos na fração de hidrocarbonetos saturados de óleos brasileiros.

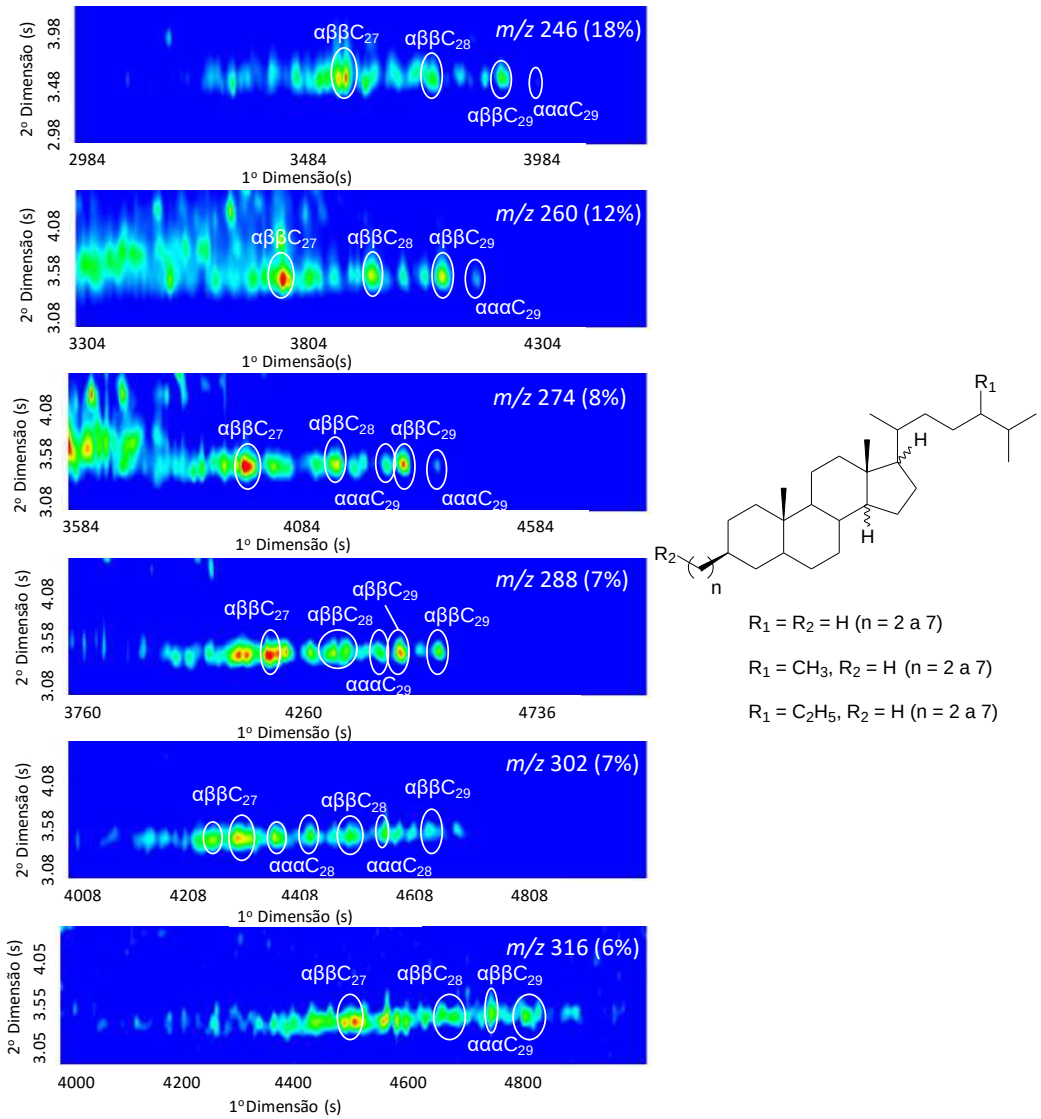


Figura 2. GC×GC-TOFMS EIC *m/z* 246 a 316 (série αββ) de 3β-alquil-esteranos com substituintes C_2 a C_7 no anel A com esqueleto C_{27}, C_{28} e C_{29} (C-24: H a C_2H_5) no óleo BSO1.

5. Referências

Dahl, J., Moldowan, J.M., Summons, R.E., McCaffrey, M.A., Lipton, P., Watt, D.S., Hope, J.M., 1995. Extended 3β-alkyl steranes and 3β-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 3717-3729.

Lopes, J.A.D., Santos Neto, E.V., Mello, M.R., Koike, L., Marsaioli, A.J., Reis, F.A.M., 1999. 3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil. Chemical Geology 158, 1-20.

Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenviroments of source rocks and oils in Brazilian marginal Basins. Organic Geochemistry 13, 31-45.

Rodrigues, D.C., Koike, L., Reis, F.A.M., Alves, H.P., Chang, H.K., Trindade, L.A., Marsaioli, A.J., 2000. Carboxylic acids of marine evaporitic oils from Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. Organic Geochemistry 31, 1209-1222.

Summons, R.E., Capon, R.J., 1988. Fossil steranes with unprecedented methylation in ring-A. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 2733-2736.

Palinofácies de pelitos da Formação Pimenteiras (Devoniano), na borda oeste Bacia do Parnaíba, Brasil.

Consuelo Lima Navarro de ANDRADE[1]; Tereza Regina Machado CARDOSO[2]; Altair de Jesus MACHADO[1].

[1]Programa de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia/ consul_navarro@hotmail.com/ altair@ufba.br
[2]Departamento de Estratigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro/ terezaregina@gmail.com

Resumo

O objetivo do trabalho é caracterizar o conteúdo orgânico particulado da Formação Pimenteiras, tida como rocha potencialmente geradora. Para tal o Carbono Orgânico Total (COT) foi mensurado por extração da fração carbonatos e determinação por LECO Elemental Analyzer SC-444. Foram montadas lâminas organopalinológicas que foram analisadas em microscopia óptica sob luz branca e sob o modo fluorescência com objetivo de proceder à análise de palinofácies da sequência estudada. A matéria orgânica apresentou bom grau de preservação e fluorescência. Os resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para a maioria das amostras variam entre 0,4 a 2,91%, o que é considerado como bom para rochas geradoras. A matéria orgânica foi classificada como uma mistura entre os tipos II e III. O ICE varia entre 4.0 e 4.5, indicando o estágio de diagênese, e, portanto, a imaturidade das amostras avaliadas. Foi verificada uma tendência de incremento nos percentuais de COT e nas concentrações do microplâncton para as amostras localizadas no topo do afloramento. Isto possibilitou inferir que o afloramento estudado registra o ciclo transgressivo/regressivo, que ocorre na porção basal e média da Formação Pimenteiras, e provavelmente a superfície de inundação máxima, que ocorre no topo desta formação.

Palavras chave: Palinofácies, Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba.

1.Introdução

A Bacia do Parnaíba é caracteristicamente paleozoica e está situada na região nordeste ocidental e norte do Brasil (Figura 1A), possui uma área de 600.000 km² e é uma das maiores bacias sedimentares brasileiras (VAZ *et. al*., 2007). O pacote sedimentar da bacia é dividido em cinco sequências: siluriana, devoniana, carbonífero-triássica, jurássica e cretácica. A sequência devoniana corresponde ao Grupo Canindé, que é constituído pelas formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças e Longá. Esta sequência engloba um trato de mar baixo (Formação Itaim) (RODRIGUES, 1995), um trato de sistemas transgressivos (parte inferior da Formação Pimenteiras) e um trato de mar alto (parte superior da Formação Pimenteiras) (DELLA FÁVERA, 1990).

A Formação Pimenteiras é a principal geradora da Bacia do Parnaíba e devido a representar a maior ingressão marinha conhecida nesta bacia apresenta particularmente um conteúdo fossilífero expressivo (VAZ *et al*., 2007). Entretanto, a Bacia do Parnaíba é, entre todas as bacias intracratônicas, aquela com menor número de dados de subsuperfície.

O objetivo do presente trabalho consiste na análise do conteúdo orgânico particulado de uma sequência sedimentar pertencente à Formação Pimenteiras, exposta na BR 153 no Estado do Tocantins, visando definir as palinofácies e consequentemente seu paleoambiente deposicional.

3. Material e Métodos

Foram coletadas 11 amostras em um afloramento da Formação Pimenteiras, situado no Estado do Tocantins, na borda oeste da Bacia do Parnaíba (Figura 1). As amostras foram coletadas num perfil vertical metro a metro, em que a amostra 1 está na base e a amostra 11 no topo do afloramento.

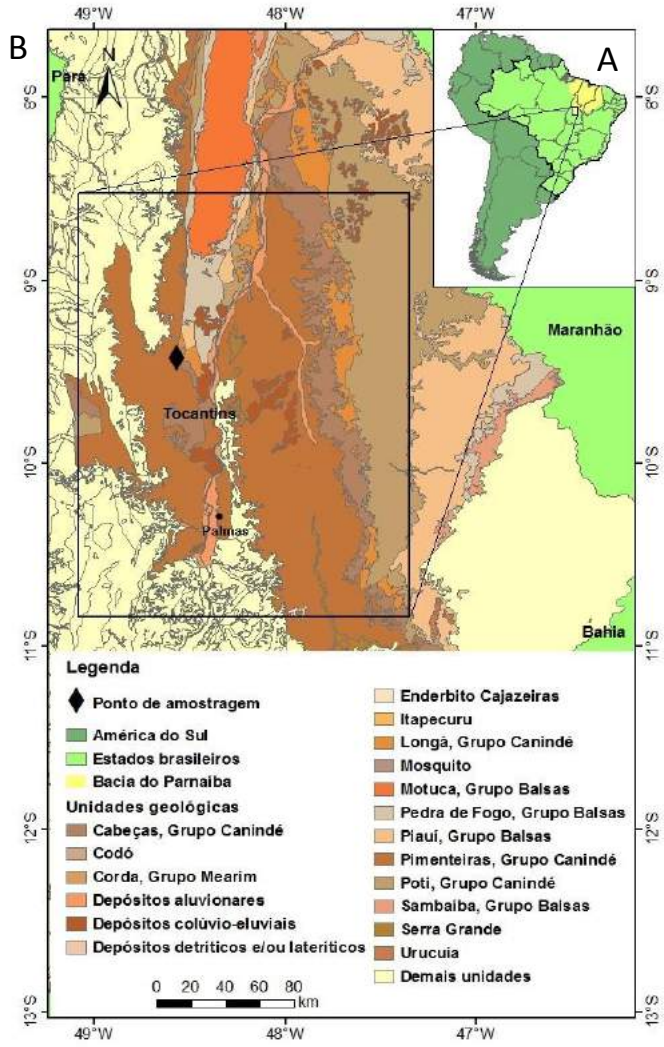


Figura 1: Mapa de localização das amostras coletadas na Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba, TO, Brasil. A- Mapa de localização da Bacia do Parnaíba e da área de estudo no continente Sul-Americano. B- Mapa geológico do estado do Tocantins com destaque para as Formações da Bacia do Parnaíba e para a localização do afloramento amostrado.

A preparação das lâminas organopalinológicas e análise de palinofácies seguiu a metodologia proposta por Tyson (1995). A matéria orgânica foi avaliada de maneira qualitativa e quantitativa em microscopia óptica sob luz branca transmitida e sob modo fluorescência. Em cada amostra realizou-se a contagem de 300 partículas da matéria orgânica, fazendo-se a identificação de seus componentes individuais: fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa (MOA). Os Índices de Coloração de Esporos (ICE), usado na interpretação da maturidade da matéria orgânica, foram determinados em microscopia sob luz branca transmitida, utilizando-se como referência as lâminas-padrão *da Robertson Research International Limited* (BARNARD *et al*.,1981). As Concentrações de Carbono Orgânico Total (COT) foram determinadas em um Analisador Elementar LECO SC-444 com extração prévia da fração de carbonatos por acidificação com HCl a 50% e lavagem.

4. Resultados e Discussões

O COT (Figura 2) variou entre 0.40 e 2.91%, com a maioria das amostras apresentando teores acima de 1%, o que é considerado como bom para rochas geradoras, de acordo com a classificação feita por Peters e Cassa (1994). Além disso, constatou-se uma tendência de aumento no COT para o topo do afloramento, como pode ser observado na figura 2B.

Os palinomorfos ocorrem em dominância em todas as amostras estudadas (Figura 3), predominando a matéria orgânica tipo II, com uma possível mistura entre os tipos II e III. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Souza (2007) e Trindade *et al*. (2015) na borda leste da Formação Pimenteiras.

A Tabela 1 contém as proporções relativas entre os grupos de palinomorfos identificados. Os esporomorfos predominam nas amostras 1 a 7, indicando uma maior contribuição continental da matéria orgânica. Nas amostras de 8 a 11, entretanto, observa-se um aumento do paleomicroplâncton, (acritarcos e ficomatas) e diminuição na porcentagem de fitoclastos.

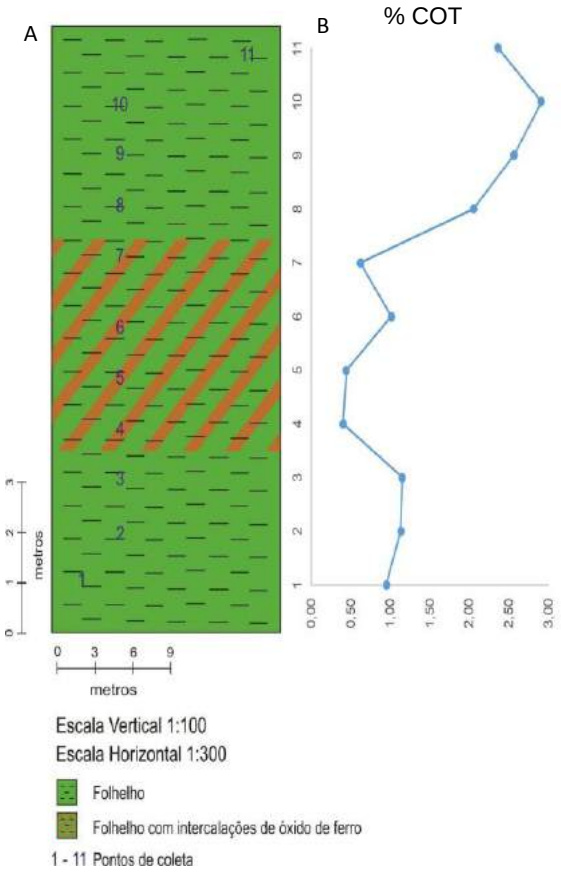


Figura 2: Perfil esquemático do afloramento (A) e % COT (B) das amostras estudadas na Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba, TO, Brasil.

A diminuição nas concentrações dos esporomorfos e fitoclastos aliada ao aumento dos teores de COT com predominância do paleomicroplâncton indicam uma condição mais distal em direção ao topo da sequência. Os resultados deste trabalho aliado aos obtidos por Trindade *et al.* (2015) corroboram que a sequência estudada registra um ciclo transgressivo/regressivo, que ocorre na porção basal e média da formação e a superfície de inundação máxima está representada no topo da mesma.

O ICE variou entre 4,0 e 4,5, indicando que a matéria orgânica das amostras estudadas está ainda na fase de diagênese, de acordo com a classificação proposta por Barnad *et al.* (1981), sendo, portanto, imaturas à geração de hidrocarbonetos.

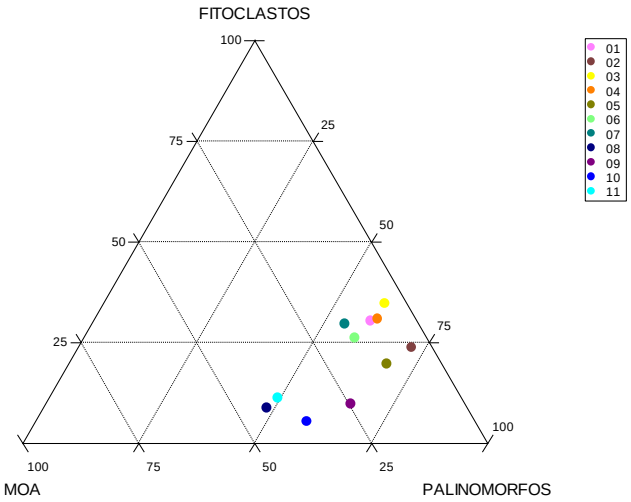


Figura 3: Diagrama ternário com as proporções relativas (%) entre palinomorfos, matéria orgânica amorfa (MOA) e fitoclastos, nas amostras coletadas em um afloramento da Formação Pimenteiras, na borda oeste da Bacia do Parnaíba.

Tabela 1: Proporção relativa (%) entre os grupos de palinomorfos identificados nas amostras coletadas em um afloramento da Formação Pimenteiras, na borda oeste da Bacia do Parnaíba.

Amostra	Esporomorfos	Microplâncton				Zoomorfos
		Acritarcos	Prasinófitas	*Botryococcus*	Outros	Quitinozoários
1	56,74	40,45	2,81	0,00	0,00	0,00
2	53,95	43,72	2,33	0,00	0,00	0,00
3	46,96	45,86	7,18	0,00	0,00	0,00
4	41,21	54,40	3,30	1,10	0,00	0,00
5	50,24	46,83	0,98	0,00	1,95	0,00
6	50,29	45,71	2,86	0,00	1,14	0,00
7	68,71	28,83	1,84	0,00	0,61	0,00
8	30,56	61,11	7,64	0,00	0,00	0,69
9	35,03	56,85	7,11	1,02	0,00	0,00
10	21,14	63,43	14,86	0,57	0,00	0,00
11	23,81	63,95	10,88	0,00	0,00	1,36

Referências

BARNARD P.C., COLLINS A.G., COOPER B.S. Generation of hydrocarbons – Time, temperature and source rock quality. *In:* Brooks J. (Ed.) **Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration**. Academic Press, London, p.337-342. 1981.

DELLA FÁVERA, J.C. **Tempestitos da bacia do Parnaíba: um ensaio holístico**. 1990. 243f. Tese (Doutorado em Geociências) – Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grade do Sul, Porto Alegre, 1990.

PETERS, K. E. e CASSA, M. R. **Applied Source Rock Geochemistry**. In: Magoon L. B., Dow W, The petroleum system from source to trap, p. 93-120. 1994.

RODRIGUES, R. **A Geoquímica Orgânica na bacia do Parnaíba**. 1995. 225f. Tese (Doutorado em Geociências) – Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grade do Sul, Porto Alegre, 1995.

SOUZA, I. V. A. F. de. **Faciologia Orgânica de Seções Devonianas da Bacia do Parnaíba (Formação Pimenteira): Implicações para Geração de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2007, 160f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

TRINDADE, V. S. F., CARVALHO, M. de A., BORGHI, L. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Paleoenvironmental implications**. Journal of South American Earth Sciences,** v.62, p.164-175. 2015.

TYSON, R.V. **Sedimentary Organic Matter**. Londres: Chap. & Hall, 1995. 615 p.

VAZ, P.T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R. e TRAVASSOS, W.A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás,** v.15, n.2, p.253-263. 2007.

Correlação entre resultados de hidrocarbonetos gasosos, Eh/pH e granulometria em amostras de solo da área da exsudação do Diápiro do Cinzento, Bacia do Recôncavo (BA), Brasil

Dennis James MILLER[1], Carlos S. BANDEIRA DE MELLO[2], Ronaldo do Carmo Silva GONÇALVES[3], Antônio Fernando Menezes FREIRE[4]

[1] Petrobras, miller@petrobras.com.br

[2] Petrobras, carlosbandeira@petrobras.com.br

[3] Petrobras, rona@petrobras.com.br

[4] Petrobras, fernandofreire@petrobras.com.br

Abstract

A surface geochemistry survey conducted in the Diápiro do Cinzento oil seep, Recôncavo Basin (Brazil), in 2013 tested a number of different direct and indirect hydrocarbon detection methods with the purpose of investigating the response of each method to a macroseep. The Diápiro do Cinzento is an outcropping mud diapir with an oil seep along its northwestern portion associated to an unconformity within the diapir. This study addresses the correlations found between the methods measuring only the gaseous hydrocarbon fraction, soil Eh/pH measurements and grain size distribution. Results show a moderately good correlation between direct total gas measurements and headspace methane anomalies in silty to sandy soil samples around and within the mapped diapir. In addition, a good correlation is observed between adsorbed gases (acid extraction) anomalies and lower Eh and neutral pH measurements in soils of relatively higher clay and silt content within the diapir area. These correlations may indicate that direct total gas measurements and the headspace method are more suitable for detecting active high flux methane seeps in silty to sandy soils, where free interstitial gas is more readily available. On the other hand, the adsorbed gas method, along with soil Eh/pH measurements may be more effective in detecting more persistent and lower flux gaseous hydrocarbon seeps in muddy soils.

Keywords: surface geochemistry, light hydrocarbons, indirect methods, Diápiro do Cinzento, Recôncavo Basin.

1. Introdução

Com o objetivo de testar diferentes métodos de detecção direta e indireta de hidrocarbonetos numa área de exsudação de petróleo em bacia terrestre, foi realizado um levantamento de geoquímica de superfície em 2013 na exsudação do Diápiro do Cinzento, Bacia do Recôncavo (BA). Os métodos de geoquímica de superfície testados no levantamento foram: gasometria por *headspace*, medições diretas de gás com *probe*, gases adsorvidos (extração ácida), iodo no solo, geomicrobiologia, biologia molecular, extração e análise de compostos de alto peso molecular (C_{15+}), fluorescência do extrato, Eh/pH do solo, extração branda de compostos entre C_5 e C_{17}, módulos adsorsores passivos (AGI) e

elementos maiores menores e traço no solo (Mello et. al, 2014). Adicionalmente, foi determinada a granulometria das amostras de solo para correlação com os resultados dos demais métodos. O presente trabalho não aborda todos os métodos empregados, concentrando-se apenas na correlação entre os resultados geoquímicos dos métodos que medem exclusivamente a fração gasosa de metano a pentano (gasometria por *headspace*, medições diretas de gás com *probe* e gases adsorvidos) e os resultados de Eh/pH e granulometria do solo.

Os métodos de gasometria por *headspace* e medições diretas de gás com *probe* medem a concentração de gases nos interstícios dos grãos, ou seja, gases livres (Abrams, 2005). Por outro lado, o método de gases adsorvidos mede os hidrocarbonetos gasosos adsorvidos em argilas e matéria orgânica, ambas com elevado poder de troca iônica, e/ou na agua estrutural associada aos grãos e em inclusões de carbonatos autigênicos (Abrams, 2005). O Eh, ou potencial redox, proporciona uma medida da capacidade de uma espécie química de perder ou ganhar elétrons, enquanto o pH fornece uma medição da presença de H+ numa solução, indicando o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade da solução. A medição granulométrica classifica e quantifica o tamanho dos grãos da amostra.

2. Resultados

Os resultados obtidos para metano em gasometria e a medição direta de gás apresentam razoável correlação entre si, apontando a mesma amostra anômala fora da área mapeada como o Diápiro do Cinzento, num ponto próximo a um provável cruzamento de duas falhas que limitam o lado oeste do diápiro. Já na área dentro do diápiro, os pontos relativamente anômalos dos dois métodos não são coincidentes, embora estejam razoavelmente próximos. A mesma correlação não é observada entre a medição direta de gás e a gasometria para os gases mais pesados (etano a pentano), sendo que apenas uma amostra dentro da área do diápiro mostra anomalia em ambos os métodos. Dessa forma, avalia-se que a correlação entre a gasometria e a medição direta de gás é melhor para metano que para os hidrocarbonetos gasosos mais pesados.

Por outro lado, observa-se que não há correlação direta entre os resultados de gasometria e medição direta de gás e os resultados de gases adsorvidos. Embora as anomalias de gases adsorvidos ocorram dentro da área mapeada como diápiro, não há coincidência destes pontos anômalos com os pontos de maior concentração encontrados pela gasometria e medição direta de gás.

Já no tocante às medições de Eh/pH, percebe-se uma boa correlação com as anomalias de gases adsorvidos. Valores de Eh abaixo da média e de pH neutro mostram boa sobreposição com os pontos de concentração mais elevada de gases adsorvidos,

indicando um ambiente redutor e neutro. Resultados semelhantes de Eh/pH também ocorrem em outros pontos amostrados dentro da área do diápiro associados a anomalias de metano detectados por gasometria. Ressalta-se ainda que a única amostra coletada diretamente na exsudação de petróleo apresenta valor anomalamente baixo de pH, indicando um ambiente ácido oxidante.

Os resultados de granulometria mostram que as anomalias de gasometria e medição direta de gás não se restringem a uma classe granulométrica, embora a maioria se encontre em solos predominantemente sílticos e arenosos. Por sua vez, as anomalias de gases adsorvidos se concentram em solos com granulometria principalmente argilosa e síltica. Porém, cabe ressaltar que essas anomalias estão restritas a área do diápiro, havendo fora do diápiro solos argilosos e sílticos sem anomalia de gases adsorvidos. Quanto às amostras com valores de Eh abaixo da média e de pH neutro, não há uma relação clara com a granulometria, apesar de uma parte considerável desses valores estar em amostras com solos argilosos e sílticos.

3. Conclusões

Com base nos resultados dos métodos avaliados, podem ser feitas as seguintes observações:

- As concentrações mais elevadas de metano em gasometria e medição direta de gás apresentam razoável correlação, indicando que estes dois métodos foram aparentemente eficazes na identificação de anomalias de metano livre no solo. Embora o mesmo não tenha ocorrido com relação aos hidrocarbonetos gasosos mais pesados (etano a pentano) em gasometria, considera-se que estes métodos devem ser adequados para a identificação de exsudações ativas de hidrocarbonetos gasosos com taxas de fluxo relativamente elevadas em solos predominantemente sílticos e arenosos. Cabe destacar que não é observada correlação direta entre estes métodos e os métodos de gases adsorvidos e Eh/pH do solo.

- A boa correlação dos resultados de gases adsorvidos e Eh/pH do solo sugere que estes métodos podem ser eficazes na identificação de exsudações de hidrocarbonetos gasosos mais persistentes e de menores taxas relativas de fluxo em solos argilosos a sílticos, visto que os dois métodos mostram resultado diferenciados na área do diápiro e seu entorno. Porém, ressalta-se que os valores diferenciados de Eh/pH não se restringem aos pontos com anomalias de gases adsorvidos, apontando para possíveis alterações desses parâmetros no solo independente da granulometria e grau de adsorção das partículas.

- Na área do diápiro observa-se razoável correlação entre anomalias de gases adsorvidos e granulometria argilosa e síltica. No entanto, esta correlação não ocorre fora da

área do diápiro, sugerindo que as anomalias de gases adsorvidos estão provavelmente associadas exsudações de hidrocarbonetos gasosos em solos argilosos e sílticos, não estando relacionadas a simples ocorrência de argila e silte no solo.

4. Referências bibliográficas

Abrams, M. A., 2005. Significance of Hydrocarbon Seepage Relative to Petroleum Generation and Entrapment, Marine and Petroleum Geology 22, 457-477.

Mello, C. S. B., Freire, A. F. M., Miller, D. J., Gonçalves, R. C. S., Serra, A. C. S., 2014. Preliminary Results of a Surface Geochemistry Study Using Multiple Methods in the Diápiro do Cinzento Diapir Seep, Reconcavo Basin, State of Bahia, Brazil. XIV Congresso ALAGO. http://sistema.interevent.com.br/__hotsite/index.php?permalink=alago2014

Caracterização geoquímica de óleos colombianos com diferente grau de biodegradação

Elizabeth G. MATEUS, Debora A. AZEVEDO
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química
(*Elizabeth G. Mateus: e.gonzalezmateus@gmail.com; Debora A. Azevedo: debora@iq.ufrj.com)

Abstract

The geochemical characterization of four crude oils from Llanos Oriental Basin was performed using comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC-TOFMS). The geochemical parameters indicated that Llanos Orientales´s crude oils selected have low maturity and possibly were generated on marine depositional environment with terrestrial contribution. The oils were characterized from low to severe biodegradation level, with presence of demethylated tricyclic terpanes and hopanes. In addition to, we found a new ratio (∑(DTr +DTeT+ DH)/∑(Tr +TeT+H)) that can be used to complement to 25-NH/H30 ratio for petroleum biodegraded assessment.

Palavras-chave: biodegradação, Llanos Orientales, terpanos desmetilados, 25-n*or*hopano.

1. Introdução

A bacia dos Llanos Orientales é uma das principais produtoras de petróleo da Colômbia. Tem uma extensão de aproximadamente 96.000 Km^2, a bacia ainda não tem sido totalmente explorada e é por isso que conhecer os processos e o grau de biodegradação do petróleo é importante para saber a qualidade e consequentemente a viabilidade da extração nos respectivos reservatórios. Os primeiros estudos feitos sobre a caracterização geoquímica desta bacia já a qualificavam como ligeiramente biodegradada (Peters *et al.*, 2005).Este fato foi comprovado em estudos posteriores onde foi avaliada a concentração relativa de hopanos e 25-*nor*hopano, altas concentrações de 25-*nor*hopano com respeito ao hopanos foram interpretadas como evidência de processos de biodegradação em reservatório (Dzou *et al.*, 1999; Ramón et al., 2000; Cortes *et al.*, 2013). Além destes estudos feitos por cromatografia unidimensional, existe um trabalho feito por GC×GC-TOFMS no qual é evidenciado a biodegradação severa do petróleo desta bacia (Soares *et al.*, 2013).

O objetivo deste estudo é a caracterização geoquímica molecular de amostras colombianas que se apresentam pesadas segundo o °API. Para tanto, as frações dos

hidrocarbonetos saturados destes foram analisadas por cromatografia bidimensional abrangente acoplada ao detector de massas de tempo de voo (GC×GC-TOFMS)

2. Experimental

A análise das frações de hidrocarbonetos saturados de cada amostra foi realizada por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com tempo de voo (GC×GC-TOFMS) em um equipamento Pegasus 4D (Leco, St. Joseph, MI, EUA) o qual consiste em um cromatógrafo de gás Agilent Technologies 6890 (Palo alto, California, EUA) equipado com um forno secundário e um espectrômetro de massas Pegasus III (Leco, St. Joseph, MI, EUA). A aquisição de dados e o processamento foi feito usando o software ChromaTOF^{TM}versão 4.44. O método cromatográfico foi adaptado de Soares *et al.*, 2013.

3. Resultados

As amostras foram analisadas usando GC×GC-TOFMS que como técnica analítica de separação permite resolver muitas co-eluições as quais são normalmente observadas em cromatografia convencional como é o caso de importantes classes de compostos (terpanos tricíclicos, terpanos pentacíclicos e esteranos) usadas em parâmetros geoquímicos. Para a identificação dos compostos de cada uma das frações foram usados os cromatogramas de íons extraídos (CIE) assim: *m/z* 191 para terpanos tri-, tetra-e pentacíclicos, *m/z* 177 para terpanos tri-, tetra-, e pentacíclicos desmetilados (**Figura 1**) e*m/z* 217 e 218 para os esteranos.

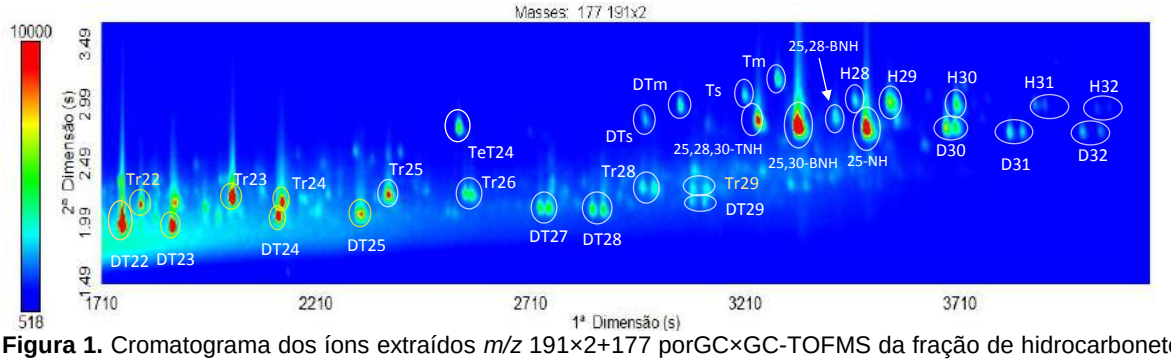


Figura 1. Cromatograma dos íons extraídos *m/z* 191×2+177 porGC×GC-TOFMS da fração de hidrocarbonetos saturados da amostra GM-3; Tr22: C_{22} terpano tricíclico; DT22: C_{22} terpano tricíclico desmetilados; TeT24: C_{24} terpano tetracíclico; Ts: 18α(H),21β(H)-22,29,30-*tris-nor*-neohopano; DTs:18α(H),21β(H)-22,29,30-*tris-nor*-neohopano desmetilado; Tm: 17α(H),21β(H)-22,29,30-*tris-nor*-hopano;DTm: 17α(H),21β(H)-22,29,30-*tris-nor*-hopano desmetilado 25,28,30-TNH: 17α(H),18α(H),21b(H)-25,28,30-*tris-nor*-hopano; 25,30-BNH: 17α(H),18α(H),21β(H)-25,30-*bis-nor*-hopano; H30: C_{30} 17α(H),21β(H)-hopano; D30: C_{30} 17α(H),21β(H)-hopano desmetilados.

A interpretação dos parâmetros de biomarcadores hopanos/esteranos (H/Est) e esteranos C27/C28 indicam que as amostras foram depositadas em um ambiente marinho.

Por outro lado, a detecção de oleanano sugere a contribuição de matéria orgânica de plantas superiores, angiospermas (**Tabela 1)**. Resultados similares tem sido reportados em estudos anteriores desta bacia (Cortes *et al*., 2013). Os dados de maturação indicam que os óleos não atingiram o pico de geração de óleo, sendo considerados como pouco maturos. Entretanto, estes parâmetros demostram estar afetados pelo processo de biodegradação severo em três das quatro amostras em estudo.

Tabela 1. Parâmetros geoquímicos do conjunto de amostras analisadas.

Parâmetro	M-01	M-02	M-03	M-04
Ts/(Ts + Tm)	0,51	0,47	0,47	0,63
C29 ααα S/(S+R)	0,52	0,67	0,48	0,57
H32 (22S/(20S+22R))	0,56	0,63	0,57	0,59
C29 ββ/ββ + αα	0,36	0,46	0,35	0,35
H29Ts / H29	N.D*	N.D*	0,16	0,23
G/H30	0,15	0,04	0,16	0,13
Tr23/H30	2,42	3,85	2,19	3,73
TeT24/H30	0,16	0,94	0,60	0,88
TeT24 / Tr26	0,24	0,65	0,68	0,60
Tr26/Tr25	0,44	0,92	0,77	0,73
H/Est	0,31	0,37	0,58	0,35
C27/C29	1,69	1,44	1,40	1,49
TPP/dia27	0,35	0,28	0,35	0,47
O/(O+H30)	0,12	0,17	0,16	0,08
H30 / Est27 ααα (S+R)	0,45	0,69	0,55	0,43
Ts / Tm	1,04	0,90	0,90	1,72
25-NH/H30	0,06	1,27	1,66	2,68
SH29/H30	1,17	4,89	7,29	11,42
SH30/H30	1,60	3,83	7,32	7,74
∑(DTr +DTeT+ DH)/∑(Tr +TeT+H)	0,01	0,74	1,17	1,43
API	-	19,7	8,3	7,5

*N.D: Não detetado.

A presença do 25-*nor*hopano e dos terpanos tri-, tetra-, e pentacíclicos desmetilados é característica de petróleo severamente biodegradado (**Figura 2**) (Peters et al., 2005). Com base nos parâmetros de biodegradação, por exemplo, 25-NH/H30, SH29/H30, apresentados na **tabela 1**, pode-se afirmar que as amostras M-2, M-3 e M-4 são consideradas severamente biodegradadas. No presente trabalho, é visto que além desta relação existe uma proporcionalidade entre a relação de terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos desmetilados e o parâmetro 25-NH/H30, a relação seria equivalente a 25-NH/H30. A excelente correlação (R^2 = 0,952) entre os dois parâmetros mostra-se na **Figura 3**.

A avaliação de biodegradação feita usando o parâmetro ∑(DTr +DTeT+ DH)/∑(Tr +TeT+H) seria complementar ao 25-NH/H30, porém, precisa ser validado com um conjunto maior de amostras.

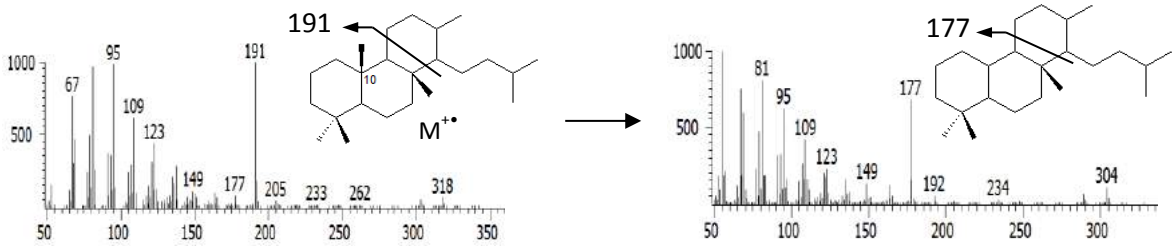


Figura 2. Desmetilação do C_{23} terpano tricíclico evidenciada pela formação do íon *m/z* 177 no espectro de massas.

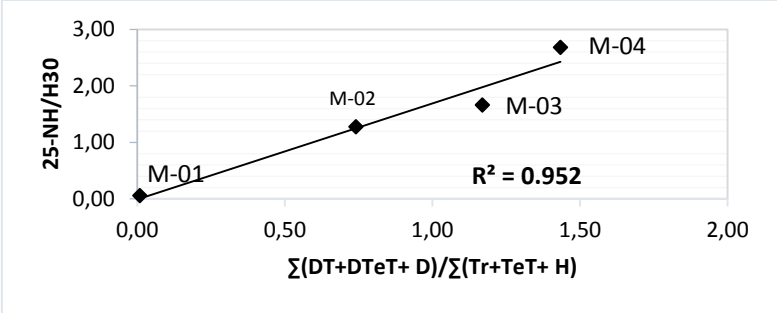


Figura3. Gráfico de relação entre 25-NH/H30 e ∑(DT + D)/∑(Tr + H): 25-*nor*hopano/C30 hopano e terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos desmetilados/terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos.

4. Conclusão

Os resultados obtidos mostram que os óleos são provavelmente pouco maturos, de origem marinha com contribuição terrestre e nível de biodegradação severo para M-02, M-03 e M-04. Além disso, é observado que a razão de terpanos tri-, tetra-, e pentacíclicos mostram correlação com o grau de biodegradação, fato que é corroborado com o parâmetro geoquímico complementar proposto aqui: terpanos desmetilados / terpanos não desmetilados (∑(DTr+DTeT+ DH)/∑(Tr +TeT+H)).

5. Referências

Albardi, M.; Moldowan, J.M.; Peters, K.E.; Dahl, J.E., 2001, Stereoselective biodegradation of tryciclycterpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela, **Org. Geochemistry**, 32, p. 181 – 191.

Cortes, J.E.; Niño, J.E.; Polo, J.A.; Tobo, A.G.; Gonzalez, C.; Siachoque, S.C., 2013, Molecular organic geochemistry of Apiay field in the Llanos Orientales, Colombia.**J. South Amer. Earth Sci.,** 47. p. 166 – 178.

Dzou, L. I.; Holba, A. G.: Ramón, J. C.; Moldowan, J. M.; Zinniker, D. 1999, Aplications of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effect on Cental Llanos Basin oils, Colombia. **Org. Geochem.,**30, p. 515 - 534.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005.The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. 1ª ed., Vol. 2. Cambridge, UK, Cambridge University Press.

Soares, R.F., Pereira, R., Silva, R.S.F., Mogollon, L., Azevedo, D.A., 2013. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry: new biomarker parameter proposition for the characterization of biodegraded oil. **J. Braz. Chem. Soc.,** 24,

p.1570-1581.
Ramón, J.C.; Dzou, L.I.; Hughes, W.B.; Holba, A.G. 2000, Evolution if the Cretaceous organic facies in Colombia: implications for oil composition. **J. South Amer. Earth Sci.,** 14, p. 31-50.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DO MATERIAL CARBONOSO ENCONTRADO NO GRUPO ARARAS (NEOPROTEROZOICO), SUDESTE DO CRATON AMAZÔNICO

Eugenio V. SANTOS NETO[1], Carla V. ARAUJO[1],
Mário D. RANGEL[1], Ramsés CAPILLA[1], André L. S. PESTILHO[1]
[1]PETROBRAS/CENPES: eugenioneto@petrobras.com.br, carla@petrobras.com.br,
mduncan@petrobras.com.br, capilla@petrobras.com.br, andre.pestilho@petrobras.com.br

Palavras-chave: Formação Guia, Grupo Araras, Neoproterozoico, pirobetume, material carbonoso.
Keywords: Guia Formation, Araras Group, Neoproterozoic, pyrobitumen, carbon rich.

Abstract

Representative carbon rich samples found in centimeter geodes within carbonates pertaining to the Guia Formation, Araras Group (Neoproterozoic), collected in outcrops of the Terconi quarry, southeast of the Amazonian Craton, Mato Grosso state, were investigated for geochemical characterization. Preliminary, on site, observations showed that samples had an intense black pitch color, dull luster, were brittle and without any special odor. Subsequent analyses have shown a sample enriched in carbon (TOC 53.1%) and with a significant carbonate matrix (62% of insoluble residue, after acid treatment). Carbon and sulfur isotopes of the whole sample are -27.84‰ and +14.8‰, respectively. Organic petrography analysis indicates a reflectance in the range from 1.40% to 1.71% and recognized a fine mosaic texture, typical of pyrobitumen. Hydrocarbons recovered from MSSV pyrolysis suggest that the pyrobitumen still has a minor residual gas source potential.

1. Introdução

A ocorrência de materiais carbonosos ou betuminosos em afloramentos de bacias sedimentares fanerozóicas pode ser considerada relativamente comum, no entanto os registros destes materiais tornam-se cada vez mais raros nas bacias pré-cambrianas.

A sudeste do Craton Amazônico na região de Mirassol d'Oeste, Mato Grosso, foram reconhecidas ocorrências de material carbonoso ou betuminoso em carbonatos do Grupo Araras, na Faixa Paraguai (Neoproterozóico, Nogueira, 2003; Nogueira e Riccomini, 2006). A Faixa Paraguai foi formada ao final da orogenia Brasiliana-Pan Africana (500-480 Ma, Almeida, 1984; Alvarenga e Trompette, 1993), pela amalgamação dos blocos cratônicos da Amazônia (oeste), São Francisco-Congo (leste) e Paraná (sul), segundo Almeida (1984), Basei e Brito Neves (1992) e Alkmin *et al.* (2001).

No presente estudo foram utilizadas amostras coletadas em geodos que ocorrem em carbonatos na Formação Guia, aflorantes na Pedreira Terconi, município de Mirassol d'Oeste, Mato Grosso e tem como principal objetivo caracterizar geoquimicamente o material carbonoso.

2. Materiais e Métodos

Amostras de um material carbono de coloração preta intensa, quebradiço, de brilho fosco e sem nenhum odor característico foram coletadas de geodos e poros agigantados de rochas carbonáticas da Formação Guia, Grupo Araras (Neoproterozoico), aflorantes na Pedreira Terconi, Mirassol d'Oeste, Mato Grosso (Fig. 1).

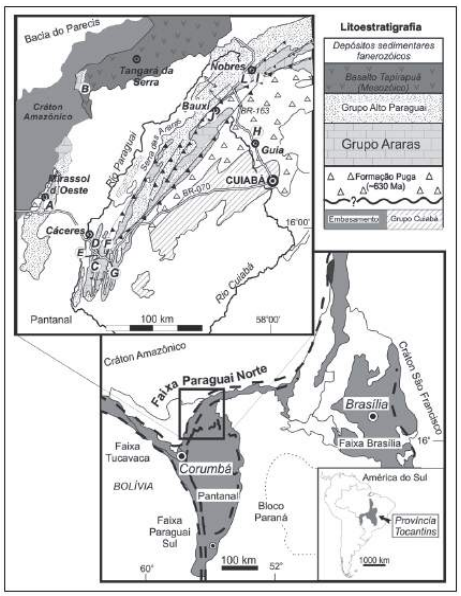


Fig. 1 - Mapa geológico simplificado da Faixa Paraguai (Nogueira e Ricomini, 2006).

As amostras foram submetidas à extração com diclorometano grau HPLC durante 15 minutos em ultrassom, a 35°C. Posteriormente o solvente foi totalmente evaporado em sopro de N_2 e verificado se existia algum resíduo de extração para ser pesado em balança analítica.

O carbono orgânico total (COT) e o enxofre foram medidos no equipamento SC-444 Leco®. O resíduo insolúvel (RI) foi calculado dividindo-se o peso do insolúvel (após a descarbonatação da amostra) pelo peso da amostra e multiplicado por 100.

Para medida das razões isotópicas de carbono e de enxofre a amostra foi submetida ao processo de "*flash combustion*" para a obtenção de CO_2 e SO_2, que depois de purificados para separação de outros compostos formados durante a combustão são analisados em espectrômetros de massas específicos da marca MAT-252 (Finnigan). Os resultados estão indicados como desvio em partes por mil da razão $^{13}C/^{12}C$ ou $^{34}S/^{32}S$ da amostra (Ra) em relação aos respectivos padrões (Rp), PDB para o C e CDT para o S, sendo a fórmula usada $\delta=\{(Ra-Rp)/Rp\}*10^3$.

As análises de petrografia orgânica foram realizadas na amostra fragmentada (≈2 mm), colocadas em molde e impregnada com resina epóxi. Após polimento foi obtida uma superfície plana e polida onde foram realizadas as medições da reflectância em microscopia de luz branca refletida com a utilização do microscópio Zeiss Axio-Imager A2M com objetiva de 50X com imersão em óleo (ne=1.518 @ 23 °C), acoplado ao espectrômetro J&M com sensor de fibra ótica. O padrão utilizado foi da marca Klein & Beckers com valor de referencia Gadolinium-Galium-Garnet (1,720%).

O experimento de maturação artificial MSSV (*Micro scale sealed vessel*)/GC-FID (*Gas chromatography-Flame ionization detector*) foi realizado depois da descarbonatação da amostra com ácido clorídrico. Uma alíquota da amostra (≈ 49 mg) foi diluída em ≈261 mg de pó de quartzo (Fluka). A amostra assim preparada foi distribuída e empacotada em 6

capilares MSSV seguindo os procedimentos de Horsfield (1989). Amostras “branco” também foram preparadas similarmente. A micropirólise foi realizada em forno tubular durante 72 horas @ 340 °C. Os gases resultados dos experimentos foram analisados em GC-FID. Os sólidos residuais foram lavados com diclorometano e o sobrenadante foi analisado por GC-FID utilizando-se a metodologia *Whole Oil*.

3. Resultados e Discussão

Apesar das condições severas usadas para a extração, incluindo o uso de ultrassom, não foi possível separar nenhum extrato. Este resultado não deve ser entendido como única possibilidade para as ocorrências betuminosas da região. Pois, já foram encontrados outros materiais betuminosos na área com compostos orgânicos solúveis onde foi possível realizar análises de cromatografia gasosa e de biomarcadores (Elie et al., 2007; Sousa et al., 2015).

A amostra analisada apresentou 53,1% de carbono orgânico total (COT), 62% de resíduo insolúvel (RI) e 0,5% de enxofre. Isso mostra que o material predominantemente carbonoso também apresentava quantidades significativas de carbonatos (≈38%) que foram dissolvidos durante o processo de tratamento ácido da amostra para análise de COT.

A razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}C_{PDB}$ = -27,84‰) e a do enxofre ($\delta^{34}S_{CDT}$ = +14,8‰) se encontram no intervalo de valores comumente encontrados respectivamente para C_{org} e para o enxofre (sulfatos e sulfetos) de idade neoproterozóica (Halverson et al., 2010). A similaridade dos valores de $\delta^{34}S_{CDT}$ em piritas e sulfatos nas amostras do Neoproterozóico sugere que a redução do sulfato marinho foi completa, ou quase, imediatamente após o fim do período de *Snowball Earth*, e que as concentrações e o tempo de residência do sulfato marinho foram significativamente menores que os encontrados no presente (Hurtgen *et al*., 2002).

A seção polida da amostra observada sob luz branca refletida revelou a presença de textura tipo “mosaico fino” e apresentou reflectância do material carbonoso variando de 1,40% a 1,71%, com média de 1,54% e anisotropia. Essas características são comuns em pirobetume. A ocorrência em poros agigantados e geodos na massa carbonática pobre em COT sugere que este material foi neoformado, sendo originalmente fluido e após a ação térmica teria se solidificado em poros, fissuras ou fendas (Sanyal, 1965 *apud* Taylor et al., 1998).

Através dos experimentos de micropirólise MSSV foram recuperados hidrocarbonetos da faixa C_1-C_4 que apresentaram composição isotópica de carbono típica de geração termogênica ($\delta^{13}C_1$ = -44,24‰, $\delta^{13}C_2$ = -39,60‰, $\delta^{13}C_3$ = -37,43‰, $\delta^{13}C_{iC4}$ = -35,13‰, $\delta^{13}C_{nC4}$ = -35,33‰), e CO_2 com $\delta^{13}C$ = -33,41‰, típico de geração a partir da matéria orgânica durante a evolução térmica (Santos Neto, 2004; Wycherley et al., 1999). Esses dados sugerem que o pirobetume apresenta um potencial restrito para geração de algum gás.

4. Conclusões

O material carbonoso coletado na Formação Guia (Grupo Araras), Pedreira Terconi na área de Mirassol d'Oeste (MT), apresenta textura de mosaico fino e evolução térmica compatível com características de pirobetume. Originalmente este material teria sido fluido e representaria um resíduo sólido após alteração térmica.

Os dados de pirólise MSSV sugerem que o pirobetume apresenta um potencial restrito para geração de gás.

5. Agradecimentos

A PETROBRAS pela autorização para apresentar deste trabalho; e aos colegas Rosane A. Fontes, Erica T. Morais, Charles B.P. Cavalcante, Maria de F. B. Almeida, Rodrigo C. da Silva, Amanda S. da Silva, Luciene S. Jesuino, Alexandre J. Sant'Anna da PETROBRAS; Afonso C. R. Nogueira e Renata L. L. Hidalgo da UFPA; Ruy B. C. Bahia da CPRM, e ao revisor anônimo.

6. Referencias

Alkmin, F.F., Marshak S., Fonseca, M.A. (2001) Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco Craton region, Brazil. Geology vol. 29,p. 319–322.

Almeida, F.F.M. (1984) Província Tocantins, Setor Sudoeste. In: Almeida F.F.M. e Hasui Y. (Eds.) O pré-Cambriano no Brasil. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, p. 265-281.

Alvarenga, C.J.S. e Trompette, R. (2000) Evolução tectônica Brasiliana da Faixa Paraguai: A estruturação da Faixa Paraguai. Revista Brasileira de Geociências, vol. 23, n$^{o.}$ 1, p.18-30.

Basei M.A.S. e Brito Neves B.B. (1992) Características geológicas da transição Proterozóico-Faneorozóico no Brasil. In: J.G. Gutierrez Marco & I. Rábano (Eds.) Paleozoico Inferior de Iberoamérica. Mérida, Universidad de Extremadura. p. 331-342.

Elie, M., Nogueira, A.C.R., Nédélec, A., Trindade, R.I.F., Kenig, F. (2007) A red algal Bloom in the aftermath of the Marinoan snowball Earth. Terra Nova 19(5): 303-308.

Halverson, G.P., Wade, B.P., Hurtgen, M.T., Bacovich, K.M. (2010) Neoproterozoic chemostratigraphy. Precambrian Research vol. 182, p. 337-350.

Horsfield, B., 1989, Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis-gas chromatography, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 53, p. 891-901.

Hurtgen, A.T., Arthur, M.A., Suits, N.S., Kaufman, A.J. (2002) The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implication for snowball Earth? Earth and Planetary Science Letters, vol. 203, p. 413-424.

Nogueira, A. C. R., 2003. Grupo Araras (Sudoeste do cráton Amazônico): sequências deposicionais, quimioestratigrafia e implicações para o estudo das glaciações do Neoproterozóico. 173 f. Tese (Doutorado em Geologia), Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nogueira, A.C.R. e Riccomini, C. (2006). O Grupo Araras (Neoproterozóico) na parte norte da Faixa Paraguai e sul do Cráton Amazônico, Brasil. Revista Brasileira de Geologia, vol. 36, p. 623-640.

Santos Neto, E.V. (2004) Geoquímica de gases: uma nova tecnologia em avaliação de sistemas petrolíferos. B. Geoci. Petorbras, Rio de Janeriro, vol. 12, p. 357-383.

Sousa, Jr., G.R., Araújo, B.R., Nogueira, A.C.R., Mourca, C.A.V., Correa, J.A.M., Hidalgo, R.L.L., Santos Neto, E.V., Reis, F.A.M. (2015) Geochemical characterization of bitumen and organic matter in Neoproterozoic carbonates from the Amazonian Craton, Brazil. Submetido ao Journal fo South American Earth Sciences.

Taylor, G. H.; Teichmüller, M.; Davis, A.; Diessel, C. F. K.; Littke, R., e Robert, P. (1998) Organic Petrology, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 704p.

Wycherley, H. Fleet, A., Shaw, H. (1999) Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. Marine and Petroleum Geology, vol. 16, p. 489-494.

Separação de Asfaltenos por Cromatografia em Placa Preparativa e Análise por GC-EM e seus biomarcadores oclusos

Iara S. de A. SILVA [1], Sidney G. de LIMA [1], Antônia L. da S. SANTOS[1], José A. D. LOPES[1], Arkellau K. MOURA[1], Ramsés CAPILLA[2], Igor V. A. F. de SOUZA[2].

1-Universidade Federal do Piauí (UFPI). iaraufpi@gmail.com , sidney.gonl@gmail.com, serialufpi@gmail.com , arilopes@gmail.com, arkellaukenned@gmail.com.

2-Petrobras - Research and Development Center, Brazil.igorviegas@petrobras.com.br,capilla@petrobras.com.br.

Resumo

Asfaltenos presentes em amostras de óleo da Bacia Potiguar, nordeste do Brasil, foram isolados através de placa preparativa modificada com nitrato de prata, e submetidos ao tratamento oxidativo brando para a liberação de possíveis biomarcadores ocluídos. As análises cromatográficas por CG-EM mostraram que o óleo livre (presente no óleo bruto) e seus respectivos biomarcadores ocluídos (presentes na estrutura do asfalteno) apresentaram diferenças significativas, especialmente com relação aos n-alcanos e isoprenóides. Os resultados mostraram que a liberação dessas espécies ocluídas, remanescentes do óleo original ocluído em sua estruturas asfaltênicas, pode ser uma nova ferramenta para o estudo geoquímico de óleos intensamente biodegradados, levando a melhores informações de maturação e origem.

Palavra Chave: Bacia potiguar; asfaltenos; hidrocarbonetos ocluídos.

Abstract

Asphaltenes present in Potiguar Basin oil samples, northeastern Brazil, were isolated by preparative plate modified with silver nitrate, and subjected to mild oxidative treatment for the release of occluded possible biomarkers. The chromatographic analysis by GC-MS showed that the free oil (in crude oil) and their respective occluded biomarkers (present in asphaltene structure) showed significant differences, especially with respect to n-alkanes and isoprenoid. The results showed that the release of these occluded species, remnants of the original oil occluded in its asphaltenic structures, may be a new tool for geochemical study of heavily biodegraded oil, leading to better information maturation and origin source.

Keyword: Potiguar Basin; asphaltenes; occluded hydrocarbons.

1. Introdução

Os asfaltenos são definidos como compostos insolúveis em *n*-alcanos com baixa massa molecular, por exemplo, *n*-pentano, *n*-hexano ou *n*-heptano, sendo solúveis em tolueno e benzeno (MANSOORI, 1997). Por possuírem natureza coloidal e polar, os asfaltenos podem absorver algumas moléculas da fração de hidrocarbonetos livres (hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos), formando gaiolas com moléculas ocluídas (GURGEY, 1998; AZEVEDO et al., 2009). Segundo relatos da literatura, essas moléculas ocluídas nas estruturas asfaltênicas são protegidas dos processos de biodegradação. Acredita-se que estas sejam remanescentes do “óleo original”, sendo elas úteis para estudos geoquímicos de amostras com elevado grau de biodegradação (CRUZ et

al.,2013; AZEVEDO et al.,2009). O objetivo deste trabalho foi estudar as características dos biomarcadores do óleo livre e dos biomarcadores ocluídos em estruturas asfaltênicas obtidos através de uma reação de oxidação branda para a liberação desses biomarcadores oclusos, as informações geoquímicas dos biomarcadores livres e ocluídos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

2. Localização da região amostrada e Geologia local

A amostra de óleo estudada foi obtida do poço da Bacia Potiguar, que se estende pelo litoral do estado do Rio Grande do Norte e Ceará com área emersa de 33.200 km^2 e área submersa de 86.100 km^2. Esta bacia teve sua origem com a abertura do oceano Atlântico, relacionada à fase de rifteamento do Gondwana, a partir do Neocomiano, com sedimentação do neocretáceo até o Terciário. O Sistema Petrolífero desta bacia está caracterizado por rochas geradoras da Formação Pendência (ambiente deposicional lacustre) e Formação Alagamar (marinho-evaporítico) que abrange o campo Fazenda Belém. Óleos dessa bacia apresentam características distintas em decorrência da preservação da matéria orgânica ter sido em diferentes ambientes deposicionais (LOPES, 1995).

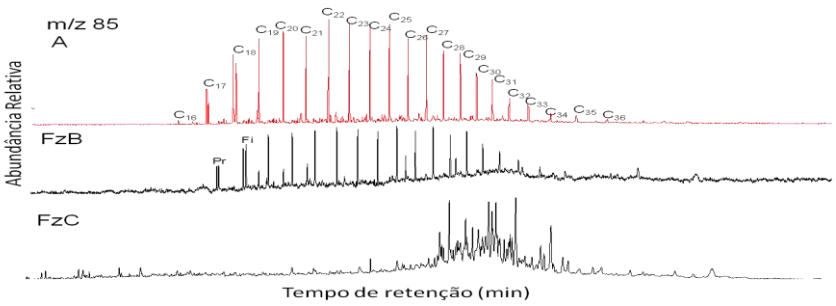
3. Materiais e Métodos

Para obtenção dos biomarcadores e da fração asfaltênicas, o óleo foi cromatografado em placa preparativa (CPP) impregnada com $AgNO_3$ 5% e separada em fração saturada (P1) , fração aromática (P2) e asfaltenos (P3). Os asfaltenos obtidos foram lavados por 4 vezes com hexano para eliminar possíveis interferentes que poderiam ficar adsorvidos em sua superfície. Após seco os asfaltenos foram submetidos a uma reação de oxidação branda de acordo com a metodologia Azevedo et al. (2009). Os hidrocarbonetos obtidos após a reação de oxidação foram fracionados em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando hexano para obter dos hidrocarbonetos saturados (F1), Hex/DCM 8:2(v/v) para hidrocarbonetos aromáticos (F2) e DCM/MeOH 9:1(v/v) para os compostos polares (F3). A fração saturada (P1), assim como a fração F1 (obtida por reação oxidativa da fração asfaltênica) foram analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas CG-EM (GCMS-QP2010 SE, AOC-5000 auto injetor SHIMADZU) com coluna capilar (RXi-5HT), rampa de 70°C permanecendo por 1 min, com taxa de 6 ºC/min, até 300ºC permanecendo até 25 min, hélio como gás de arraste e velocidade de fluxo de 1 mL/min. A temperatura do injetor foi 290 °C , com razão de Split 1:100.

4. Resultados

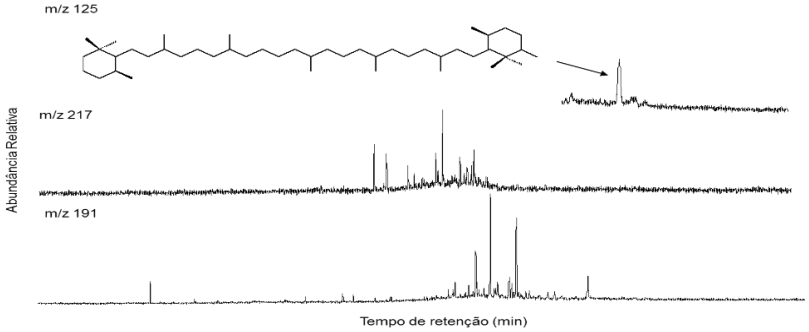
A Figura 1 apresenta os perfis cromatográficos das frações de hidrocarbonetos livres e oclusos. Na fração livre (Figura 1, FzC) nota-se completa ausência de n-alcanos e isoprenóides e, ainda, elevação da linha base, em consequência de uma mistura altamente complexa não resolvida (UCM - Unresolved Complex Mixture), que pode ser interpretado como óleo altamente biodegradado (PETERS et al., 2005). Nos perfis cromatográficos da fração ocluída (TIC FzB) nota-se, entretanto, a presença da série n-alcanos (C_{16} - C_{36}) e isoprenóides, especialmente, pristano (Pr) e fitano (Fi), o que evidencia a preservação desses hidrocarbonetos pela estrutura asfaltênica contra o processo de biodegradação (GURGEY, 1998; AZEVEDO et al., 2009). Esse fenômeno é melhor observado quando se analisa o perfil cromatográfico, resultante do monitoramento do íon m/z 85 (Figura A), que corrobora, inclusive, o perfil unimodal para óleos de característica marinha. Alguns parâmetros geoquímicos podem ser calculados na fração oclusa para avaliação do paleoambiente e maturidade (PETERS, K. E. et al., 2005). Por exemplo, a razão Pr/Fi (0,51) sugere ambiente deposicional anóxico, enquanto que as razões Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18} sugere amostra imatura.

Figura 1: Perfil cromatográfico de íons monitorados *m/z* 85 (A), hidrocarbonetos livres FzB e hidrocarbonetos ocluídos FzC.



A presença do β-carotano (Figura 2) monitorado pelo íon *m/z* 125 nas duas frações (livres e ocluídos) sugere ambiente deposicional anóxico e condições de ambiente deposicional lacustre salina ou marinho altamente restrita (PETERS, K. E. et al., 2005).

Figura 2: RIC para biomarcadores ocluídos *m/z* 125, 191 e 217.



Na fração saturada de hidrocarbonetos ocluídos, observou-se a presença da série dos terpanos pentacíclicos, sendo os principais constituintes 17α(H),21β(H)-30-Norhopano, 17α(H),21β(H)-Hopano e C_{30}-Gamacerano, como indicado pelo perfil cromatográfico *m/z* 191 da Figura 2. O índice de gamacerano calculado (IG = 69,69) para os hidrocarbonetos ocluídos sugere um ambiente deposicional com característica altamente salina. A série esterano, também, foi identificada através do monitoramento do íon *m/z* 217 (Figura 2) em ambas as frações, sendo C_{27} (α,α,α-colestano), C_{29} (α,α,α-24-etilcolestano) e C_{28} (α,α,α-24-metilcolestano), respectivamente, seus principais constituintes.

5. Conclusão

A partir da análise do cromatograma de íons totais foi possível observar que o óleo livre é altamente biodegradado, devido à ausência de *n*-alcanos e isoprenóides e, ainda, presença de norhopanos e de UCM. Após o tratamento oxidativo dos asfaltenos, foi possível avaliar, através dos hidrocarbonetos ocluídos, o paleoambiente deposicional e a maturação do óleo. Dessa forma, o estudo dos hidrocarbonetos ocluídos nas estruturas asfaltênicas é bastante relevante para a intepretação dos parâmetros geoquímicas originais (gênese) de óleos severamente biodegradados, sendo possível sugerir melhores informações sobre o ambiente deposicional (anóxico e marinho) e maturidade do óleo (amostra imatura).

6. Referências

AZEVEDO D.A., DA SILVA T.F., DA SILVA D.B. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfaltênicas. **Química Nova**, v.32, p.1770-1776, 2009.

CRUZ, G.F; DA COSTA, F.L; MARTINS, L. L;SANTOS, L.C.Caracterização geoquímica molecular de arenitos asfálticos a partir da desagregação branda de asfaltenos.**Geochimica Brasiliensis**. v.27(2), p.161-172, 2013.

GÜRGEY .K.Geochemical effects of asphaltene separation procedures :Changes in sterane, terpane, and methylalkane distributions in maltenes and asphaltene co-precipitates. **Organic geochemistry**, v.29, p.1139-1147

LOPES, J. A. D., E. V. S. NETO; M. R. MELLO. Geosteranes: Identification and synthesis of a novel series of 3-substituted steranes, **Organic Geochemistry**, v. 26, 787-790,1997.

MANSOORI G.A. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions.**Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.**17**.p.101-111,1997.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.**The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**, 2nd Edition, Vol.2, CambridgeUniversity Press, 2005.

Avaliação do potencial gerador da Formação Tremembé (Poço MOR-1-SP), Bacia de Taubaté.

Fernanda Setta DUARTE[1], João Carlos Nunes da SILVA[1], Sérgio BERGAMASCHI[1], Tereza Regina Machado CARDOSO[1].

[1]Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 20550013. fernandasetta@gmail.com, nunes.jc@live.com, sergioberg7@hotmail.com, terezaregina@gmail.com

RESUMO

O trabalho apresentado trata do estudo da análise quimioestratigráfica e organofaciológica do poço MOR-1-SP, na Bacia de Taubaté, no intuito de uma avaliação quanto ao seu potencial econômico para a indústria de óleo e gás. Os litotipos predominantes no testemunho correspondem a uma sucessão de folhelhos da Formação Tremembé. A perfuração e análise posterior das amostras foi conduzida por pesquisadores do Departamento de Estratigrafia e Paleontologia (DEPA) da Faculdade de Geologia da UERJ, no âmbito do Projeto Institucional "Instituto Nacional de Óleo e Gás".

Palavras-Chave: Bacia de Taubaté, estratigrafia química, palinofácies, Formação Tremembé.

1 - INTRODUÇÃO

Os depósitos cenozoicos da Bacia de Taubaté possuem folhelhos betuminosos que são pertencentes a Formação Tremembé, com idade oligocênica, que foram investigados na década de 1950 em relação ao seu possível aproveitamento econômico através da extração industrial de óleo contido nestas rochas. Novas pesquisas podem ser desenvolvidas em depósitos não-convencionais como os citados devido ao avanço da tecnologia e a importância dada a indústria de óleo e gás ao longo do tempo. Este trabalho objetiva o estudo de um poço perfurado na Formação Tremembé, na Região de Moreira César (SP), sendo focado na determinação do potencial para a produção de óleo e gás, através de análise quimioestratigráfica das amostras, associado a observação visual do conteúdo orgânico presente, sendo este último através de microscopia.

2 - GEOLOGIA

A Bacia de Taubaté localiza-se no leste do Estado de São Paulo, e faz parte de um conjunto de bacias tafrogênicas de idade cenozoica, cuja orientação e forma alongada acompanham os principais traços de embasamentos cristalinos localizados na Região Sudeste do Brasil. A Bacia de Taubaté está inclusa no Sistema de Riftes Cenozoicos do Sudeste do Brasil (SRCSB), estando localizada no Rifte do Paraíba do Sul. A Formação Tremembé é composta por sedimentos lacustrinos, representado predominantemente por argilitos, ritmitos, dolomitos e arenitos.

3 - METODOLOGIA

Após pesquisas bibliográficas, foram realizados dois trabalhos de campo que visavam a definição do melhor ponto para perfuração. O procedimento de sondagem rasa ocorreu na Unidade de Saúde de Moreira César (SP), região determinada como pertencente ao depocentro da Bacia de Taubaté. As etapas de trabalho em laboratório foram realizadas no Laboratório Geológico de Processamento de Amostras (LGPA) da UERJ. A etapa laboratorial consistiu em análises de carbono orgânico total (COT), enxofre total e Pirólise Rock-Eval para a caracterização das unidades quimioestratigráficas; análise visual macroscópica para a caracterização faciológica e análise visual do querogênio por microscopia, através de luz branca e azul/ultravioleta, para a caracterização dos componenetes orgânicos em lâminas organopalinológicas.

4 - RESULTADOS

Através das análises de COT, enxofre orgânico e pirólise foram determinadas sete unidades quimioestratigráficas. Os dados de Pirólise Rock-Eval indicam altos valores de Índices de hidrogênio (IH) e S_2 na maioria das amostras analisadas, com exceção nas unidades quimioestratigráficas II e IV (**figura 01**). Os valores de S_2 e IH são parâmetros relacionados a um bom potencial gerador para hidrocarbonetos. A análise visual por microscopia do conteúdo orgânico das amostras identificou proporções diferenciadas por profundidade dos três grupos que compõem o querogênio, sendo que o grupo composto por matéria orgânica amorfa (MOA) foi o mais abundante de uma maneira geral.

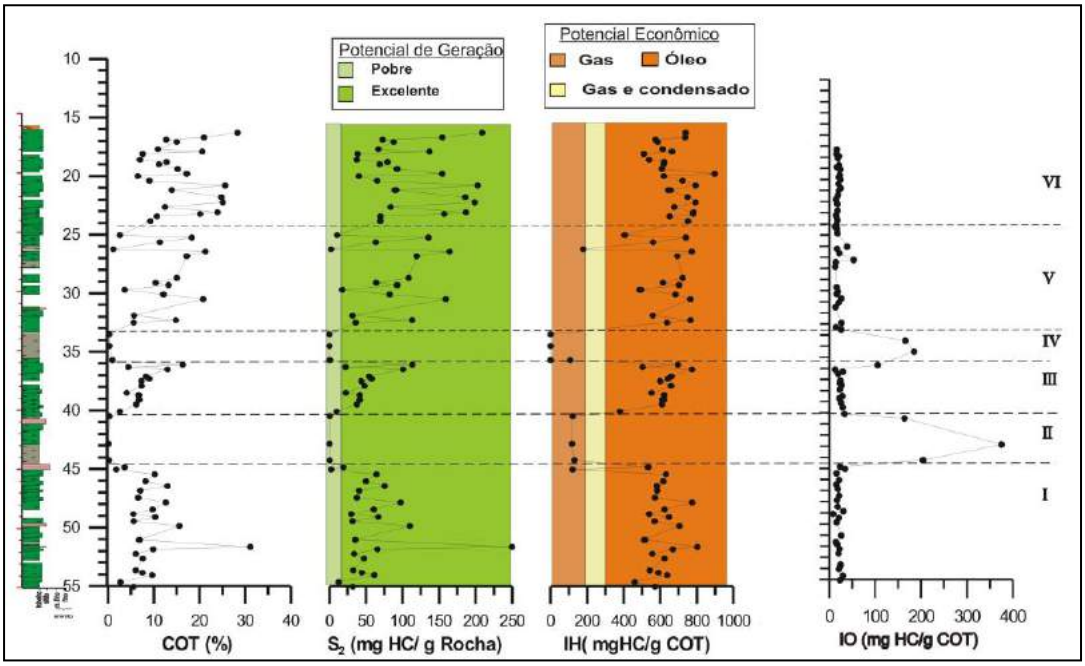


Figura 01: Gráfico indicando os resultados de análise de Carbono Orgânico Total (COT), S_2, IH e IO. Os três últimos foram resultantes da análise de Pirólise Rock-Eval.

O grupo constituído por tecidos oriundos de vegetais superiores (fitoclastos) é mais numeroso (mas não o mais abundante) em profundidades próximas as que foram identificadas as unidades quimioestratigráficas II e IV (**figura 02**). Nas unidades citadas, além dos baixos valores de IH e S2, ocorre um aumento do índice de oxigênio (IO), o que se torna algo condizente, visto que os fitoclastos possuem maiores teores de oxigênio que ao palinomorfos e o conteúdo orgânico amorfo.

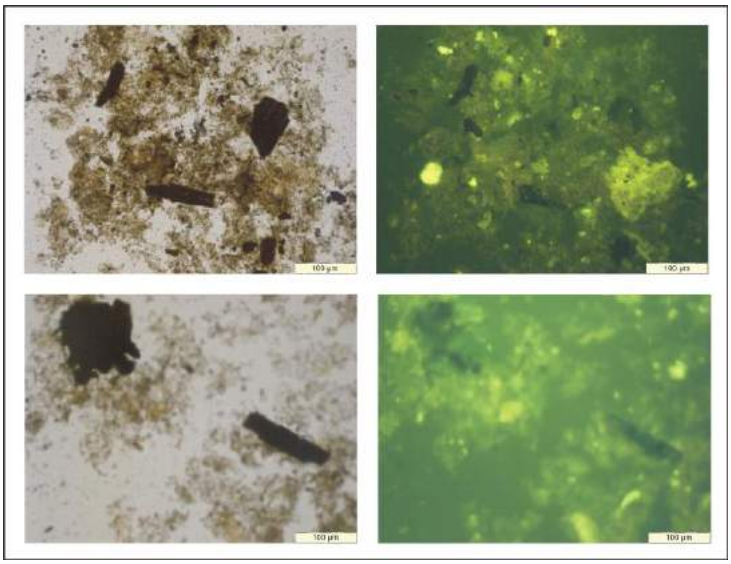


Figura 02: Fitoclastos observados sob luz branca transmitida e sob luz azul/ultravioleta.

5 - CONCLUSÕES

Analisando a média dos teores de COT, S, IH, $S_{2,}$ as unidades VI e V foram consideradas as mais importantes do ponto de vista econômico, no que se relaciona à extração industrial de hidrocarbonetos, por apresentarem as médias mais elevadas desses parâmetros geoquímicos. Além disso, estas unidades, apresentam as maiores reservas, são contíguas e estão mais próximas da superfície, apresentando uma espessura acumulada de cerca de 17 m, e uma capa de solo de cerca de 15 m de espessura na área do poço MOR-SP. A análise do querogênio indica um bom potencial gerador através dos altos índices de hidrogênio identificados pela alta fluorescência emitida sob luz azul/UV incidente, especialmente pelo conteúdo orgânico amorfizado. Os altos índices de oxigênio identificados de forma isolada condizem com uma maior proporção de fitoclastos, que também ocorreu de forma isolada nas amostras analisadas do poço.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

APPI, C. J., FREITAS, E. L. & CASTRO, J. C., 1986. *Faciologia e Estratigrafia da Bacia de Taubaté*. Comunicação Técnica. Rel. Interno CENPES/PETROBRÁS.

CHANG, H. K., APPI, C. J., RICCOMINI, C., CASTRO, J. C., ARAI, M., FREITAS, E. L. & SANTOS NETO, F. V., 1989. Geologia da Bacia de Taubaté. In: Simp. Geol Sudeste, 1., Bol. Res., Rio de Janeiro, SBG p.10

COMBAZ, A. 1964. Les Palinofácies. *Revue de Micropaléontologie*, v. 7, pp. 205-218.

ESPITALIÉ, J., DEROO, G., MARQUIS F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications première/deuxième partie. *Revue de l´Institute Français du Petrole,* Paris, v. 40, septembre/octobre, n. 56, p. 563-579

FERNANDES, F. L., 1993. *Compartimentação Tectônica e Evolução da Bacia de Taubaté*. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. 145 pp.

FERNANDES, F.L., CHANG, H.K. 2003. Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté - SP. In: SBG, Simp. Nac. Est. Tect., 9, International Symposium on Tectonics, 3, Armação de Búzios, 2003. B. Res..., Armação de Búzios, p. 367-370.

FREITAS, M.S. 2007. *Estratigrafia de Alta Resolução e Geoquímica Orgânica da Formação Tremembé, Terciário da Bacia de Taubaté, Região de Taubaté –Tremembé - SP*. Universidade do Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 80 pp.

PIMENTEL L.S. 2009. *Análise Quimioestratigráfica do Intervalo Pirobetuminoso da Formação Tremembé da Bacia de Taubaté –SP.* Universidade do Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Rio de Janeiro, Monografia, 48.

TORRES-RIBEIRO, M. 2004. *Fácies microclásticas de um sistema lacustre oligocênico do sudeste do Brasil (Formação Tremembé, bacia de Taubaté).* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 122pp.

TYSON, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies. Chapman & Hall.* Londres, 1 ed. 615p.

ZALÁN, P. V. & OLIVEIRA, J A. B., 2005. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. *Bol. Geoci. Petrobrás*, **13** (2): 269-300.

A influência da matéria orgânica nas análises granulométricas de sedimentos estuarinos

Josineide B. MIRANDA[1], Daniele C. MACIEL [2], Amanda A.VIEIRA[2], Gilvan T. YOGUI[2], Eliete ZANARDI-LAMARDO[2]

[1]Doutoranda Programa de Pós-graduação em Geociências- UFPE josibraz@hotmail.com

[2] Doutoranda Programa de Pós-Graduação em Oceanografia-UFPE daniele_biologia@yahoo.com.br

[2] Mestranda Programa de Pós-Graduação em Oceanografia-UFPE amandaalves.ufpe@gmail.com

[2] Professor adjunto no departamento de Oceanografia UFPE gilvan.yogui@ufpe.br

[2] Professor adjunto no departamento de Oceanografia da UFPE eliete.zanardi@ufpe.br

Resumo

O objetivo deste estudo foi analisar a influência da matéria orgânica (MO) na determinação do teor das frações granulométricas em sedimentos estuarinos. Alíquotas de 30g de sedimentos coletados em dois pontos distintos (1 e 2) do estuário do Rio Formoso, Tamandaré- PE foram submetidas à oxidação por H_2O_2 a 10% e 30%, para a remoção da MO. Em seguida, foi realizada a determinação granulométrica pela técnica de peneiramento e pipetagem. Em paralelo, foi determinada a granulometria das mesmas amostras, mas sem a remoção da MO (controle). Os resultados dos diferentes tratamentos foram comparados. O teor de sedimentos grosseiros nos pontos 1 e 2 se distribuíram de forma semelhante, independente do tratamento, indicando que a MO não influencia a distribuição dos grãos. Porém, verificou-se uma nítida diferença na distribuição dos sedimentos finos entre o controle e os tratamentos com H_2O_2. Na amostra controle a porcentagem da fração silte foi maior que na amostra onde a MO foi eliminada com H_2O_2, mas, a fração argila foi menor nestes mesmos sedimentos. Portanto, pode-se inferir que é importante a remoção da MO dos sedimentos, antes da realização da análise granulométrica, para se obter um resultado mais realista em relação ao teor das frações mais finas do sedimento, especialmente da argila.

Palavras-chave: Matéria orgânica, análise granulométrica, sedimentos estuarinos

Abstract

The objective of this study was to investigate the organic matter (OM) influence on the size fractions distribution in estuarine sediments. Subsamples (30g) of sediments from two points (1 and 2) in the estuary of the Rio Formoso, Tamandaré- PE, underwent to oxidation by H_2O_2 at 10% and 30%, to remove OM. The size distribution were determined by Suguio Method at these samples. Another set of the same samples was prepared, but OM was not removed (control).The granulometry also was determined at the samples and results were compared among the three treatments. The average percentage of OM at #1 was 3.62 (± 0.42), and at # 2 was 12.42 (± 0.12). The coarse sediment distribution obtained in sieve analysis at # 1 and # 2

were similar among the three treatments, suggesting that OM does not influence the grain distribution. However, there was a clear difference in the distribution of fine sediment between the control and those treated with H_2O_2. In the control samples the percentage of silt fraction was higher than that in the samples oxidized with H_20_2 10% and 30%, and the clay fraction was lower in these sediments. Therefore, results suggest that removing OM from sediments before sieve analysis is essential, as this may influence the final percentage of the fine fraction of the sediment, especially clay.

Keywords: Organic matter, particle size analysis, estuarine sediments

1. Introdução

A análise granulométrica de partículas sedimentares corresponde a avaliação de forma conjunta na determinação do tamanho e na frequência com que estas ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (LIMA e LUZ, 2001). A análise das dimensões dessas partículas permite ainda, inferir indicações sobre a proveniência (disponibilidade de determinados tipos de partículas e as rochas que lhes deram origem), o transporte e sobre os ambientes deposicionais (DIAS, 2004). Além disto, parte da matéria orgânica sedimentar esta associada às frações mais finas do sedimento, como o silte e a argila, bem como, às maiores concentrações dos contaminantes presentes no sedimento, uma vez que esta fração possui maior razão área superficial/tamanho do grão, encontrando-se comumente uma boa correlação entre estes parâmetros (CURTIS,1986; SOLOMONS E FORSTNER,1984).

Portanto, em estudos ambientais torna-se importante conhecer a distribuição e as características das diversas frações granulométricas dos sedimentos, além do teor de matéria orgânica (MO) para relacioná-los com as concentrações e disponibilidades dos contaminantes. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi analisar a influência da MO na determinação do teor das frações granulométricas em sedimentos estuarinos, uma vez que estes ambientes estão entre os maiores reservatórios de matéria orgânica.

2. Material e Métodos

Para avaliar a influencia da matéria orgânica na distribuição das frações granulométricas, amostras de sedimentos foram coletadas em dois pontos distintos do estuário do Rio Formoso, Tamandaré- PE: Ponto 1, próximo a desembocadura do estuário e Ponto 2 no médio estuário. Alíquotas de 30g destas amostras foram submetidas à oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 10%v/v e 30%v/v, para a remoção da MO. Os teores de MO foram determinados por gravimetria através da diferença de peso seco antes e depois da oxidação. A determinação granulométrica

destes sedimentos foi feita baseada na metodologia adotada por Suguio (1973), na qual os sedimentos maiores que 0,062mm foram separados em diferentes frações com auxílio de um agitador de peneiras, e os sedimentos finos (<0,062 mm) foram separados através do método da pipetagem, com todo procedimento feito em tréplicas. Em paralelo, também foi realizada a análise granulométrica em sedimentos que não sofrearam remoção da MO (sedimento controle). Os resultados foram comparados entre os três tipos de tratamento.

3. Resultados e Discussão

A porcentagem média de MO nos sedimentos oxidados com H_2O_2 30% foi 5,58% (±1,35) e 16,91% (±1,41), nos pontos 1 e 2, respectivamente. Para os sedimentos oxidados com H_2O_2 10%, os teores de MO foram 2,58 (±0,45) no ponto 1, e 11,26 (± 0,35) no ponto 2.

Os resultados obtidos na análise granulométrica através do peneiramento seco (sedimentos grosseiros) dos pontos 1 e 2 podem ser visualizados na figura 1. Em ambos os pontos, os sedimentos se distribuíram de forma semelhante independente do tratamento, indicando que a MO não influência a distribuição dos grãos nas diferentes frações de sedimentos grosseiros. Devido ao baixo teor de sedimentos finos do ponto 1 (7,08%; ±2,91), não foi realizada o método da pipetagem nos mesmos. Em contrapartida, a porcentagem de finos nas amostras do ponto 2 variou de 47,12% a 57%, e os resultados obtidos através da pipetagem podem ser observados na figura 2.

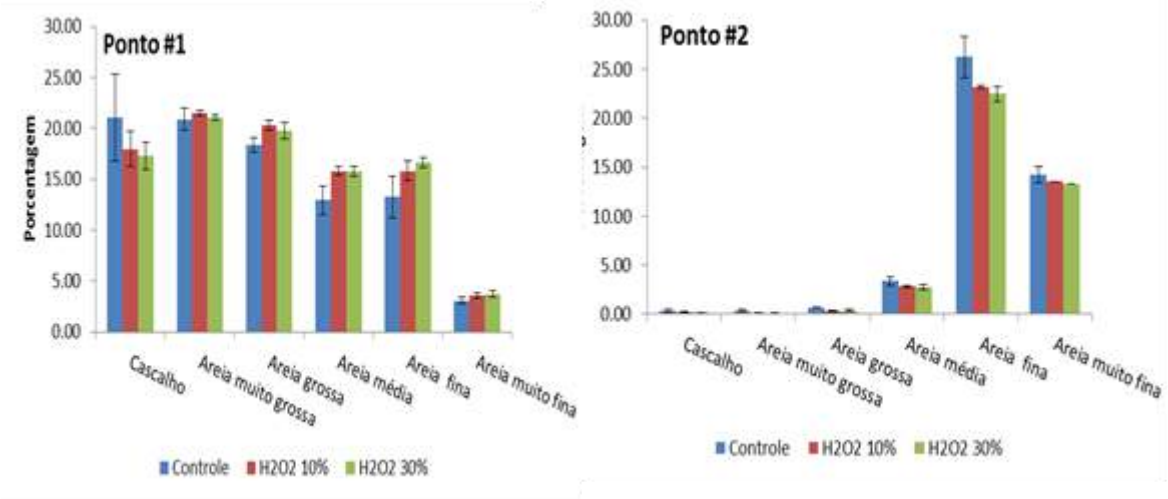


Figura 1. Porcentagens das frações granulométricas grosseiras (> 0,063mm) nos diferentes tratamentos, nos pontos #1 e #2

Diferentemente do observado para os sedimentos grosseiros, verificou-se uma nítida diferença na distribuição dos sedimentos finos entre o controle e os sedimentos

tratados com H_2O_2, a 10% ou 30%. Na amostra controle a porcentagem da fração silte perfaz um total de 29%, maior que na amostra onde a MO foi eliminada com H_20_2 a 10% e 30%. Os sedimentos oxidados apresentaram maiores teores de argila do que os sedimentos do controle. Isto pode estar relacionado ao fato de que a MO forma um complexo com as frações mais finas do sedimento, e esse complexo fica retido juntamente com as frações mais grosseiras, podendo gerar dados inconsistentes, falsos e, consequentemente, gerar uma má interpretação dos resultados.

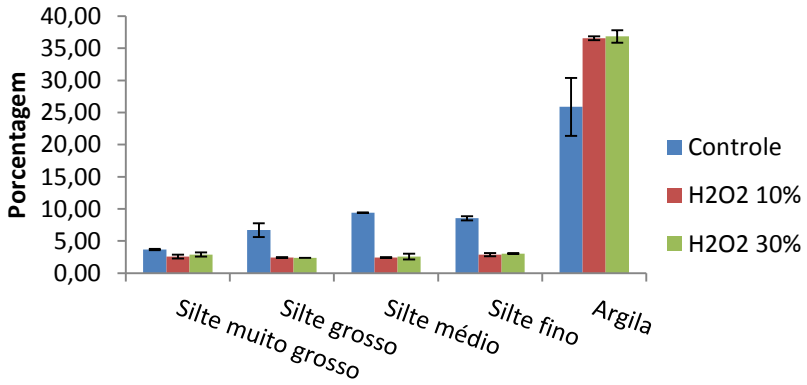


Figura 2. Porcentagem das frações granulométricas finas (<0,063mm) nos diferentes tratamentos para os sedimentos do ponto #2.

4. Conclusão

A matéria orgânica presente nos sedimentos influencia a distribuição das diferentes frações granulométricas. Portanto, conclui-se que é necessária a remoção da MO dos sedimentos, antes da realização da análise granulométrica, especialmente em sedimentos ricos em frações mais finas, como silte e argila.

5. Referências

CURTIS, M. D.; SHIU, K.; BUTLER, W. M. e HUFFMANN, J. C. J. **Am. Chem. Soc**. 1986, 108, 3335

DIAS, J. A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. Universidade do Algarve. Faro. e-book.2004

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rev. Esc. Minas,** v. 54, n. 2, p. 155-159,

SOLOMONS, W.; FÖRTSNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 349p

SUGUIO, K., 1973. **Introdução a sedimentologia**. São Paulo. Ed. Edgard Blucher. EDUSP, 317 p.

BIOMARCADORES TRIAROMÁTICOS COMO INDICADORES DE MATURAÇÃO TÉRMICA EM ÓLEOS E EXTRATOS GERADOS POR HIDROPIRÓLISE

Juliana A. Iemini; Regina Binotto; Ygor S. Rocha; Jarbas V. P. Guzzo

CENPES/PDGEO/Geoquímica; binotto@petrobras.com.br; ygor.rocha@petrobras.com.br; j.iemini@petrobras.com.br; guzzo@petrobras.com.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso de biomarcadores triaromáticos como parâmetros de maturação em óleos e extratos de rochas gerados em experimentos de laboratório. por (hidropirólise). Foram selecionadas para este estudo duas razões utilizando biomarcadores triaromáticos, citadas na literatura como indicadores de maturação térmica, a saber: C20/(C20+C28) e C21/(C21+C26+C27+C28), determinados por GC-MS.
Palavras-chave: biomarcadores triaromáticos, hidropirólise, maturação térmica.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the feasibility of triaromatic biomarkers as thermal maturity parameters in oils and rock extracts artificially generated by lab experiments (hydrous pyrolysis). Two ratios using triaromatic biomarkers, obtained by GC-MS, were selected for this study, known in the literature as thermal maturity indicators: C20/(C20+C28) and C21/(C21+C26+C27+C28).
Keywords: triaromatic biomarkers, hydrous pyrolysis, thermal maturation.

1 INTRODUÇÃO

Os biomarcadores saturados já estão consagrados e são amplamente aplicados na indústria de petróleo e na Petrobras, como uma das ferramentas para definir e caracterizar fluidos e rochas geradoras em diversas bacias sedimentares em todo o mundo.

O estudo dos biomarcadores aromáticos é promissor devido ao seu potencial de resolução em casos onde os biomarcadores saturados não são plenamente conclusivos, tais como: amostra muito contaminadas por fluido de perfuração (> 90% da composição do fluido é formada por compostos saturados), amostras com incorporação de betumes (*reservoir overprinting*), amostras de óleos derramados, caracterização de indícios e amostras que tenham sofrido alterações secundárias (Peters&Moldowan, 1993; J.M.Rocha *et al*., 2014).

2 OBJETIVOS

Avaliar a viabilidade do uso de biomarcadores triaromáticos como parâmetros de maturação em óleos e extratos de rochas gerados artificialmente por hidropirólise.

3 METODOLOGIA

Os experimentos de hidropirólise foram conduzidos com uma rocha potencialmente geradora imatura (querogênio Tipo I) da Bacia de Taubaté. Todos os experimentos foram conduzidos em reatores de 1 L de capacidade. Na tabela 1 são mostradas as condições dos experimentos utilizados neste estudo. Os produtos coletados incluem a rocha residual e seu extrato orgânico, o óleo expulso e os gases gerados.

Tabela 1 – Condições experimentais nas quais a rocha fragmentada (0.5 – 2.0 cm) da Bacia de Taubaté foi hidropirolisada.

Nº experimento	Temperatura (°C)	Duração (h)	Rocha (g)	*Água (g)*	Pressão Final [a] (MPa)
1	280	72	275,1	380,2	7,45
2	300	72	275,0	380,2	9,65
3	310	72	275,0	380,2	10,96
4	320	72	275,2	380,1	11,79
5	330	72	275,1	380,5	13,82
6	340	72	275,0	380,4	16,48
7	350	72	275,2	380,0	18,55
8	355	72	275,4	380,0	19,24
9	360	72	275,2	380,0	20,62

[a] Pressão no reator na temperatura final do experimento

Para este estudo foram utilizados o óleo expulso e o extrato da rocha residual. O extrato da rocha foi obtido por extração com diclorometano, utilizando o sistema ASE (*Accelerated Solvent Extractor*). Tanto o óleo quanto o extrato foram submetidos à separação por cromatografia líquida de média pressão (MPLC) para a obtenção das frações de hidrocarbonetos aromáticos.

Esta fração foi submetida à análise por cromatografia a gás empregando-se o sistema cromatográfico Agilent 6890 equipado com injetor *split/spliteless* e acoplado um detector de massas Agilent 5973. O controle do sistema e a aquisição dos dados foram realizados por meio do *software* Agilent MSD *ChemStation*. Efetuou-se a separação cromatográfica por meio de coluna capilar de sílica fundida de baixa polaridade (60 m x 0.25 mm de diâmetro interno x 0.25 µm de espessura de filme). A eluição dos compostos de interesse foi obtida por meio de taxa de aquecimento moderada e longo tempo de corrida, empregando-se hélio como gás de arraste.

A identificação dos compostos foi realizada com base na resposta cromatográfica, tempos de retenção e comparação com padrões.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram selecionadas para este estudo duas razões utilizando biomarcadores triaromáticos (figura 1), citadas na literatura como indicadores de maturação térmica, a saber: C20/(C20+C28) e C21/(C21+C26+C27+C28). Estes hidrocarbonetos triaromáticos foram escolhidos por serem compostos mais estáveis, menos suscetíveis às alterações secundárias, como por exemplo, biodegradação, perdas por evaporação, entre outros, possibilitando, assim, que sejam utilizados como parâmetros de maturação (Peters & Moldowan, 1993).

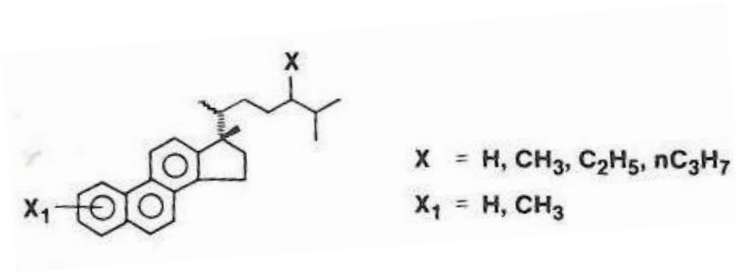


Figura 1: Estrutura geral para os esteroides triaromáticos comuns no petróleo (Peters & Moldowan, 1993).

Nas figuras 2 e 3 são apresentadas as variações das razões C20/(C20+C28) e C21/(C21+C26+C27+C28) com o aumento da temperatura dos experimentos, o que significa o aumento da maturação térmica dos óleos gerados e dos respectivos extratos.

Analisando-se os resultados obtidos, nota-se que ambas as razões aumentam com o incremento da maturação, tanto para os óleos quanto para os extratos. Observa-se que os valores encontrados para o óleo e seu respectivo extrato foram semelhantes. Esse comportamento indica que esses parâmetros são excelentes

ferramentas auxiliares na determinação do estágio de maturação térmica e, por conseguinte, apresentam grande potencial para elucidar a história de preenchimento dos reservatórios naturais.

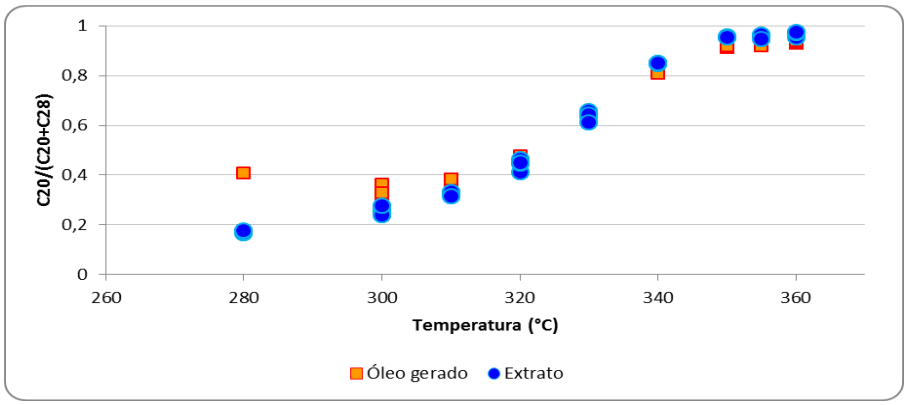


Figura 2: Razão dos hidrocarbonetos triaromáticos C20/(C20+C28) *versus* a temperatura dos experimentos

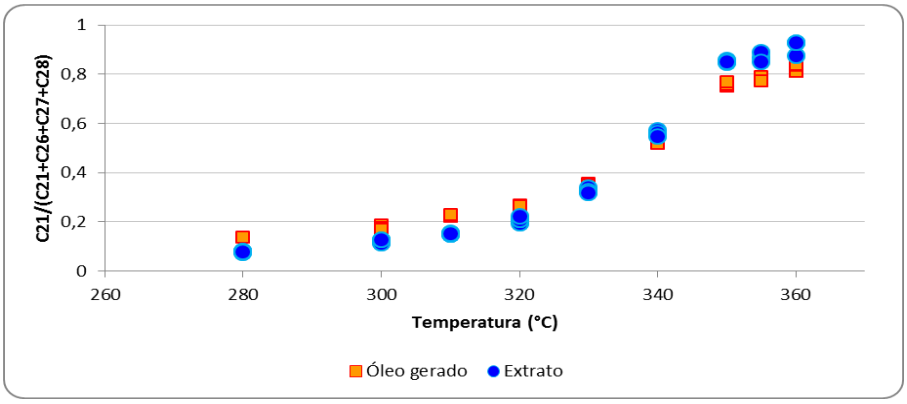


Figura 3: Razão dos hidrocarbonetos triaromáticos C21/(C21+C26+C27+C28) *versus* a temperatura dos experimentos

5 CONCLUSÕES

Os parâmetros de biomarcadores triaromáticos C20/(C20+C28) e C21/(C21+C26+C27+C28) de óleos e extratos gerados artificialmente por hidropirólise apresentaram uma correlação positiva com a maturação térmica. Sendo assim, eles podem ser utilizados como parâmetros marcadores de diferentes estágios de evolução térmica, aplicados aos estudos relacionados aos sistemas petrolíferos. Para validação da ferramenta, essas razões serão testadas em séries naturais (óleos e extratos de rochas geradoras) de bacias brasileiras.

REFERÊNCIAS

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., **The Biomarker Guide**: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.

ROCHA, Y. S.; IEMINI, J. A.; GUZZO, J. V.; SOUZA, I. V. A. F.; LOPES, J. P.; SILVA, R. C.; RANGEL, M. D., BINOTTO, R. **Refinamento de caracterização geoquímica de petróleos e rocha geradora**, RT GEOQ Relatório Interno, em elaboração.

CORRELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA, DIAGÊNESE E BIODEGRADAÇÃO DE FÁCIES EÓLICAS DA FORMAÇÃO PIRAMBÓIA, BACIA DO PARANÁ

Lucas B. ANTUNES[1], Victor H. SANTOS[1], Georgiana F. da CRUZ[1], Laercio L. MARTINS[1] Hélio J. P. SEVERIANO RIBEIRO[1]

[1]Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

lucasbomfim.ep@gmail.com; victorhugo.lenep@gmail.com; georgiana@lenep.uenf.br; laerciolopesdm@hotmail.com; severiano.geologo@gmail.com

Resumo

Este trabalho tem o objetivo de correlacionar as fácies eólicas dos arenitos asfálticos (*tar sands*) da Formação Pirambóia e suas interferências nos processos diagenéticos e de biodegradação. Os arenitos asfálticos (*tar sands*) que compõem as fácies sedimentares eólicas afloram na região centro-leste do estado de São Paulo, e são impregnados com um óleo gerado na Formação Irati, cuja composição foi modificada por processos de alteração secundária, como biodegradação e *water washing*. Tais processos atuam a níveis variados, uma vez que estão associados a determinadas condições geológicas e geoquímicas. A possível razão para esta diferença no nível de biodegradação pode ter sido controlada pelos diferentes conteúdos de argilominerais e pela profundidade da fácies em subsuperfície.

Palavras-chave: Arenitos asfálticos, Formação Pirambóia, Biodegradação.

Abstract

This study aimed to correlate the tar sands eolic facies of the Pirambóia Formation with the biodegradation and diagenese in tar sands. These tar sands that are part of sedimentary eolian facies of Pirambóia Formation, outcrop in the central eastern part of São Paulo State, and they are impregnated with oil generated in Irati Formation, which were modified by secondary alteration processes, such as biodegradation and water washing. The reason of different level of biodegradation was controlled by their argillaceous content and by the depth of the facies in subsurface.

Keywords: Tar sands, Pirambóia Formation, Biodegradation.

1. Introdução

Os arenitos asfálticos (*tar sands*) da Formação Pirambóia são caracterizados como reservatórios exumados e afloram na borda leste da Bacia do Paraná, no centro leste do estado de São Paulo. Sua exposição proporciona excelente oportunidade para avaliar o modelo exploratório ou mesmo para caracterizar potenciais reservatórios. De acordo com THOMAZ FILHO (1982), o óleo presente nesses arenitos asfálticos é caracterizado como pesado, imaturo, de alta viscosidade (aproximadamente 5 °API) e com médio a alto teor de enxofre (2 a 3% em peso).

O modelo genético dos arenitos asfálticos relaciona a geração do óleo à intrusão de soleiras da Formação Serra Geral nos folhelhos negros da Formação Irati; migração ao longo de falhas e das paredes de diques e acumulação nos arenitos da Formação Pirambóia aprisionada verticalmente por camadas argilosas da fácies de interduna, fluvial e por diques básicos (ARAÚJO et al., 2000). Por se tratar de um afloramento, o óleo acumulado nesses arenitos está sujeito a ação de microrganismos, ao intemperismo e a solubilização dos componentes polares na fase aquosa (*water washing*), levando a sua degradação/oxidação.

Segundo Larter et al. (2006), a ocorrência de petróleo biodegradado está vinculada a determinadas condições geológicas e geoquímicas que permitem melhorar o acesso dos microrganismos aos componentes do petróleo. No caso dos arenitos asfálticos, que na sua maioria são óleos severamente biodegradados, busca-se entender a correlação dos processos diagenéticos e da composição mineralógica com estas condições que facilitam a alteração do óleo acumulado.

Assim, o objetivo deste trabalho é realizar estudos da sedimentação (fácies sedimentares), mineralogia e diagênese dos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia e suas interferências nos processos de biodegradação, com intuito de auxiliar na caracterização de reservatórios produtores de óleos degradados. Um fator importante neste estudo é a compreensão dos constituintes minerais e suas interações com o petróleo contido nos poros da rocha, correlacionando esses fatores às fácies sedimentares eólicas que compõem a Formação Pirambóia.

2. Metodologia

Para realização deste estudo foram selecionadas 20 amostras de afloramento da Formação Pirambóia, sendo cinco de cada fácies sedimentar eólica: *foreset* de dunas, cauda de *foreset* de dunas, interduna úmida e interduna seca.

As amostras foram trituradas, pulverizadas e passadas em uma peneira de 270 Mesh (53 mm). Em seguida, realizou-se a extração da matéria orgânica solúvel para eliminação de materiais amorfos, os quais modificam a linha de base dos difratogramas gerados pela Difração de Raios-X, criando um halo (banda). Após esta etapa de limpeza, realizou-se a análise da composição química e mineralógica por fluorescência e difração de Raios-X, respectivamente, e o extrato solúvel foi utilizado para obtenção do perfil de hidrocarbonetos obtidos por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização em chama (CG-DIC).

Após a obtenção do difratograma de cada amostra a identificação das fases foi realizada através do *software* Diffrac.eva V2.0, o qual tem a capacidade de comparar o difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICCD (*International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS - *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). A quantificação das fases baseou-se nas intensidades dos picos do difratograma e foi realizada por meio do *software* GSAS (*General Stucture Analys System*) com o método de Rietveld para o refinamento das estruturas cristalinas.

3. Resultados

Após as análises químicas e mineralógicas observou-se que os componentes principais dos arenitos da Formação Pirambóia são quartzo, feldspato, fragmentos das rochas, cimento e matriz. Com base na classificação de Folk (1968), os arenitos da Formação Pirambóia são subarcóseos. As composições mineralógicas presentes nas fácies *foreset* de duna, cauda de *foreset* de duna e interdunas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição mineralógica dos arenitos asfálticos

Fácies Sedimentares	**Minerais (%)**		
	Quartzo	**Feldspato**	**Argilominerais**
***Foreset* de Duna**	85	15	-
Cauda de *foreset* de Duna	78	19	3
Interdunas	68	12	20

Os grãos de feldspato potássico, observados nas amostras (Tabela 1) estão incipientemente alterados, sendo que apenas cerca de 5% encontram-se alterados em caulinita e illita, o que pode ser associado à influência do intemperismo nos ambientes de afloramento. Além disso, o conteúdo de argila das fácies de interdunas pode estar relacionado aos processos de infiltração mecânica, comum em sistemas deposicionais com enxurradas esporádicas e vinculado a fase de eodiagênese, que ocorre nos estágios iniciais de diagênese. Em relação à fase mesodiagenética, pode-se dizer que a compactação física e química nas porções profundas provocou a cimentação sintaxiais de quartzo e feldspato em condições de soterramento efetivo, além da cimentação por calcita. O soerguimento de parte da bacia, associado à telodigênese, pode ter promovido a infiltração de águas meteóricas favorecendo a ação de microrganismos biodegradadores de hidrocarbonetos e a solubilização dos componentes polares na fase aquosa (*water washing*), levando a sua degradação. Além disso, esse soerguimento deixa a rocha sujeita aos efeitos do intemperismo favorecendo a oxidação do óleo.

A análise da Tabela 1 permitiu observar, ainda, que a maior quantidade de argilominerais foi encontrada na fácies de interdunas em concordância com as condições deposicionais de menor energia atuante neste tipo de fáceis, que favorecem a presença de argilas. O maior conteúdo desses minerais na fácies interdunas pode favorecer a maior retenção de água nos poros da rocha e proporcionar as condições de ação microbiana, provocando assim a biodegradação do óleo acumulado.

A Figura 1 apresenta o perfil de hidrocarbonetos obtidos por CG-DIC do extrato solúvel de uma amostra de cada uma das fácies sedimentares da Formação Pirambóia estudadas, onde se observa que a fácies Interduna encontra-se mais biodegradada que as demais em concordância com o maior conteúdo de minerais de argila nesta fáceis. Isto é um indicativo de que pode existir uma correlação entre composição mineralógica, diagênese e biodegradação em fáceis eólicas na Formação Pirambóia.

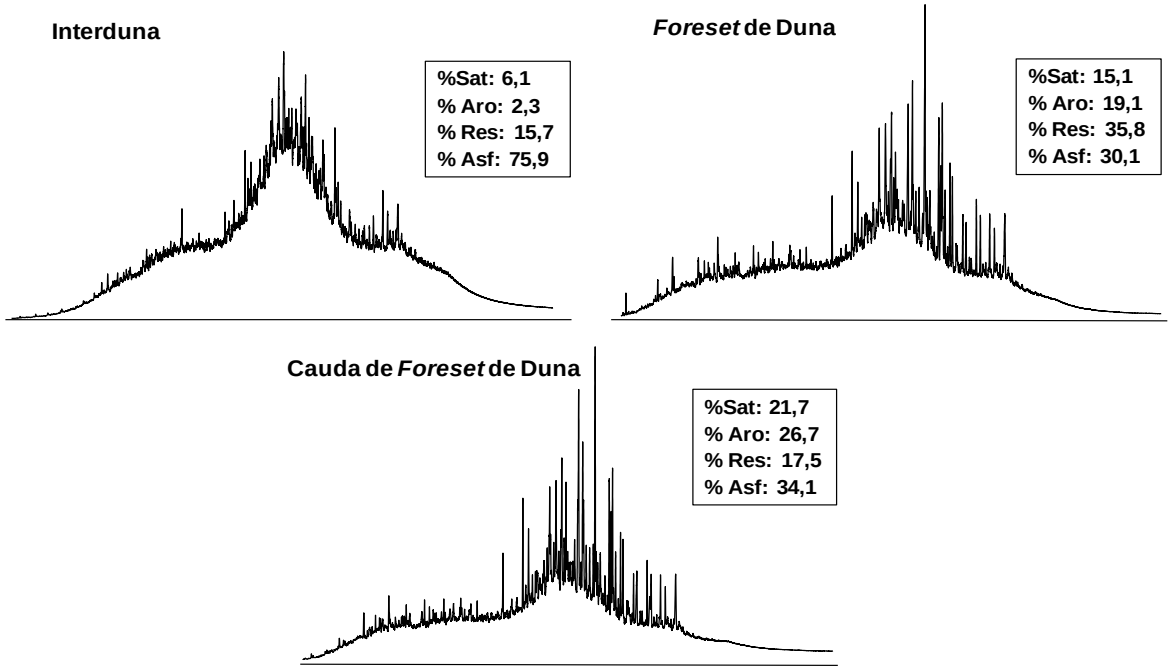


Figura 1. Perfis de hidrocarbonetos obtidos por CG-DIC do extrato solúvel de uma amostra de cada uma das fácies estudadas, bem como as porcentagens das frações obtidas da cromatografia líquida. Sat: Saturados; Aro: Aromáticos; Res: Resinas; Asf: Asfaltenos.

4. Conclusões

A partir da aquisição destes resultados foi possível estabelecer comparações entre os conteúdos amostrais e a relação entre as fácies sedimentares eólicas da Formação Pirambóia. Os principais parâmetros utilizados para diferenciação entre as fácies foram: o conteúdo de argilominerais, estratos sedimentares, composição mineralógica e condições de permo-porosidade. Pôde-se constatar além da heterogeneidade das fácies interdunas, que as mesmas se encontram mais biodegradadas e que este maior nível de biodegradação pode ter uma relação com o conteúdo de argilominerais.

5. Referências Bibliográficas

ARAÚJO, L.A., TRIGÜIS, J.A., CERQUEIRA, J.R., FREITAS, L.C.S. (2000) The atypical permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.) Petroleum systems of South Atlantic margins. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, p.377-402. (American Association of Petroleum Geologists. (Memoir, 73).

CAETANO-CHANG, M. R., WU, Fu-tai;. Estudo Mineralógico dos Arenitos das Formações Pirambóia e Botucatu no Centro-Leste do Estado de São Paulo. Ig, São Paulo, v. 1, n. 13, p.58-68, jun. 1992.

FOLK, R. L. 1968. Petrology of sedimentary rocks, Austin, Hemphill's. 170p.

LARTER, S.; HUANG, H.; ADAMS, J.; BENNETT, B.; JOKANOLA, O.; OLDENBURG, T. B. P.; JONES, M.; HEAD, I.; RIEDIGER, C.; FOWLER, M. G. (2006) The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. AAPG Bulletin, v. 90, p. 921-938.

THOMAZ FILHO, A. (1982) Ocorrência de arenito betuminoso em Anhembi (SP) -cubagem e condicionamento geológico. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 32., 1982, Salvador. Anais... São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, v. 5, p. 2344-2348.

Diamantoides e biomarcadores: Avaliação e aplicação de parâmetros geoquímicos em óleos de bacias brasileiras

Tatiane VILLELA, Bárbara M. F. ÁVILA, Débora A. AZEVEDO

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGOA-LADETEC, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-909, villela.ufrrj@gmail.com; babi_avila@yahoo.com.br ; debora@iq.ufrj.br

Abstract

The diamondoid have a chemical structure similar to that of diamond. Because of this, possess high resistance to thermal cracking, as well as the biological degradation and oxidation. These compounds may be detected in oils with a high level of thermal maturation, while the biomarkers with increasing maturity, they suffer cracking. In this study, we used the comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry by flight time (GC×GC-TOFMS) to identify and quantify biomarkers and diamondoid in an integrated chromatographic analysis. For this, it was used the saturated hydrocarbon fraction of 4 samples of oils from two sedimentary basins. The analytical results allowed the characterization of these compounds, application of geochemical parameters and assessment of the conditions of depositional environments and thermal maturation.

Keywords: diamondoid, biomarker, comprehensive two-dimensional gas chromatography, mass spectrometry

1. Introdução

Os diamantoides são conhecidos desde 1930, mas a sua utilidade como indicadores geoquímicos só foi desenvolvida nos últimos 20 anos. São caracterizados por apresentarem propriedades químicas extremamente estáveis, pois uma vez formado são fortemente resistentes à degradação térmica e microbiana, devido à sua estrutura rígida tridimensional tipo gaiola, que lhes conferem estruturas semelhantes aos diamantes (Wigert, 1992).

Os parâmetros de biomarcadores tradicionais de hidrocarbonetos saturados são de uso limitado (Silva et al., 2013). Estes compostos possuem ligações que podem ser facilmente rompidas com o aumento da maturação térmica, dessa forma apresentam-se em quantidades menores em níveis de maturação superiores, diferentemente dos diamantoides, os quais apresentam um crescimento junto com a evolução da matéria orgânica (Dahl et al.,1999).

No presente trabalho foi empregada a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC-TOFMS) para identificar e quantificar biomarcadores e diamantoides em uma análise cromatográfica integrada. O objetivo principal do estudo é a aplicação de parâmetros geoquímicos e

avaliação das condições de ambientes deposicionais e maturação térmica em óleos de duas bacias sedimentares brasileiras.

2. Experimental

Duas amostras de óleo da bacia do Recôncavo e duas da bacia do Rio Grande do Norte foram submetidas ao fracionamento por cromatografia líquida. Uma solução de padrão internos perdeuterados (tetracosano-d_{50} e hexadecano-d_{34}) foi adicionada em aproximadamente 100 mg de cada amostra de óleo. Em seguida, esta foi sofreu fracionamento por cromatografia em coluna. A fração dos hidrocarbonetos saturados é eluida com 5 mL de *n*-hexano e analisado por GC×GC-TOFMS. Este procedimento é baseado em Silva et al. (2013).

3. Resultados

Para a identificação dos compostos, os espectros de massas destes foram comparados com os da literatura, acrescidos da avaliação do tempo de retenção, ordem de eluicão e perfil cromatográfico (Wigert, 1992; Kiepper et al., 2013).

Na figura 1 é apresentado o plano cromatográfico para os terpanos e diamantóides da amostra RN3, ilustrando a identificação dos biomarcadores. Os terpanos tricíclicos são identificados de C19 a C40, como já relatado em trabalhos prévios para amostras brasileiras (Oliveira et al., 2012).

Com os dados geoquímicos apresentados na tabela 1, é possível dizer que a matéria orgânica que deu origem a estes petróleo foi depositada em ambiente marinho, em função dos valores da razão H30/Est <4.0 (Peters et al., 2005). Estes valores são suportados pela razão GAM/H30, H29/H30,Tr26/Tr25 e Est/17αH.

Com relação à maturação térmica, os dados indicam que as amostras são maturas, mas não craqueadas, em função dos valores obtidos para os diamantoides serem baixos, e que o equilíbrio para os isômeros do esterano C29 αββ/(αββ+ααα) não ter sido atingido. Os valores para Ts/(Ts+Tm) são considerados elevados com exceção para a amostra CS05.

A amostra RN3 apresenta a maior concentração de estigmastano e a menor concentração dos compostos de diamantoides. Sendo assim, esta amostra é caracterizada como a amostra mais imatura e menos craqueada deste estudo. Todas as amostras apresentaram concentrações de diamantoides inferiores a 20 ng mg^{-1}, e portanto, não são consideradas supermaturas ou craqueadas.

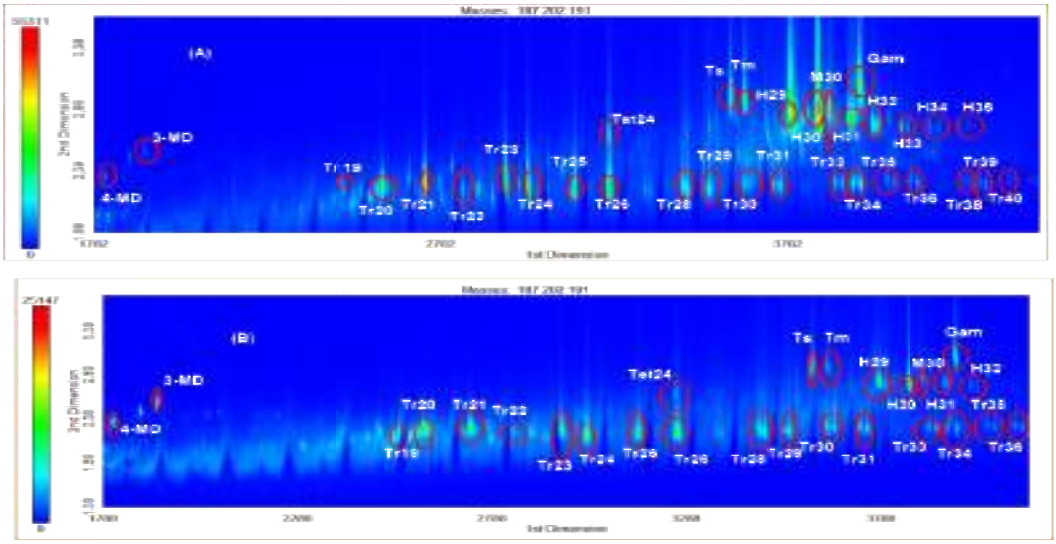


Figura 1: Cromatograma dos íons extraídos *m/z* 187 + 202 +191, ilustrando os diamantanos (4-MD, 3-MD), terpanos tricíclicos (Tr_n), terpanos tetracíclicos (Tet_n) e os terpanos pentacíclicos (H_n): (A) amostra RN3 e (B) amostra CS03.

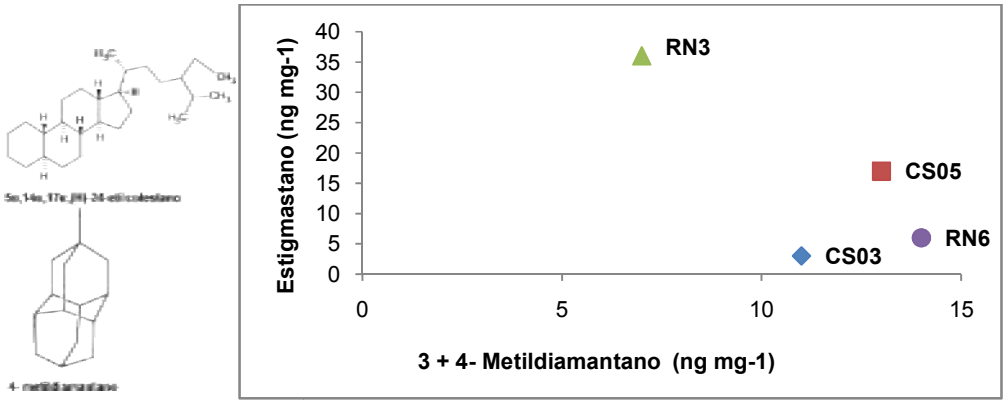


Figura 2. Gráfico de relação entre a concentração (ng mg^{-1}) do biomarcador (estigmastano) contra o somatório das concentrações de 3- + 4- metildiamantano, aplicado para as 4 amostras de óleo.

Tabela 1. Parâmetros geoquímicos de biomarcadores da fração de hidrocarbonetos saturados.

	CS03	CS05	RN3	RN6
H30/Est	1,17	0,99	1,07	3,29
Est/17α-Hopanos	0,85	1,01	0,93	0,30
H29/H30	0,63	0,65	1,40	0,38
Tet24/H30	0,20	0,19	0,40	0,07
Gam/H30	0,55	0,46	1,90	0,31
Tet24/Tr26	0,22	0,14	0,31	1,24
Tr26/Tr25	2,06	2,20	1,70	0,36
Ts/Tm	2,57	0,90	2,25	2,07
TPP *m/z* 259 (ng g^{-1})	27,88	19,26	75,66	7,81
Est C29 αββ/(αββ+ααα)	0,60	0,63	0,55	0,34
Est C29 20S/(20S+20R)	0,52	0,52	0,66	0,64
Ts/(Ts+Tm)	0,72	0,47	0,69	0,67
H32 S/(S+R)	0,43	0,70	0,66	0,59
Tr/(Tr+H)	0,65	0,69	0,49	0,21
β-Car/H30	0,62	0,48	0,35	0,13

4. Conclusão

A integração dos dados geoquímicos de diamantoides e biomarcadores permitiu reconhecer o ambiente marinho como o paleoambiente deposicional da matéria orgânica que geraram os óleos de duas bacias brasileiras e que estes não são considerados supermaturos.

5. Referências

Dahl, J. E., Moldowan, J. M., Peters K. E., Claypool, G. E., Rooney M. A., Michael G. E., et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. Nature, 399 **(1999)**, p. 54–7.

Kiepper, A. P., Cassili, A., Azevedo, A. D. Depositional paleoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry. Organic Geochemistry, 70 **(2014)**, p. 62-75.

Oliveira, C. R., Ferreira, A. A., Oliveira C. J. F., Azevedo, D. A., Santos Neto, E. V., Aquino Neto, F. R. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. Organic Geochemistry, 46 **(2012)**, p. 154-164.

Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M., **2005**. The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, vol. 2. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Silva, R. C., Silva, R. S. F., Castro, E. V. R., Peters, K. E., Azevedo, D. A. Extended diamondoid assessment in crude oil using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flightmass spectrometry. Fuel 112 **(2013)**, p.125–133.

Wingert, W. S. GC–MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums.Fuel, **(1992),** p. 37–43.

Hidrogeoquímica

Análise da Interface Sedimento-Água no Braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – DF, Brasil.

Derlayne F. D. ROQUE, Henrique L. ROIG, Jérémie GARNIER.
Instituto de Geociências, Universidade de Brasília Campus Universitário Darcy Ribeiro ICC, Ala Central, Brasília-DF CEP 70.910-900, Brasil. derlayne@gmail.com.

Resumo
O braço Riacho Fundo, foco deste estudo, é considerado um dos locais mais poluído e assoreado do Lago Paranoá (Brasília – DF) e recebe considerável contribuição de sedimentos e elementos dissolvidos potencialmente tóxicos (nutrientes e metais) do seu tributário. Outra fonte poluidora é o despejo águas residuárias da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – Sul). Este estudo tem por objetivo a avaliação físico-química das características da água e da troca dos elementos na interface sedimento-água em três pontos no Lago. Nos dados dos parâmetros físico-químicos da coluna d'água no ponto ETE pode-se verificar uma estratificação na profundidade 0,30 m em que ocorre uma notável alteração nos parâmetros de condutividade, OD, pH e Turbidez, provavelmente decorrente da inserção de água com composição de diferentes nutrientes proveniente da ETE-Sul, que promove alterações significativas. A maior condutividade encontrada na água nesta zona está de acordo com essa hipótese. Devido ao grande fluxo de sedimentos transportados do Ribeirão Riacho Fundo para o Lago os valores em mg/L de material em suspensão (MES) e carbono orgânico particulado (COP) foram maiores para o ponto RRF. Os valores de alcalinidade estão abaixo do encontrado na literatura para o Ribeirão Riacho Fundo no período de transição da estação chuvosa para a seca próximo ao exutório e está próximo da média geral dos tributários do Lago Paranoá. As concentrações de elementos dissolvidos nas águas intersticiais dos perfis estão maiores que nas águas de superfícies onde foi verificada uma boa correlação entre os elementos Mg e Ca, Sr e Ca, Sr e Mg para o ponto RRF. Os íons Ca^{2+}, Mg^{2+} e Sr são provenientes principalmente da lixiviação e dos resíduos da construção civil (concreto) o Ribeirão Riacho Fundo é influenciado pelas ações antrópicas e usos da terra, ao contrário, o ponto ETE teve boa correlação entre os elementos Si e K.

Palavras-chave: sedimento, água intersticial, extração sequencial.

1. Introdução

O Lago Paranoá (Brasília - Distrito Federal) é um dos maiores lagos artificiais do mundo. Foi construído no ano de 1959 pelo represamento do Rio Paranoá e tem como principais tributários o Ribeirão Riacho Fundo, Ribeirão do Gama, Córrego Cabeça de Veado, Ribeirão Bananal e Ribeirão do Torto. O foco desse estudo é o braço Riacho Fundo que é considerado um dos locais mais poluído e assoreado do Lago Paranoá. Intensificados pelas atividades antrópicas da unidade hidrográfica Riacho Fundo, essa sub-bacia recebe considerável contribuição de sedimentos e elementos dissolvidos potencialmente tóxicos (nutrientes e metais). Outra potencial fonte poluidora é o despejo águas residuárias provenientes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – Sul).

O papel das partículas em suspensão e do sedimento ainda não é bem conhecido no lago. Essa compreensão em relação ao fluxo de elementos dentro da dinâmica do Lago complementa estudos já realizados e permite propor soluções que minimizem a degradação e riscos potenciais associados ao Lago e o não comprometimento de seus usos atuais e futuros. Este estudo tem por objetivo a avaliação físico-química das características da água do Braço Riacho Fundo no Lago Paranoá – DF e da troca dos elementos na interface sedimento-água em três pontos no lago.

2. Materiais e Métodos

2.1 Campo

Foram feitas amostragens em três pontos com auxílio de um equipamento de geoposicionamento, no mês de abril de 2015, período de transição da estação chuvosa para a seca. O primeiro ponto fica localizado próximo à saída de águas residuárias tratada da Estação de Tratamento de Esgoto Sul (ETE), o segundo fica no exutório do Ribeirão Riacho Fundo (RFF) e o terceiro fica a leste do Lago Sul (LLS).

A água superficial foi coletada e filtrada. Perfis de parâmetros físico-químicos foram realizados com a sonda multiparâmetros Ysi EXO para determinação de vários parâmetros (turbidez, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido) em função da profundidade. A coleta de testemunho foi feita a partir da utilização do equipamento Piston-Core, com tubos de 50 cm e conservados até separação e outros tratamentos em laboratório.

2.2 Amostras

O tratamento, preparação e análises foram realizados no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília (LaGeq-UnB). As amostras de água superficial passaram por filtração para determinação do material em suspensão (membrana 0,22 µm) e carbono orgânico particulado (membrana 0,7 µm).

Foi realizado o fatiamento do testemunho em seções de profundidade que se julgou ideal para melhor representatividade amostral, das quais foram retiradas 60 g de cada. As amostras foram centrifugadas e a água intersticial foi extraída com seringa (filtro de 0,2 µm).

2.2 *Procedimentos Analíticos*

A análise de alcalinidade foi realizada pelo método de titulação automática com o equipamento da marca Schott modelo Titroline Easy.

Além de digestões totais com ácidos, foi realizada a extração sequencial no perfil de sedimentos a partir de um procedimento padronizado pela instituição europeia Bureau Communautaire de Référence (BCR). O protocolo BCR utiliza agentes oxidantes em quatro etapas para análise de elementos-traço nas frações: trocável, reduzível, oxidável, e residual (MOSSOP e DAVIDSON, 2003). As análises químicas sobre todas soluções (superficiais, intersticiais e de extrações química) para determinação dos elementos foi realizada com o equipamento ICP-AES e AA.

3. Resultados Preliminares

Os resultados da sonda multiparâmetros são importantes para entender as reações que acontecem na coluna d'água. No ponto ETE, pode-se verificar uma estratificação na profundidade 0,30m em que ocorre uma notável alteração nos parâmetros: condutividade, OD, pH e Turbidez. Essa estratificação pode ser decorrente da inserção de agua com composição de diferentes nutrientes proveniente da ETE-Sul, que altera de forma significativa os parâmetros físico-químicos da água. A maior condutividade encontrada nas águas nesta zona está de acordo com essa hipótese.

Os valores em mg/L de material em suspensão (MES) e carbono orgânico particulado (COP) foram maiores para o ponto RRF, isso devido ao grande fluxo de sedimentos transportados do Ribeirão Riacho Fundo para o Lago. Seguido pelo que tem influência das águas residuárias, ETE e do ponto LLS.

Na análise de alcalinidade obteve-se a concentração de 22,448 mg/L de HCO_3 nos pontos ETE e RRF, e no ponto LLS 15,128 mg/L de HCO_3. Esses valores estão abaixo do

encontrado por Echeverria (2007) para o Ribeirão Riacho Fundo no período de transição da estação chuvosa para a seca próximo ao exutório (34,4mg/L) e está próximo da média geral dos tributários do Lago Paranoá (19 mg/L).

As concentrações de elementos dissolvidos nas águas intersticiais dos perfis estão maiores que nas aguas de superfícies (fig. 1). Pode-se verificar nas figuras 1 e 2 que o comportamento desses elementos em geral segue a mesma tendência.

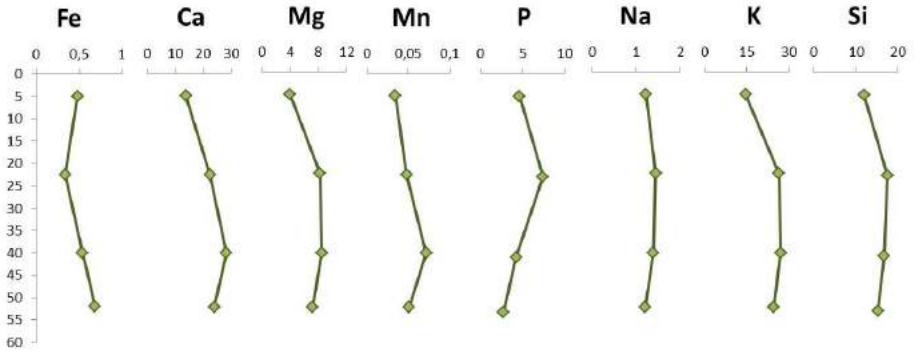


Figura 1 Concentração de elementos em mg/L na água intersticial no perfil de sedimentos no ponto ETE.

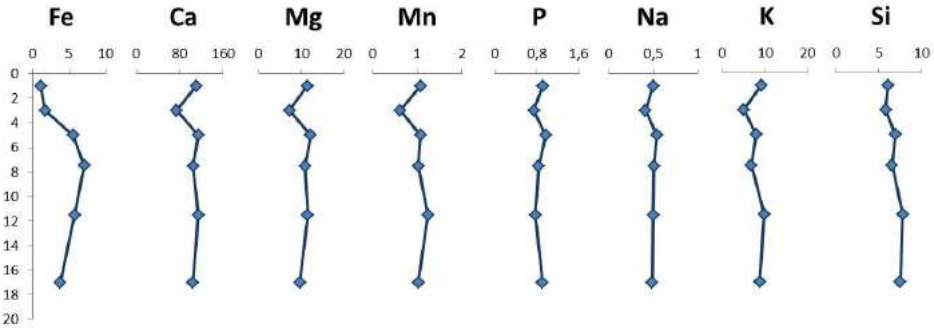


Figura 2 Concentração de elementos em mg/L na água intersticial no perfil de sedimentos no ponto RRF.

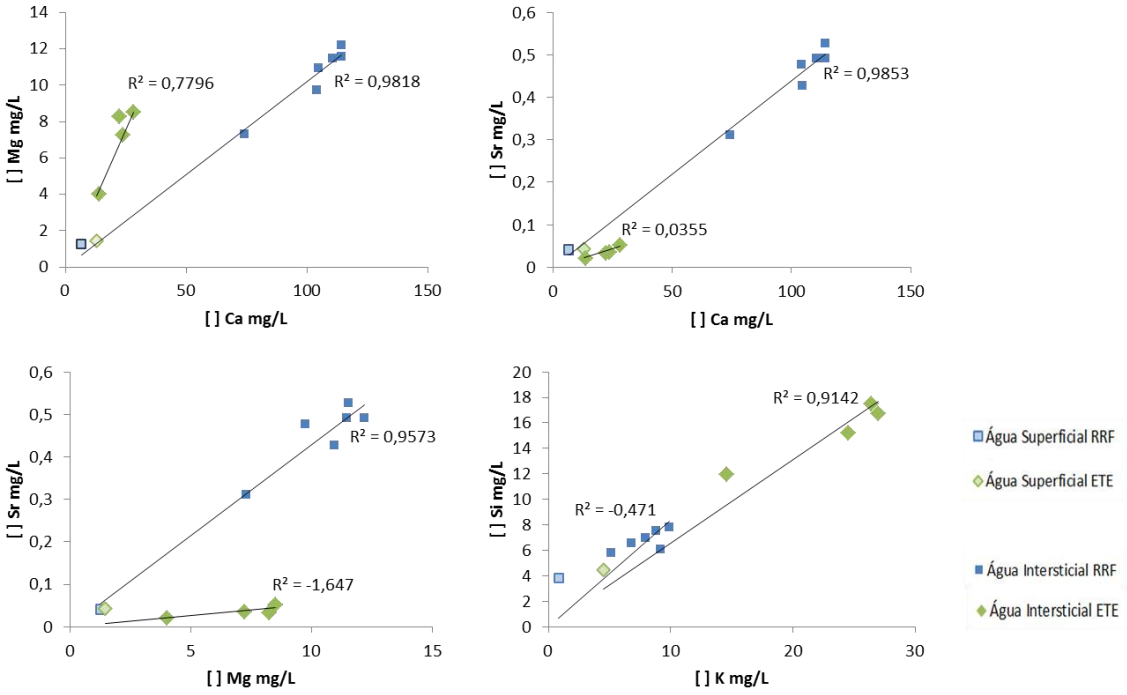


Figura 3 Correlação de elementos na água intersticial nos perfis de sedimentos.

A partir dos gráficos de dispersão (figura 3) é possível verificar uma boa correlação entre os elementos Mg e Ca, Sr e Ca, Sr e Mg para o ponto RRF. Os íons Ca^{2+}, Mg^{2+} e Sr são provavelmente provenientes principalmente da lixiviação e dos resíduos da construção civil (concreto). Segundo Costa 2014, o Ribeirão Riacho Fundo é influenciado pelas ações antrópicas e usos da terra na região dos Córregos Vicente Pires e Córrego Guará. Ao contrario, o ponto ETE não apresentou boa correlação para esses elementos. No ponto ETE a melhor correlação foi entre os elementos Si e K.

4. Conclusão

Com esses resultados preliminares pode-se constatar varias influências antrópicas no Braço Riacho Fundo do Lago Paranoá proveniente do Ribeirão Riacho Fundo e Estação de Tratamento de Esgoto, como já verificado em outros estudos sobre as aguas superficiais realizados no Lago (Echeverria, 2007; Franz *et al*, 2013; Menezes, 2010). Pode-se considerar que a grande problemática está associada à falta de planejamento e ao crescimento urbano intenso e desordenado, obras de construção civil e à agricultura na unidade hidrográfica do Riacho Fundo, que reflete os efeitos de poluição e assoreamento diretamente no Lago.

Para validação dos dados apresentados neste trabalho e obtenção de médias é importante que haja uma periodicidade na coleta de dados para que sejas feita análises estatísticas, uma vez os valores de concentrações e quantidade de sedimento serão diferentes para os períodos de seca e chuva. Até a data do simpósio serão realizadas outras coletas de campo, tão logo os resultados poderão ser apresentados.

Referências Bibliográficas

ECHEVERRIA R. M. **Avaliação de impactos ambientais nos tributários do Lago Paranoá, Brasília, DF**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, 2007. 132p.

FRANZ, C., MAKESCHIN F., WEIß H., LORZ C. ***Geochemical signature and properties of sediment sources and alluvial sediments within the Lago Paranoá catchment, Brasilia DF: A study on anthropogenic introduced chemical elements in an urban river basin****. Science of the Total Environment* 452-453, (2013) 411–420.

MENEZES, P. H. B. J. **Avaliação do Efeito das Ações Antrópicas no Processo de Escoamento Superficial e Assoreamento na Bacia do Lago Paranoá.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, 2010. 133p.

MIZUNO, M. G. M. **Hidroquímica das águas subterrâneas do Distrito Federal. Brasília – DF**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Instituto de Geociências – IG, 2012. 135p.

MOSSOP, K.F., DAVIDSON, C.M. ***Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments****. Analytica Chimica Acta,* 478 (1) (2003). pp. 111-118. ISSN 0003-2670.

AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS E QUALIDADE DE ÁGUA POR ESTUDO GEOQUÍMICO NA CIDADE DE CAMPO ALEGRE DE GOIÁS

CAIXETA, G.M.[1]; BOAVENTURA, G.R[1]; PEIXOTO, J.S.G.[2]

[1]Instituto de Geociências–Universidade de Brasília,gui.mcaixeta@gmail.com; [1]Instituto de Geociências–Universidade de Brasília, grbunb@unb.br [2]Instituto de Química–Universidade de Brasília, jessicaunb80@gmail.com

Palavras-Chave: Geoquímica, Água, Difratografia de raios X, Background

1. Resumo

A análise de água ganha importância geral na sociedade, uma vez que esta é fonte essencial à vida e a economia. O Córrego Campo Alegre, no estado de Goiás, mostra se como fator de risco uma vez que é o único alimentador de águas da cidade. A análise de águas com base geoquímica e correlação com geologia regional e local, sendo esta baseada em difratogramas de raios-X, se torna essencial, para avaliação de impactos antrópicos na região. A determinação dos parâmetros físicos e químicos apresentados determinam uma contaminação antrópica, sendo ainda não classificada como uma poluição.

2. Introdução

A cidade de Campo Alegre de Goiás, localizada na província Tocantins, é banhada primordialmente pelo córrego homônimo, sendo um dos principais efluentes da Bacia Hidrográfica no Rio Veríssimo, introduzido na sub-bacia do Sul do Rio Paranáiba (Peixoto e Boaventura, 2012). O rio Paranaíba associado ao Rio Grande formam o rio Paraná, que devido a extensão e valor econômico é, se não o primeiro, um dos mais importantes rios do país.

Apresentando geologia dos grupos Ibiá, Araxá, Canastra e sequência vulcanossedimentar do Rio Veríssimo, recoberta por solos lateríticos vermelhos, com baixo teor de nutrientes e elevada acidez (Carneiro *et al.,* 2009). A região se mostra com foco na agricultura e pecuária, sendo essas, potenciais grandes contaminadoras ou poluidoras dos mananciais. A concentração de crosta laterítica, pode gerar contaminações por meio de íons prejudiciais a saúde humana, que só podem ser dissociados devido às atividades financeiras da região. A geomorfologia, caracterizada por áreas planas referentes ao embasamento e planaltos e serras com níveis altimétricos acima dos 500 m, é dominantemente do tipo chapadas ou chapadões, ideais para o plantio e pecuária.

Associados à atividade agrícola e pecuária da região, o clima, tropical e sazonal apresentando um índice pluviométrico variando de 600 a 2000 mm, tendo média anual de 1500 mm (Machado, 2009), e o relevo com declividade inferior a 3% e ausência de feições erosivas maiores, torna a região um alvo em potencial para graves contaminações.

O alto potencial de contaminação ainda é agravado devido à falta de saneamento básico e tratamento adequado dos rejeitos antrópicos, jogados diretamente a jusante do rio, assim como a retirada da vegetação nativa, composta das mais variadas fisionomias características do bioma Cerrado, principalmente daquelas ligadas as margens dos rios tais como matas de galeria e ciliar, devido ao avanço das áreas de pastagem e de agricultura da região (Oliveira, 2001).

3. Materiais e Métodos

As coletas de material para análise foram feitas na estação da seca, agosto de 2013, para se avaliar a retenção causada devido à elevada evaporação e também para se evitar uma superestimação dos dados devido à intensa atividade agrícola, que cessa durante este período. Foram coletadas 16 amostras no período de seca, assim como 14 amostras de sedimento de corrente. Nas amostras P15 e P16 não pode haver coleta de sedimento, uma vez que foram retiradas diretamente da estação de tratamento, onde não há presença de sedimentação.

Após coleta das amostras de água em recipiente de polietileno de 1000 ml lavados com acido nítrico 10% e com água obtida por sistema de purificação MilliQ, seguindo procedimento de ambientação. Porções de 100 ml foram filtradas em membrana de celulose 0,22 µm, Milipore modelo Sterifil 500 e acidificadas com HNO_3 para determinação dos íons Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+1}, K^{+1}, F^{-1}, Cl^{-1}, NO_3^{-1}, PO_4^{-3}, SO_4^{-2} .

Amostras de sedimento foram coletadas em locais respectivos às coletas de água, com o auxílio de pá de PVC recolhendo-se aproximadamente 500 g, acondicionados em sacos de polietileno.

As amostras foram levadas ao Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília e analisadas seguindo os parâmetros *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; edição da *American Public Health Association* (APHA), da *American Water Works Association* (AWWA), e da *Water Pollution Control Federation* (WPCF).

As medições de parâmetros físicos como pH, condutividade e TDS foram realizadas com equipamento multiparâmetro Hach, série Sension, previamente calibrado, assim que as amostras chegaram ao laboratório. A determinação de CO_2 livre se deu por meio de titulação livre com Na_2CO_3 0,04 N até pH 8,3 , onde o indicador fenolftaleína adquira a coloração rósea. A medição de alcalinidade foi realizada a partir método titulométrico de análise com H_2SO_4 0,02 N padronizado com NaOH 0,05 N, utilizando um titulador automático da marca Schott modelo Titroline easy.

Foram determinados os ânions fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato utilizando um aparelho de cromatografia iônica (IC) da marca Dionex modelo ICS90.

Por fim, foram obtidos difratogramas das amostras de sedimento para determinação da mineralogia dos sedimentos de corrente. As determinações de raios-X foram executadas no laboratório de difratometria de raios-X, para análises

mineralógicas das frações < 0,045 mm, sendo dividida em duas etapas, a primeira com fração total de amostra e a segunda com fração argila. Para a obtenção dos dados foi utilizado aparelho Rigaku, modelo Ultima IV.

4. Resultados e Discussão

Os resultados mostrados na Tabela 1 foram comparados com valores de *Background*[1] identificados nesta, pelos pontos P1 e P2. Tais foram escolhidos em áreas próximas a nascente com bom estado de conservação. Também foram comparados com valores estabelecidos pela resolução do CONAMA 357/2005 para rios de Classe II, onde estes são representados pelos pontos P15 e P16.

Tabela 1: Resultados dos parâmetros físico-químicos e dos cátions e ânions nas amostras de água do Córrego Campo Alegre/GO. Unidades: Condutividade elétrica - C.E. (µS/cm), e os demais parâmetros em mg/L.

	pH	C.E.	Ca	Mg	Na	K	NH_3	Cl	NO_3	PO_4	SO_4	Alcal.	Fe	Si
P1	5,12	5,47	0,6	0,2	0,2	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	1,8
P2	5,02	7,07	0,5	0,2	0,3	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	3,7	0,6	1,5
P3	5,80	22,50	1,9	0,2	2,0	0,3	0,0	1,6	2,0	0,0	0,5	8,1	0,5	1,9
P4	5,86	18,14	1,7	0,2	1,2	0,7	0,9	1,5	0,6	0,0	0,7	7,0	0,0	2,0
P5	5,68	9,99	0,9	0,2	0,4	0,2	0,1	0,6	0,0	0,0	0,0	5,3	0,4	1,7
P6	5,52	4,39	0,4	0,0	0,3	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	2,5	0,2	1,4
P7	5,89	14,61	1,0	0,2	1,4	0,3	0,0	1,2	0,9	0,0	0,0	6,1	0,0	2,3
P8	6,12	29,50	1,8	0,4	3,4	0,5	0,0	2,5	2,7	0,0	0,0	10,5	0,0	2,6
P9	5,74	5,78	0,4	0,2	0,4	0,1	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	2,8	0,0	2,3
P10	5,52	5,46	0,3	0,0	0,4	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	2,9	0,0	2,0
P11	5,73	5,20	0,4	0,0	0,4	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	3,0	0,0	2,1
P12	5,67	5,61	0,3	0,2	0,4	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	2,3
P13	5,61	5,27	0,4	0,0	0,4	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	2,8	0,0	2,2
P14	5,59	5,84	0,5	0,2	0,4	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	2,3
P15	6,60	15,93	2,5	0,2	0,5	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,9	7,5	0,0	2,4
P16	6,00	12,40	1,9	0,2	0,5	0,1	0,0	0,7	0,2	0,0	0,6	5,4	0,0	2,5
Média	5,7	10,8	1,0	0,2	0,8	0,2	0,1	0,7	0,4	0,0	0,2	4,7	0,1	2,1

Os resultados encontrados na Tabela 1 indicam parâmetros físico-químicos e cátions e ânions referentes ao período seco no córrego Campo Alegre. Observa-se uma baixa quantidade de íons dissolvidos na água da nascente, entretanto, ocorre elevação significativa das substâncias Ca, Mg, Na, K, Cl e NO_3 e dos parâmetros físicos pH, C.E. e Alcalinidade dos pontos P3 ao P8, estes estando dentro da área urbana.

A elevação apresentada dos pontos P3 ao P8, não tem relação com a mineralogia encontrada pelos difratogramas uma vez que os minerais encontrados não apresentam as substâncias em foco. Valores elevados no elemento ferro são correlacionáveis a mineralogia encontrada, especificamente ao mineral goethita, que em ambiente ácido, como o solo da região, apresenta dissolução elevada. O maior valor do íon encontrado é nos pontos designados como valor de background, assim representando contaminação natural.

[1] Background: Conforme Moura (2005), é designada uma área não impactada, ou seja, que não sofreu ação antrópica.

Os dados de pH, assim como de alcalinidade e condutividade ainda reiteram as contaminações vigentes ao se associar a atividade urbana as análises de água.

Os ânions Cloreto, Sulfato e Nitrato estão associados a contaminação antrópica e apresentam valores elevados principalmente nos pontos P3 e P8. Nestes pontos a cidade tem manancial desprotegido e dejetos jogados diretamente nestes. Próximo ao ponto três, animal morto foi encontrado a jusante.

5. Conclusões

Os dados mesmo que, apresentando valores abaixo daqueles estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005, mostram uma elevação em relação aos valores de *Background* principalmente em íons determinantes em fatores antrópicos como o Nitrato, Cloreto e Fosfato reiterando que a urbanização acelerada, assim como o dejeto de rejeitos urbanos e a ausência de proteção das nascentes é uma fonte de contaminação, mesmo que atualmente a água continue sendo utilizada para o uso humano. A agricultura e pecuária da região não apresentaram aumento diretamente ligado à tabela, possivelmente devido à época das secas ser um fator limitante destas.

Com a exceção do elemento ferro que apresenta níveis elevados com base na geologia local da área, pode-se avaliar que a ação antrópica é contaminante e que a ausência de cuidados pode inviabilizar o uso da água no futuro.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília pelo apoio financeiro, assim como ao Laboratório de Geoquímica, também da Universidade de Brasília, pela utilização de todo o material necessário para confecção do trabalho.

.

7. Referências

Carneiro, M. A. C.; Souza, E. D.; Reis, E. F.; Pereira, H. S.; Azevedo, R. **Atributos físicos, químicos ebiológicos de solo de cerrado sob diferentes sistemas de uso e manejo.** Revista Bras. Ci. Solo, novembro, 2009.

Machado, L. E. G., Nunes, E. D., Romao, P, A. **Análise da influência da topografia na variação sazonal de fitofisionomias na bacia do Rio Veríssimo-GO.** Anais XIV Simpósio de Sensoriamento Remoto, Universidade Federal de Goiás, p. 2817-2822, Natal, Abril, 2009.

Peixoto, J.S.G.; Boaventura, G.R; **Avaliação de impactos ambientais e qualidade de água na bacia hidrográfica do Córrego Campo Alegre de Goiás**, Universidade de Goiás, p.1-47,2013.

Avaliação da qualidade das águas subterrâneas do município de Chapecó-Santa Catarina, Brasil

[1]Fabio Luiz CARASEK, [1]Aline BOHN, [1]Ronei BALDISSERA, [2]Luiz Fernando SCHEIBE, [1]Jacir Dal MAGRO.

1Universidade Comunitária Regional de Chapecó – fabio_carasek@hotmail.com – alinebohn@unochapeco.edu.br - roneibaldissera@unochapeco.edu.br - jacir@unochapeco.edu.br

2Universidade Federal de Santa Catarina - scheibe2@gmail.com

O presente trabalho teve por objetivo, avaliar a qualidade das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) no município de Chapecó-SC. Foram selecionados 100 poços tubulares profundos e coletadas 300 amostras, em três campanhas, as quais foram submetidas a análises de metais (Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn) e compostos nitrogenados (NO_2^-, NO_3^- e NH^{4+}), além de análises de pH, condutividade elétrica e turbidez. Os resultados mostraram concentrações elevadas de Fe e Mn em 31% e 85% das amostras respectivamente, não atendendo as mesmas aos padrões de concentração estabelecidos pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, para consumo humano. Os parâmetros de Cd, Cu, Mg, Pb, Zn e compostos nitrogenados apresentaram concentrações que atendem os referidos padrões. NO_2^- e NO_3^- foram detectados em 100% das amostras, e em maior proporção no perímetro urbano. De forma geral os resultados demonstraram relação do tipo de ocupação do solo (zona urbana e rural) e a influência da formação geológica com a qualidade das águas subterrâneas na área de estudo.

Palavras chave: Aquífero Serra Geral, águas subterrâneas, metais, ocupação do solo.

1 Introdução

A região oeste de Santa Catarina vem sofrendo, ao lado da intensa agricultura e produção animal, um processo acelerado de industrialização e urbanização, com o rápido crescimento populacional de algumas cidades. Essas características trouxeram consigo a degradação dos ambientes naturais, em especial os recursos hídricos.

Atualmente o município de Chapecó-SC possui uma população de cerca de 200.000 habitantes (198.188, PREFEITURA DE CHAPECÓ, 2014), sendo que deste total a CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento) atendia com abastecimento de água potável os 171.929 habitantes da cidade, com um índice de 86,75%, sendo que cerca de 4,0% deste grupo é atendido por água subterrânea extraída de poços da própria CASAN. O restante da população urbana e toda a população rural (13,25%) buscam recursos hídricos alternativos, sendo como principal opção a extração de água de poços tubulares profundos (PREFEITURA DE CHAPECÓ, 2014; CASAN, 2013).

As pesquisas realizadas sobre a qualidade da água na região oeste do estado têm demonstrado que a ocupação das bacias hidrográficas, com uso intensivo do solo, ocupação

das margens dos rios para habitação, comércio, indústrias e agricultura são práticas que têm contribuído sistematicamente para o declínio da qualidade da água (Ternus et al., 2011; Bonai et al., 2009). Cabe destacar também, que a maioria dos estudos realizados se refere às águas superficiais e poucos foram realizados com águas subterrâneas. Neste contexto, o presente trabalho procurou avaliar a qualidade da água subterrânea do município de Chapecó-SC, com os objetivos específicos de: A) Analisar a existência de contaminação por metais pesados (Cd, Cu, Mn, Mg, Pb e Zn) e compostos nitrogenados (NO_3^-, NO_2^-, NH^{4+}); B) Correlacionar se a qualidade da água subterrânea está sofrendo influências diferenciadas quanto à ocupação do solo (zona urbana e zona rural); C: Comparar os valores encontrados dos analitos mensurados com os padrões regulamentados para o consumo humano, verificando se há inconformidades no recurso hídrico subterrâneo.

2 Materiais e métodos

2.1 Caracterização da geologia local

A área de estudo está inserida no contexto Vulcano-Sedimentar da Bacia do Paraná, mais precisamente na Supersequência Gondwana III (Jurassica-Eocretácica), proposta por Milani (1998). A Supersequência Gondwana III, na Bacia do Paraná, corresponde às rochas sedimentares eólicas da Formação Botucatu e às rochas vulcânicas ácidas e básicas da Formação Serra Geral, pertencentes ao Grupo São Bento (SCHNEIDER et al. 1974). Conforme Hartmann et al. (2010) e Hartmann, Baggio e Duarte (2013), o grupo Serra Geral é constituído por múltiplos derrames de lava em cada seção vertical original. A região oeste do estado de Santa Catarina possui divisão em duas categorias referente aos aquíferos: Aquífero fissural ou fraturado (Sistema Aquífero Serra Geral - SASG), e aquífero poroso (Sistema Aquífero Guarani-SAG). O presente trabalho tem como objeto de estudo somente os poços perfurados no SASG. As rochas vulcânicas na área de estudo classificam-se como ácidas da Fácies Chapecó e básicas da Fáceis Paranapanema.

2.2 Procedimento para seleção dos poços, coleta e análise das amostras

Foram definidos 100 poços para a pesquisa, sendo 50% na área urbana e 50% na área rural do município, e as coletas foram divididas em 3 campanhas entre os meses de março e novembro de 2014. Para cada campanha foi coletada 1 amostra de água, diretamente de cada poço, totalizando 300 amostras. Para coleta das amostras e análises (de Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, NO_3^-, NO_2^-, NH^{4+}, pH, turbidez, condutividade elétrica) seguimos o método de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998), sendo as análises de metais realizadas por espectrometria de absorção atômica. Para o tratamento estatístico dos dados coletados, foi utilizado o software Statistica 6.0® STATSOFT, com o qual foram realizados os testes de (ACP) e análise de variância (ANOVA).

3 Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta um resumo dos resultados das análises realizadas, com os

dados de concentrações média, mínima e máxima dos parâmetros analisados. Pode-se observar que, entre os 100 poços avaliados, alguns parâmetros apresentaram valores de concentração que excederam o valor máximo permitido conforme a Portaria de Potabilidade para Consumo Humano N° 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), como é o caso do Fe (31 poços), Mn (85 poços), pH (10 poços) e turbidez (4 poços).

Tabela 1 - Sumário estatístico das análises realizadas das águas subterrâneas do município de Chapecó-SC

Parâmetro	Unidade	Média	Mínimo	Máximo	*V.M.P	N° de poços acima do V.M.P
Cd	mg/L	0,00003	0	0,0004	0,005	-
Cu	mg/L	0,033	0	1,276	2,000	-
Fe	mg/L	0,261	0	2,685	0,300	31
Mg	mg/L	2,15	0	8,9	Não consta	-
Mn	mg/L	0,196	0,028	0,497	0,100	85
NH_4^+	mg/L	0,094	0	1,253	1,500	-
NO_2^-	mg/L	0,019	0,003	0,24	1,000	-
NO_3^-	mg/L	1,643	0,037	8,196	10,000	-
Pb	mg/L	0,0001	0	0,0065	0,010	-
pH		7,55	5,033	9,937	6,0 a 9,5	10
Turbidez	**NTU	1,043	0	48,263	5,000	4
Zn	mg/L	0,057	0	0,774	5,000	-

- Sem ocorrência de concentrações acima do V.M.P conforme M.S Port. 2914/ 2011

***V.M.P: Valor máximo permitido** ****NTU: Unidade nefelometrica de turbidez**

A presença de Fe, Mn e Mg em praticamente todos os poços, mesmo em baixas concentrações, deve-se à característica geológica da região (composição química das rochas marcada por amplos intervalos de Mg e Fe e com teores de SiO_2 variando entre 49,5% e 58,3%, sendo constituídas dominantemente por basaltos) (FREITAS et al, 2003), além de a água subterrânea anaeróbia frequentemente conter níveis elevados de manganês dissolvidos (CETESB, 2012); assim, o intemperismo físico e químico através da percolação da água em fissuras e contatos de derrames basálticos dissolveriam os minerais presentes na rocha ígnea. Quando comparamos as análises para as áreas urbana e rural, observou-se diferença estatística significativa para Fe, Mn, Cu, pH e NO_3. Para os metais Fe e Mn a ocorrência de maior concentração para a zona rural possivelmente deve-se ao fato da explotagem do recurso hídrico da zona saturada ser, geralmente, em menor escala do que na zona urbana: desta forma a percolação da água e contato com a rocha basáltica ocorreria de forma mais lenta e em um maior tempo, ocasionando dissolução dos metais e mineralização da água devido ao intemperismo físico e químico da rocha basáltica.

Foi observada pequena diferença para o pH entre a zona urbana (média 7,4) e a zona rural (média de pH 7,7). A diferenciação do pH entre as águas das zonas zona urbana e rural é de difícil explicação, pois a sua condição alcalina/básica ou ácida decorre de inúmeros processos associados e vários analitos envolvidos, que não foram abordados nesta pesquisa.

O pH mais baixo observado na zona urbana poderia estar relacionado com a decomposição de matéria orgânica infiltrada a partir de esgotos domésticos – Chapecó ainda não conta com sistema urbano de coleta e tratamento adequado - aumentando a concentração de CO_2 na água e consequentemente diminuindo o pH. As concentrações de NO_3^- na zona urbana, com média de 2,26mg/L, quando a concentração natural para este elemento situa-se abaixo de 1,0 mg/L, reforçam a hipótese de que está ocorrendo infiltração de matéria orgânica nos poços explotados.

4 Conclusões

Os elevados valores de Fe e de Mn encontrados estão relacionados às características das formações geológicas da região, não se descartando problemas construtivos dos poços, que podem colaborar para o aumento destes íons. A investigação da origem destes metais deve ser aprofundada em estudos complementares, pois a diminuição ou aumento de Fe e Mn em águas subterrâneas pode estar diretamente correlacionada com a constituição litológica dos aquíferos. As diferenças na concentração de NO_3^- e pH entre a zona urbana e a rural evidenciam a entrada de poluentes no SASG, principalmente na área urbana.

5 Referências

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). Standard Methods for Examination of water and wastewater. 20° ed. Washington. 1998.

BONAI, N.C. et al. Distribution of metals in the sediment of the Itá Reservoir, Brazil. **Acta Limnol. Bras.**, v. 21, n. 2, p. 245-250, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011.

CASAN (Companhia Catarinense de Água e Esgoto). Relatório Anual 2013. Florianópolis: Editora Expressão, 2013. 195 p. Relatório Técnico.

CETESB. **Água Subterrânea e poços tubulares**. São Paulo: CETESB. 2012. 481 p.

FREITAS, M. A. [Org]. et al. **Diagnóstico dos recursos hídricos subterrâneos do oeste do Estado de Santa Catarina**: Projeto Oeste Santa Catarina. Porto Alegre: CPRM/SDM-SC/SDA-SC/EPAGRI. 2003. 100 p.

HARTMANN, L.A. et al. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst geodebearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. **Geological Magazine** n. 147, p. 954-970, 2010.

HARTMANN L.A.; BAGGIO, S.B.; DUARTE, S.K. Decoding geochemical and gamma-spectrometric signatures from lavas and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Novo Hamburgo, Brazil. **International Geology Review**. n. 55, p.510-524, 2013,.

MILANI, E.J. et al. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. **Boletim IG-USP**, SP, p. 125-173, nov. 1998. (Série Científica, n. 29).

PREFEITURA DE CHAPECÓ. Chapecó em Dados. 2014. Disponível em:< /chapeco http://www.chapeco.sc.gov.br/chapeco -dados.html>. Acesso em: 14/02/2015.

SCHNEIDER, R.L. et al. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. **In**: Congresso Brasileiro de Geologia, 28., 1974, Porto Alegre. Anais do... São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia. v. 1, p. 41-65. 1974.

TERNUS, R.Z. et al. Influence of urbanization on water quality in the basin of the upper Uruguay River in western Santa Catarina, Brazil. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 23, n. 2, p. 1-11, 2011.

HIDROQUÍMICA E COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA (δ13C, δ15N) EM SEIS LAGOAS DE DUNAS NO PARQUE NACIONAL DOS LENÇÓIS MARANHENSES, MARANHÃO, BRASIL.

Jayme Teixeira Ramos JÚNIOR[1], Marina Satika Suzuki[1], Brunele de Araújo MEIRELLES[1], Thiago Pessanha RANGEL[1], Braulio Cherene Vaz de OLIVEIRA[1].

[1]Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Campos dos Goytacazes, RJ. [1]jaymetr@gmail.com, [1]marina@uenf.com, [1]brunelemeirelles@hotmail.com, [1]thiprangel@yahoo.com.br, [1]brauliocherene@hotmail.com.

Resumo

Este estudo visa a avaliação dos parâmetros físico-químicos, nutrientes e composição isotópica (δ13C, δ15N) da matéria orgânica dissolvida e do MPS, em seis lagoas localizadas no Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses no Estado do Maranhão, sob diferentes graus de impacto antrópico e distância do mar. Os parâmetros físico-químicos foram medidos no campo com aparelhos portáteis; para análise de alcalinidade total, dos nutrientes e dos pigmentos fotossintetizantes, amostras foram coletadas para posterior análise em laboratório; a composição isotópica do carbono e do nitrogênio foi determinada a partir do material particulado retido no filtro e no extrato gerado na filtração com colunas de resina PPL. A avaliação limnológica das lagoas foi realizada no período seco e no período chuvoso. A elevada precipitação pluviométrica e o aumento das profundidades causou um efeito de diluição para a maioria dos elementos estudados. A composição elementar da fração particulada foi 58% menor do que a da fração dissolvida. A composição isotópica do carbono foi mais leve no período chuvoso, resultado da diluição e do carregamento de matéria orgânica alóctone empobrecida.

Palavras-chave: Lagoas de dunas, hidroquímica, nutrientes, composição isotópica.

Abstract

This study aims to evaluate the physicochemical parameters, nutrients and isotopic composition (δ13C, δ15N) of dissolved organic matter and MPS in six lakes located in the Maranhenses National Park, Maranhão State, under varying degrees of anthropic impact and distance from the sea. The physical and chemical parameters were measured in the field with portable devices; for total alkalinity, nutrients and photosynthetic pigments, samples were collected and analysed in the laboratory; the isotopic composition of carbon and nitrogen was determined from the particulate material retained on the filter and in the extract generated in the PPL filtration resin column. The limnological variables were assessed in both the dry and rainy seasons. The high rainfall caused a dilution effect for most of the elements studied in the rainy season. The elemental composition of the particulate fraction was 58% lower than the fraction dissolved. The carbon isotopic composition was lighter in the rainy season as a result of dilution and loading of allochthonous impoverished organic matter.

Keywords: Dune lakes, hydrochemistry, nutrients, isotopic composition

1. Introdução

As lagoas de dunas formam um interessante sistema, pois encontram-se sobre formações arenosas quartzosas e com pequenas proporções de minerais pesados (ICMBio, 2014), baixa alcalinidade e naturalmente oligotróficos em função da baixa concentração de nutrientes das areias circundantes. Geralmente a capacidade de suporte biológico é baixo e as cadeias tróficas são simples e curtas (Margalef, 1983). Estes sistemas são formados principalmente pela combinação entre ação dos ventos e pela precipitação pluviométrica: em períodos com maior índice de chuvas e ventos mais fracos ocorre a elevação dos lençóis freáticos e a diminuição do movimento das dunas, ocasionando a formação das lagoas (Levin *et al*., 2009; Luna *et al.*, 2012).

A determinação da composição elementar e isotópica vem se tornando útil ao esclarecimento das fontes e das vias de ciclagem da matéria orgânica em ecossistemas aquáticos, uma vez que diferentes fontes podem resultar composições isotópicas e elementares diferentes (McCallister *et al.,* 2006). A compreensão da natureza e da origem da matéria orgânica podem oferecer importantes informações sobre as pressões antropogênicas em um ecossistema aquático (Lee *et al*., 2014).

2. Metodologia

2.1. Área de Estudo

O PNLM apresenta características morfodinâmicas únicas, com presença de campo de dunas e diversas lagoas temporárias e perenes, encontra-se banhado pelo Oceano Atlântico ao norte. Apresenta grande beleza cênica, estima-se que o parque receba 60 mil turistas por ano (ICMBio, 2014). O clima é equatorial com o período seco entre os meses de julho e dezembro e o período chuvoso entre os meses de janeiro e junho. A vegetação de restinga é a mais encontrada na região, isolada em algumas dunas e principalmente no entorno do campo de dunas (ICMBio, 2014; Moschini-Carlos *et al*., 2008). Nesse estudo seis lagoas foram selecionadas, sendo estas diferenciadas pela proximidade ao mar e frequência de visitação. Em relação à proximidade com o mar, a lagoa do Canto do Atins (LCA) é a mais próxima, seguida por lagoa do Mário (LM), lagoa Lorena, lagoa Risada, lagoa do Peixe e lagoa Azul. Quanto à frequência de visitação, a lagoa Azul é mais visitada, seguida por lagoa do Peixe e lagoa Lorena. As demais lagoas não estão no roteiro de visitação turística.

2.2. Amostragem e Procedimentos analíticos

As amostragens foram realizadas no período seco, no mês de setembro de 2013 e no período chuvoso, no mês de maio de 2014. Em cada uma das lagoas, em um ponto central, foram realizadas medições de condutividade elétrica (condutivímetro WTW 315i), pH (pHmetro WTW 3310), turbidez (turbidímetro LaMotte 2020We), profundidade (SpeedTech), vento (anemômetro La Crosse EA-3010U) e o oxigênio dissolvido e a temperatura da água

(oxímetro YSI 55). A alcalinidade total (titulador Mettler DL21). Para as demais análises foram coletados 4,5 litros de água em cada lagoa. O carbono orgânico dissolvido foi determinado através de TOC-5000. O ânion cloreto foi determinado por cromatografia de íons (Metrohm 861). Para determinar as concentrações de fósforo total e fósforo total dissolvido, também por espectrofotometria, após digestão com persulfato ácido. A biomassa fitoplanctônica foi estimada pela concentração de clorofilas, determinadas em método espectrofotométrico, com acetona 90% (Wetzel e Likens, 2001).

As composições elementar e isotópica foram determinadas através de Analisador Elementar Flash 2000 (Organic Elemental Analyzer – Thermo Scientific) acoplado a um espectrômetro de massa Delta V Advantage (Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS – Thermo Scientific). Para a matéria orgânica dissolvida a análise foi realizada a partir do extrato gerado após filtração em coluna de resina PPL (Dittmar *et al*., 2008) e para a fração particulada foram utilizados os filtros GF/F provenientes da filtração.

3. Resultados

Os valores de pH apresentaram-se ligeiramente ácidos, principalmente no período seco, variando entre 5,9 na lagoa do Peixe e 6,7 na lagoa do Canto do Atins, essa variação é reflexo da baixa capacidade de tamponamento no sistema, devido aos baixos valores de alcalinidade total em todas as lagoas - apenas um valor de 0,8 mEq L^{-1} foi determinado na lagoa do Canto do Atins no período seco e nas lagoas restantes o valor máximo determinado foi 0,1 mEq L^{-1}, em ambos períodos. As lagoas apresentaram elevado grau de saturação de oxigênio no período seco, entre 83 e 96 %, reflexo das baixas profundidades (0,9 m em média) e da velocidade do vento elevada (5 m s^{-1} em média), nesse período. As temperaturas foram mais elevadas no período chuvoso, com média de 29 °C.

Os nutrientes apresentaram um padrão de diminuição das concentrações no período chuvoso, com exceção das concentrações de N-NID e $P\text{-}PO_4^{3-}$ em algumas lagoas. O cloreto foi elemento com maior concentração em todas as lagoas, variando entre 505 µmol L^{-1} na lagoa da Risada e 1911 µmol L^{-1} na lagoa do Mário no período seco e entre 264 µmol L^{-1} na lagoa do Canto do Atins e 1252 µmol L^{-1} na lagoa do Mário no período chuvoso. As lagoas do Mário e do Peixe apresentaram os maiores valores de clorofilas no período seco, 1,2 e 6,3 µg L^{-1}, respectivamente. As concentrações mais elevadas de carbono orgânico dissolvido foram determinadas nas lagoas do Mário e do Peixe, 749 e 1652 µmol L^{-1} no período seco e 249 e 357 µmol L^{-1} no período chuvoso, a coloração mais escura e a turbidez mais elevada nessas lagoas indicam a presença de ácidos húmicos e fúlvicos.

Assim como a maioria dos nutrientes, a composição isotópica do carbono diminuiu em todas as lagoas no período chuvoso, em ambas as frações. Essa diminuição pode estar relacionada ao efeito da diluição causado pelo aumento da profundidade e da precipitação

pluviométrica e pelo aporte de matéria orgânica empobrecida das regiões adjacentes. A composição isotópica do nitrogênio não apresentou distinção tão definida quanto a do carbono, em relação aos períodos do estudos (Figura1).

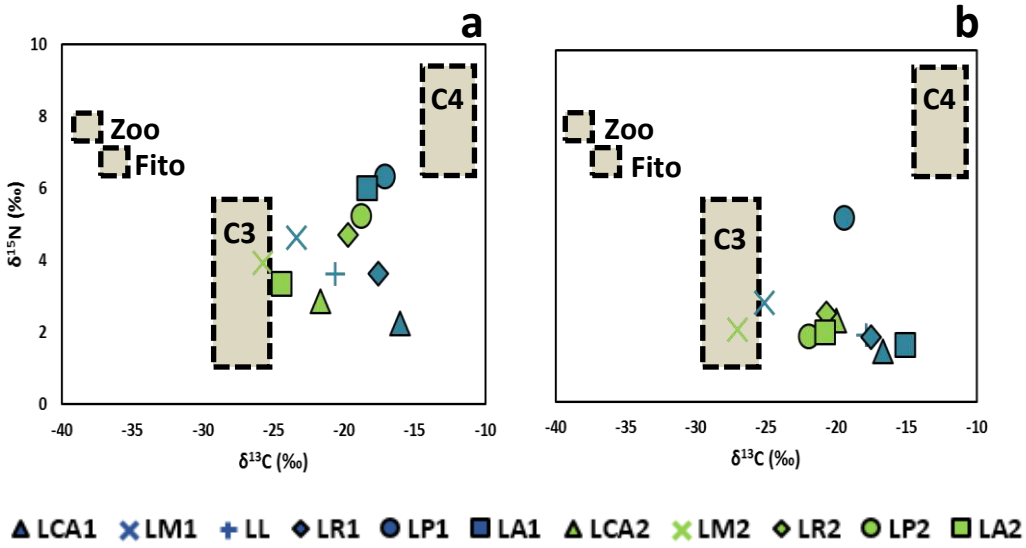


Figura 1: Relação entre a composição isotópica do carbono e do nitrogênio em seis lagoas de dunas do PNLM, nas frações particulada (a) e dissolvida (b), nos períodos seco de 2013 (azul) e chuvoso de 2014 (verde).

4. Conclusão

A precipitação pluviométrica e o aumento da profundidade das lagoas é o fator controlador da dinâmica sazonal de nutrientes e da composição isotópica do carbono e do nitrogênio, tanto para a matéria orgânica particulada quanto para a dissolvida.

5. Referências Bibliográficas

Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N. & Kattner, G. (2008). *A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPEDOM) from seawater*. Limnol. Oceanogr.: Methods, 6, 230–235.

ICMBio (2014). *Encarte 5 – Unidade de Conservação*. Disponível em: http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/07ENCARTE_5.PDF. Acessado em: 08/10/2014.

Lee, Y.; Hur, J. & Shin, K. H. (2014) *Characterization and source identification of organic matter in view of land uses and heavy rainfall in the Lake Shihwa, Korea*. Marine Pollution Bulletin 84 (2014) 322–329.

Levin, N.; Tsoar, H.; Herrmann, H. J.; Maia, L. O. & Claudino-Slaes V. (2009) *Modelling the formation of residual dune ridges behind barchans dunes in North-east Brazil*. Sedimentology 56, 1623-1641.

Luna, M. C. M. M.; Parteli, E. J. R. & Herrmann, H. J. (2012*). Model for a dune field with an exposed water table.* Geomorphology 159-160 (2012) 169-177.

Margalef, R. (1983) *Limnologia.* Barcelona: Omega, 1020 p.

McCallister, S.L., Bauer, J.E., Ducklow, H.W. & Canuel, E. (2006). *Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach*. *Organic Geochemistry*, *37*(4), 454–468.

Moschini-Carlos, V; Pereira, D. & Pompêo, M. L. M. (2008) *The plannktonic community in tropical internudal ponds (Lençóis Maranhenses National Park, Maranhão State, Brazil). Acta Limnol. Bras*., 2008, vol. 20, no. 2, p. 99-110.

Wetzel, R. A. & Likens, G. E. (1991*) Limnological analyses*. Springer-Verlag, New York, 2nd, 391p.

CARACTERIZAÇÃO DA COLUNA DÁGUA NA ÁREA DO COMPLEXO INDUSTRIAL DO PORTO DO AÇU

Letícia de Souza GOMES[1], Marcos Sarmet Moreira de Barros SALOMÃO[1], Carlos Eduardo Veiga de CARVALHO[1]

[1] Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Campos dos Goytacazes, RJ. leti.sgomes@gmail.com

[1] salomaouenf@gmail.com

[1] cavalho.cev@gmail.com

Resumo

As zonas costeiras estão constantemente sob pressão antrópica. Uma delas é a atividade portuária, que tem causado bastante preocupação por afetar o ambiente ao seu redor, tornando-se muita das vezes uma fonte de poluentes. O Complexo Industrial do Porto do Açu está previsto para ser um dos maiores empreendimentos logísticos do país, e devido aos poucos estudos na área, é difícil estimar as consequências que um empreendimento de tal porte trará para o ambiente local. Por isso o presente estudo visa avaliar as concentrações de metais e os parâmetros físico-químicos na área do porto no início de sua operação. Foram selecionados 20 pontos de amostragem sendo 6 controles. Como resultado, pôde-se observar uma alta homogeneidade ambiental entre a área portuária e as áreas controles, não havendo diferenças relevantes nos parâmetros analisados entre ambas.

Palavras-chaves: Zona costeira, porto, metais, contaminação, Porto do Açu.

Abstract

The coastal areas are constantly under human pressure. One is the port activity, which has caused great concern to affect the environment, working as a source of pollutants. The Industrial Complex of Açu Port is set to be one of the largest logistics projects in Brazil, and due to the few studies in the area, it is difficult to estimate the consequences that such a sized enterprise will bring to the local environment. Therefore this study aims to evaluate the concentrations of metals and physico-chemical parameters in the harbor area in the beginning of its operation. Twenty sampling stations were surveyed, 6 of these in control areas. As a result, we could observe a high environmental homogeneity between the port area and areas controls, with no significant differences in the analyses parameters between them.

Keywords: Coastal areas, harbor, metals, contamination, Açu harbor.

1. Introdução

A costa brasileira tem uma grande importância ambiental, e isso se deve a sua alta diversidade de ecossistemas naturais. No entanto, este ambiente encontra-se sob diversas pressões antrópicas como o adensamento populacional e o desenvolvimento de atividades

socioeconômicas. Nos últimos anos, a atividade portuária teve um aumento significativo no Brasil, resultando em construções de novos terminais portuários com o intuito de aumentar as atividades de importação e exportação no país. Embora os portos tenham grande importância no cenário econômico nacional, sua implantação e atividades operacionais têm sido reconhecidas por afetaram de forma negativa o meio ambiente ao seu redor quando não acompanhada de uma gestão ambiental eficiente.

O empreendimento do Complexo Industrial do Porto do Açu está sendo construído desde outubro de 2007, e encontra-se atualmente no início de suas operações, contando com uma área de 90 Km², onde serão instaladas indústrias offshore, pólo metalmecânico, base de estocagem para granéis líquidos, estaleiros, base para tratamento de petróleo, termoelétricas, pátio logístico, terminal de reparo naval, entre outros.

A previsão é que o porto movimente até 350 toneladas por ano entre exportações e importações, essa expansão industrial acarretará em um rápido aumento populacional no município de São João da Barra e uma mudança nas características ambientais locais.

2. Material e Métodos

2.1 Área de Estudo

A área de estudo se insere na zona costeira do município de São João da Barra que está localizada na região norte do Estado do Rio de Janeiro, próxima ao Complexo Industrial Porto do Açu.

2.2 Coleta das amostras e análises químicas

As coletas foram realizadas em março de 2015, 20 amostras de água foram coletadas, sendo 14 na região do porto e 6 nas áreas controle (norte e sul). No campo, foram realizadas as seguintes medições: pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, Eh e temperatura.

No laboratório as amostras foram filtradas utilizando membranas de acetato de celulose (0,45 µm de poro). A concentração do MPS foi determinada por gravimetria. O filtrado foi acidificado a pH=1 com HNO_3 suprapur e mantidos sob refrigeração até a determinação das concentrações de metais dissolvidos no equipamento IPC-AES (Varian-Liberty Series II).

3. Resultados

Para determinação de metais foram considerados os limites de detecção apresentados na tabela 1. Para Cu, V e Zn baixas concentrações, que se aproximavam do

limite de detecção foram observadas. No entanto, para a maioria dos metais as concentrações encontradas foram abaixo do limite de detecção.

Tabela 1. Limites de detecção (LD) dos metais.

Metal	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe
LD	0,025	0,063	0,009	0,009	0,002	0,038
Metal	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
LD	0,008	0,030	0,085	0,012	0,0007	0,009

Na tabela 2 estão apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos e a concentração do MPS amostrados no campo.

Tabela 2. Variação espacial dos parâmetros físico-químicos da coluna d´água na área estudada (N=20).

	Parâmetros físico-químicos					
	pH	**OD (%)**	**OD (mg/L)**	**CE (mS/cm)**	**Temp. (°C)**	**MPS (mg/L)**
Controle 1 Norte	8,919	103,5	8,18	53,6	26,40	0,69 ± 0,01
Controle 2 Norte	8,181	103,0	8,20	53,5	26,40	0,54 ± 0,03
Controle 3 Norte	8,188	100,1	8,11	53,2	26,40	0,67 ± 0,15
Controle 1 Sul	8,169	100,4	8,15	53,4	25,87	4,20 ± 3,50
Controle 2 Sul	8,173	100,5	8,04	53,3	26,04	1,15 ± 0,08
Controle 3 Sul	8,171	100,9	8,18	53,3	25,92	1,15 ± 0,52
MÉDIA	**8,300**	**101,4**	**8,14**	**53,4**	**26,17**	**1,79**
DP	**0,303**	**1,464**	**0,060**	**0,147**	**0,256**	**2,32**
CV (%)	**3,7**	**1,4**	**0,7**	**0,3**	**0,9**	**129**
Ponto 1	8,189	103,8	8,35	53,2	26,40	0,80 ± 0,03
Ponto 2	8,193	103,4	8,27	53,0	26,40	0,76 ± 0,03
Ponto 3	8,193	100,9	8,34	52,7	26,51	0,89 ± 0,03
Ponto 4	8,186	100,6	8,14	52,8	26,37	0,87 ± 0,06
Ponto 5	8,178	100,9	7,89	52,9	26,30	1,99 ± 1,20
Ponto 6	8,161	97,6	8,12	53,1	25,97	4,33 ± 0,43
Ponto 7	8,166	100,2	8,08	53,1	26,01	2,51 ± 0,59
Ponto 8	8,169	100,5	8,08	53,1	25,92	1,57 ± 0,05
Ponto 9	8,195	101,5	8,24	52,9	26,08	0,89 ± 0,29
Ponto 10	8,189	100,2	7,92	53,0	26,19	1,11 ± 0,47

Ponto 11	8,193	102,2	8,19	52,7	26,42	0,97 ± 0,32
Ponto 12	8,188	101,7	8,17	52,7	26,35	0,55 ± 0,11
Ponto 13	8,188	102,3	8,24	53,0	26,50	0,42 ± 0,14
Ponto 14	8,191	103,5	8,20	52,8	26,51	0,63 ± 0,16
MÉDIA	**8,184**	**101,4**	**8,16**	**52,9**	**26,28**	**1,50**
DP	**0,011**	**1,640**	**0,136**	**0,168**	**0,208**	**1,29**
CV (%)	**0,1**	**1,6**	**1,7**	**0,3**	**0,8**	**86**

Em toda a área de estudo a físico-química da coluna d'água apresentou uma forte homogeneidade espacial. Para essas variáveis não foram notadas diferenças entre as áreas controle norte e sul nem entre as amostras na área do Porto de Açu em relação aos controles. Os valores de pH encontrados foram todos maiores do que 8,0 caracterizando as águas como alcalina, típicos de águas marinhas, variando entre 8,161, valor encontrado no ponto 6 da área portuária e 8,919, valor encontrado no controle 1 norte. Os valores de saturação de oxigênio dissolvido variaram de 103,8% a 97,6%, tendo o seu valor mínimo encontrado no ponto 6 da área portuária. Os valores de condutividade elétrica encontrados na área de estudo variaram de 52,7 mS/cm a 53,6 mS/cm. A temperatura apresentou uma média de 26,25°C, variando de 25,87 °C na área Controle 1 Sul a 26,51 °C nos pontos 3 e 14 da área portuária. As concentrações de MPS variaram entre 0,54 $mg.L^{-1}$ e 4,33 $mg.L^{-1}$. A concentração de MPS foi o parâmetro analisado que apresentou maior variabilidade, provavelmente devido a ressuspensão dos sedimentos superficiais em alguns pontos.

4. Conclusão

Os resultados obtidos indicam uma tendência de grande homogeneidade ambiental e ausência de diferenças relevantes entre as áreas controle e a área portuária.

5. Referências

BURUAEM, L. M. et al. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479–488, 2012.

MMX MMX/MPC. Mineração Pesquisa e Comércio LTDA. **EIA – Estudo de Impacto Ambiental do Porto do Açu**. Rio de Janeiro: CAL – Consultoria Ambiental Ltda. v. 1, 408 p. 2006.

MOLISANI, M. M. et al. Acute toxicity bioassay with the amphipod, Grandidierella bonnieroides S. after exposure to sediments from an urban estuary (Macaé River Estuary, RJ, Brazil). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, p. 79–84, 2013.

SP/PR, Secretaria de Portos da Presidência da República. **Sistema Portuário Nacional**. Disponível em: <http://www.portosdobrasil.gov.br/assuntos-1/sistema-portuario-nacional>. Acesso em: 15 jan. 2015.

VILELA, C. G. et al. Benthic foraminifera distribution in high polluted sediments from Niterói Harbor (Guanabara Bay), Rio de Janeiro, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 76, n. 1, p. 161–171, 2004.

Avaliação da qualidade da água da bacia hidrográfica do Rio Santa Bárbara-MG

Lilian de Souza MARQUES [1], Deyse Almeida do REIS [2], Hubert Mathias Peter ROESER[3] , Aníbal da Fonseca SANTIAGO[4]

1- Mestranda em Engenharia Ambiental-UFOP, smbio.lilian@gmail.com; 2- Doutoranda em Engenharia Ambiental – UFOP, deysereis.reis@gmail.com; 3- Professor do Departamento de Engenharia Ambiental (DEAMB) UFOP – Brasil, hubert-deamb@em.ufop.br; 4- Professor do Departamento de Engenharia Civil (DECIV) UFOP – Brasil, anibalsantiago@gmail.com

Resumo

A bacia hidrográfica do Rio Santa Bárbara, está contida dentro da bacia do Rio Piracicaba que é um importante afluente do Rio Doce. Grande parte desta bacia se insere no Quadrilátero Ferrífero o que confere a água características físicas e químicas singulares em função da litologia local. Outro fator que interfere nestas características são as atividades antrópicas relacionadas principalmente a mineração e as ocupações urbanas. Por meio de análises de parâmetros químicos, físicos e biológicos foi possível evidenciar a influência destes fatores na qualidade das águas da região. Em alguns pontos amostrados os parâmetros pH e oxigênio dissolvido apresentaram alguns valores abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 para águas de classe 2. Os resultados de turbidez, ORP, condutividade, resistividade, temperatura do ar e da água, sólidos totais dissolvidos, coliformes totais e *Escherichia coli* estão em conformidade com a legislação vigente. Isso não descaracteriza a necessidade da conservação desta bacia observando principalmente a grande influência das atividades de mineração e do despejo de esgoto doméstico sem tratamento contaminando os cursos d'água.

Palavras chave: Rio Santa Bárbara, Litologia, Atividades Antrópicas

Abstract

The basin of the Piracicaba River, which is an important river flowing into the Doce River, contains the watershed of the Santa Barbara River. Most part of this basin is located in the Quadrilátero Ferrífero which gives the water unique physical and chemical characteristics influenced by the local lithology. Others factors which interfere in these characteristics are the human activities related mainly to mining and urban occupations. Through the analyses of chemical, physical and biological parameters, it was possible to show evidence of the influence of these factors on the water quality in this region. In some sampled points, the pH and dissolved oxigen parameters showed some values below the limit established by Resolução CONAMA 375/05 for class 2 water. The results of turbidity, ORP, conductivity, resistivity, air and water temperature, total dissolved solids, total coliform bacillus and *Escherichia coli* are in accordance with the current legislation. This does not disqualify the need for conservation of this basin, observing mainly the great influence of mining activities and the domestic sewage dump without any treatment which contaminates the water along its course.

Keywords: Santa Bárbara River, Lithology, Human Activities

1- Introdução

O monitoramento de uma bacia hidrográfica permite registrar as variações espaço- temporal da qualidade de suas águas, bem como, identificar e quantificar as diversas influências; litológicas, antrópicas, entre outras, permitindo o gerenciamento deste recurso.

A sub-bacia do Rio Santa Bárbara, integra a bacia do Rio Piracicaba, que é um importante afluente do Rio Doce. E apresenta sérios problemas ambientais, pois concentra várias atividades econômicas e de alto impacto, citando como exemplo a mineração de ouro e ferro; uma vez que parte da bacia está inserida no Quadrilátero Ferrífero, e o lançamento de efluentes domésticos e industriais. Tendo em vista esta premissa e a carência de informações para o entendimento da estrutura e funcionamento destes compartimentos ambientais, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar a qualidade da água da bacia hidrográfica do Rio Santa Bárbara por meio da utilização de parâmetros químicos, físicos e biológicos, permitindo inferir como os corpos d'água respondem as intervenções antrópicas e os fatores regionais litológicos que afetam essas condições.

2- Metodologia

A campanha de amostragem foi realizada em março 2015, no período chuvoso. Sendo amostrados 15 pontos ao logo do curso principal do Rio Santa Bárbara e seus tributários, conforme demonstrado no Quadro 1.

Pontos	*Coordenadas Geográfica (UTM)*	*Curso d'água*
1	20 06 591/ 43 36 250	Rio Conceição
2	20 02 987/ 43 33 732	Rio Conceição
3	19 59 366/ 43 28 219	Rio Conceição
4	19 59 822/ 43 27 793	Ribeirão Caraça
5	19 56 824/ 43 31 036	Rio São João
6	19 57 836/ 43 27 426	Rio Santa Bárbara
7	19 57 571/ 43 25 122	Rio Santa Bárbara
8	19 52 081/ 43 21 263	Rio Santa Bárbara
9	19 48 468/ 43 21 017	Rio Una
10	19 48 173/ 43 19 482	Córrego Bom Sucesso
11	19 48 534/ 43 14 067	Ribeirão do Carmo
12	19 46 881/ 43 13 433	Ribeirão Bexiga
13	19 48 332/ 43 13 579	Rio Santa Bárbara
14	19 46 692/ 43 09 272	Rio Santa Bárbara
15	19 46 964/ 43 05 887	Rio Santa Bárbara

Quadro 1- Pontos amostrados

Os parâmetros temperatura da água (T), oxigênio dissolvido (OD), pH foram mensurados com medidor multiparâmetro digital duplo canal MOD HQ40D HACK/USA, a temperatura do ar (T) foi determinada através de termômetro digital. Para condutividade elétrica (CE), potencial oxi-redução (ORP), resistividade (RE) e sólidos totais dissolvidos (STD) utilizou-se o multiparâmetro portátil

(Myron L. Company, Ultrameter II, 6P), já a turbidez (TURB.), o turbidímetro digital portátil (DIGIMED). Todos estes parâmetros foram realizados in situ.

Os coliformes totais (CT) e *E.coli* (EC) foram quantificados através de substrato cromogênico e fluorogênico (Colilert) no Laboratório de Biologia e Tecnologia de Microrganismos da UFOP. Para realização das análises de coliformes totais e *e. coli*, as amostras após coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos de 100 mL específicos para o método, refrigeradas e enviadas para o laboratório.

3- Resultados e Discussão

Os resultados parciais obtidos demonstram que as características das águas da bacia hidrográfica do Rio Santa Bárbara na sua porção superior; no sentido sudoeste, são influenciadas pela litologia local e pelas atividades relacionadas à mineração. Valores de pH mais ácidos estão relacionados a produção de ácidos orgânicos nesta área rica em vegetação e a baixa capacidade tampão de Quartzitos que formam a região (BORBA et al. ,2000) e foram encontrados nos pontos 1 e 4 ficando abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05.Estes dois pontos também registraram maiores elevações quanto aos valores de resistividade, influênciados pela quantidade natural de sais dissolvidos provinientes da escoamento superficial , da dissolução de rochas do local, além das atividades de mineração a montante das estações de amostragem. Os pontos 8 e 9, apresentaram valores inferiores ao limite da legislação para oxigênio dissolvido. O ponto 8 está à jusante de uma mineração de ferro, e o baixo valor encontrado se deve ao fato de que em aerobiose, íons de ferro utilizam o oxigênio como agente oxidante diminuindo a disponibilidade deste parâmetro no meio. E o ponto 9, que também está jusante; porém de um aterro sanitário, possui seu resultado influenciado pelos efluentes lixiviados deste aterro.

Condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos, pela sua correlação, apresentaram valores proporcionais sendo que os pontos 7, 8 e 11 são encontrados os maiores valores. O ponto 7 se encontra dentro da cidade no município de Santa Bárbara e pode ter sido influenciado pelo lançamento de efluentes, o ponto 8 está à jusante de empresa de mineração e 11 possivelmente relacionado a solos expostos provocado pelo uso e ocupação local, pecuária, além de áreas de erosão e ausência de mata ciliar, facilitando o escoamento superficial e aporte de partículas sólidas para o curso d'água.

As temperaturas oscilaram entre 25,6 °C a 33 °C no ar e 20,6 °C a 27,1 °C na água. Este parâmetro variou em decorrência da altitude, que pode chegar a 2000 metros na parte superior da bacia e 600 metros na porção inferior; sentido nordeste. A turbidez apresentou maior valor no ponto 9, que pode ser explicado pelo processo erosivo que carreia uma grande quantidade de solo para o curso d'água em função da implantação do Distrito Industrial de São Gonçalo do Rio Abaixo, somado ao lançamento de efluentes, ausência ou escassez de mata ciliar nas margens.

Os resultados obtidos demonstram que todos os valores de ORP foram positivos, indicando um sistema levemente oxidante. No entanto, os pontos 5 e 6 obtiveram menores valores, o que pode ser explicado pela influência de minerais oxidáveis (5) e influência da presença de matéria orgânica

(6) Xavier (2013), características destes pontos. Coliformes totais foram encontrados em valores elevados em todos os pontos da bacia em função de seu uso e ocupação. Já o resultado de *E. coli,* os pontos 7 e 11 indicaram maiores índices de contaminação, o contexto é atribuído ao lançamento de esgotos domésticos no rio.

Tabela 1 – Síntese dos resultados obtidos na 1º amostragem

Pontos	OD	pH	T da Água	T do Ar	RE	STD	ORP	TURB.	CE	CT	*EC*
	(mg L-1)		(ºC)	(ºC)	(Ωm-cm)	(mgL-1)	(mV)	(NTU)	(mS c -1)	NMP/100 ml/L	NMP/100 ml/L
P1	8,09	5,98	20,6	25,6	121,6	4,82	146	8,9	7,85	>2419,6	123,4
P2	7,74	6,1	22,2	29	53,68	11,62	137	11,9	18,76	>2419,6	307,6
P3	7,72	6,32	22,6	29	N.D.*	21,12	143	27,6	33,58	>2419,6	579,4
P4	7,46	5,95	22,7	30	101,7	6,16	184	6,2	9,85	>2419,6	435,2
P5	7,58	7,09	26,2	29	13,78	46,18	108	10,9	72,7	>2419,6	365,4
P6	7,54	6,87	23,03	31	35,57	17,69	107	22,05	28,03	>2419,6	1986,3
P7	7,02	6,6	23,3	27	11,77	53,93	134	13	84,94	>2419,6	>2419,6
P8	4,47	6,46	25,5	29	12,37	51,36	164	8,8	80,69	>2419,6	24,6
P9	6,48	6,57	23,4	33	35,5	17,71	115	60,8	28,26	>1986,3	529,8
P10	5,99	6,73	25,6	32	16,94	37,53	125	9,4	59,02	>2419,6	1732,9
P11	8,37	6,6	27,3	32	N.D.*	76,91	136	8,4	116,6	>2419,6	>2419,6
P12	7,31	6,09	27,8	29	23,7	26,72	132	7,9	42,09	>2419,6	344,8
P13	6,14	6,68	27,2	30	14,71	43,23	135	8,02	68,01	>2419,6	96
P14	7,61	5,88	27,4	27	14,87	42,99	205	15	67,17	>2419,6	435
P15	7,58	6,95	27,1	31	14,63	43,48	140	19	68,33	>2419,6	579,4

* N.D.- Não detectado

4- Conclusões

Os resultados obtidos permitem inferir que a qualidade das águas da bacia está fortemente relacionada à litologia local e aos processos antrópicos. Apesar de grande parte dos parâmetros apresentarem valores de acordo com o estabelecido pelas legislações federais, ressalta-se a preocupação e a necessidade de conservação desta bacia de forma a minimizar os impactos negativos provenientes das atividades humanas.

Referências Bibliográficas

_____ CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 274 de 29 de novembro de 2000*. Estabelece condições de balneabilidade das águas brasileiras. Brasília, 2000.

_____ CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.* Estabelece a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63 Status: Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011. Complementada pela Resolução nº 393, de 2009. Brasília, 2005.

BORBA, P. B. et al. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* ,v. 30, p. 558-561, 2000.

XAVIER, D. A. et al. Análise do comportamento físico-químico da água intersticial do sedimento do Rio Sucuriju – Cabo Norte - Amapá. Tropical Oceanography, Recife, v. 40, n. 1, p. 119-132, 2012.

ELEMENTOS-TRAÇO NO AQUÍFERO MACACU, RIO DE JANEIRO – BRASIL

SILVA-FILHO, Emmanoel Vieira[1]; GOMES, Olga Venimar de Oliveira[1]; MARQUES, Eduardo Duarte[2]; KUTTER, Vinícius Tavares[1]

1 - Departamento de Geoquímica (IQ-UFF), Niterói, Brasil

2 - Serviço Geológico do Brasil, Belo Horizonte, Brasil

E-mail: geoemma@vm.uff.br

Palavras-chave: metais, qualidade da água, Bacia do Macacu

Keywords: metals, water quality, Macacu Basin

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados e discute a classificação hidroquímica e a origem dos elementos-traço dissolvidos nos sistemas aquíferos sedimentares rasos e profundos na região costeira da Baía da Guanabara, no município de Itaboraí, sudeste do Brasil. Nas amostras de água subterrânea foram determinadas as concentrações dissolvidas dos íons maiores Na, K, Ca, Mg, Cl, SO4 , HCO3 bem como H2S, Mn, Fetotal, Mo, Pb e As. As variações do lençol freático são responsáveis pela oxidação dos sulfetos nos sistemas aquíferos e a consequente disponibilidade de sulfato para a água subterrânea. Foram encontrados valores anômalos de Mo, As, Fe, Mn, Pb e sulfeto para ao menos uma amostra de água subterrânea segundo padrões de referência do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA 420/2009 e Ministério da Saúde - MS/2.914. Apesar da predominância da origem natural na composição química da água subterrânea, atividades antrópicas como o processamento das argilas para produção de cerâmicas, degradação da área de manguezal, bombeamento intensivo da água subterrânea e movimentação do solo podem mobilizar metais dos solos/sedimentos provocando o aumento de suas concentrações nas águas subterrâneas.

1. Introdução

Na Bacia da Baía da Guanabara localiza-se a bacia sedimentar do Macacu onde são verificados aquíferos como o sistema Macacu formado por sedimentos terciários com espessuras que podem ultrapassar 150 metros, além dos sistemas aquíferos quaternários que são formados por sedimentos aluvionares-lacustrinos e flúvio-marinhos que podem alcançar cerca de 30 metros de profundidade. As águas subterrâneas extraídas do sistema Macacu e dos sedimentos aluvionares comumente são utilizadas para abastecimento

público e exploração de água mineral. A região também conta com diversas cerâmicas que utilizam as argilas da Formação Macacu como matéria prima.

O objetivo deste estudo é realizar a caracterização hidroquímica baseando-se nos íons maiores e determinar fontes de contaminação das águas subterrâneas a partir de análises de Mo, Pb, Fe, Mn, As e H_2S

2. Materiais e Métodos

As amostragens das águas subterrâneas na Bacia Sedimentar do Macacu foram realizadas em 5 (cinco) poços de monitoramento denominados P-01, P-02, P-03, P-04 e P-05, cuja localização é apresentada na Figura 01, e no período entre Agosto/2009 e Agosto/2010 foram realizadas 11 (onze) campanhas de amostragens para água subterrânea. As unidades hidroestratigráficas amostradas foram os depósitos aluvionar-lacustrino do quaternário, sedimentos quaternários flúvio-marinhos e sedimentos terciários da Formação Macacu. Vale ressaltar que, com exceção do P-05, os outros poços analisados são do tipo multiníveis. As análises de Na, K, Ca, Mg, Cl, F e SO4 foram realizadas sem diluição prévia por cromatografia de íons (Metrohm), as análises de Mo, Pb, Fe, Mn, As por ICP-MS (Thermo), as concentrações de H_2S por colorimetria e as concentrações de HCO3 foram estimadas através da metodologia de alcalinidade, no laboratório de hidrogeoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF).

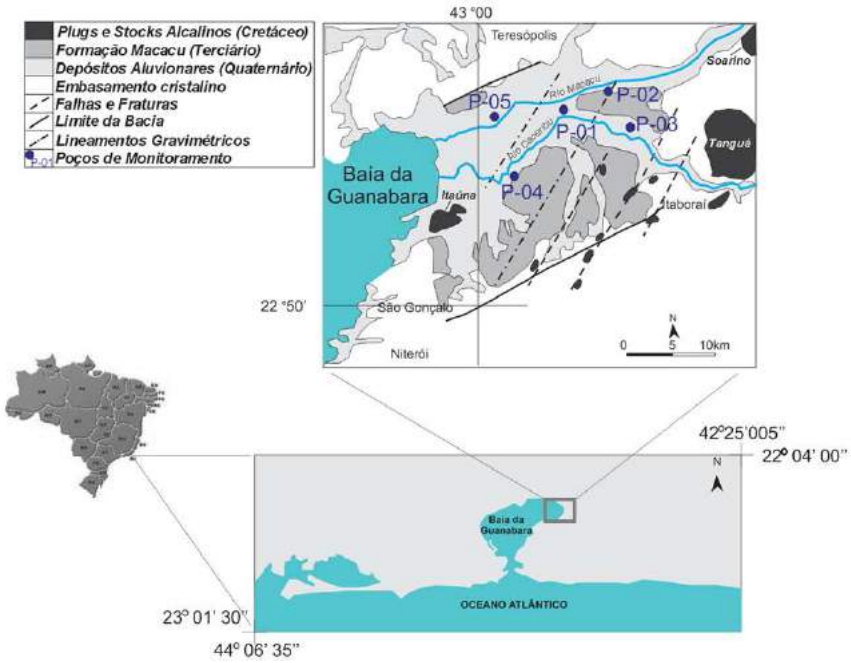


Figura 01: Localização da área de estudos e arcabouço estrutural da Bacia Sedimentar do Macacu. Fonte: Adaptado de Ferrari (2001).

3. Resultados

3.1.Classificação Hidroquímica da Água Subterrânea

Foram classificados 4 (quatro) tipos hidroquímicos de águas subterrâneas na Bacia Sedimentar do Macacu: bicarbonatada-cálcica, bicarbonatada-sódica, cloretada-cálcica e sódica (Figura 02). No período de seca (maio até novembro), a maioria das águas do aquífero Macacu profundo (100 – 150m) foi classificada como bicarbonatada-cálcica. Para o aquífero Macacu de profundidade mediana (60 - 95m), a classe hidroquímica dominante foi bicarbonatada-sódica. O sistema aluvial-lacustrino apresentou a maior variação de classes de água, concentrando no poço P-03B águas do tipo bicarbonatadas-sódicas, águas cloretadas-sódicas no P-04B, localizado na região de Itambi e a água do P-01C foi classificada como cloretada-cálcica. Todas as amostras do sistema fluvial-marinho são do tipo cloretadas-sódicas. Para o período chuvoso, as águas subterrâneas do aquífero Macacu profundo e médio são dominantemente bicarbonatadas-sódicas. As águas do sistema aluvial-lacustrino transitaram entre bicarbonatadas-sódica até cloretadas-sódica e no sistema fluvial-marinho as águas mantiveram-se como cloretadas-sódicas.

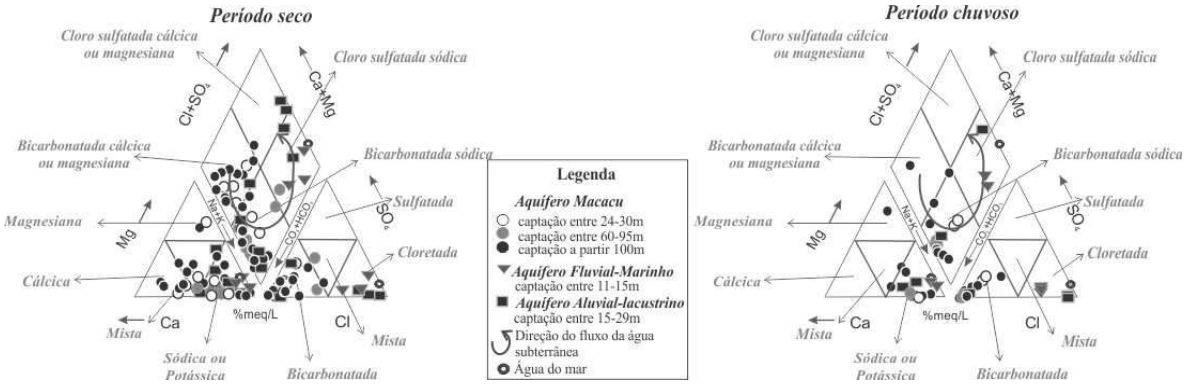


Figura 02: Diagramas de Piper das águas subterrâneas da Bacia Sedimentar do Macacu.

3.2.Análise dos Elementos-Traço

Altas concentrações de molibdênio, 515 µg/L foram verificadas no Sistema Macacu Profundo e no Sistema Aluvial-lacustrino apenas para o poço P-03, em seus níveis A e B. Para o P-03A (Sistema Macacu profundo), campanha de Julho/2010, equivalente a 7 vezes o padrão CONAMA (70 µg/L) 420/2009 e no Sistema Aluvial-lacustrino, a maior concentração (123 µg/L) foi verificada em Setembro/2009. Os maiores valores desse metal foram bem demarcados em épocas de estiagem, indicando que ele pode estar adsorvido no solo/sedimento e se tornar mais disponível em períodos de estiagem, quando o tempo de residência das águas na matriz dos aquíferos aumenta.

As concentrações de sulfetos que foram analisadas entre os períodos de Setembro/2009 até Janeiro/2010 indicaram que todos os sistemas aquíferos possuem altos

valores dessa substância inclusive superiores ao limite da MS/2.914 (0,1 mg/L). As maiores concentrações foram verificadas no aquífero Macacu profundo (P-02A) que alcançou o valor de 0,31 mg/L em Dezembro/2009. O valor alto de sulfetos é padrão para os aquíferos sedimentares da Bacia Sedimentar do Macacu em função do ambiente geoquímico reduzido que aumentam suas concentrações e reduzem o sulfato dissolvido.

Os maiores valores de arsênio foram verificados nos poços rasos do aquífero Fluvial-marinho (P-05) e Aluvial-lacustrino (P-01C), com concentrações que alcançaram até 14,75µg/L, no P-05, na campanha de Dezembro/2009. Por ser um comportamento comum na água subterrânea e os aquíferos da região se encontrarem num ambiente reduzido e anaeróbico, estima-se que o arsênio esteja associado a minerais sulfetados como a pirita (FeS_2) e arsenopirita (FeAsS) dos sedimentos da Bacia do Macacu. A mobilidade do arsênio na água subterrânea estaria subordinada a reações de oxi-redução dos minerais de sulfeto de ferro da matriz dos aquíferos. Durante os processos oxi-redox, o ferro liberado dos minerais se precipitaria novamente na matriz aquífera e o arsênio seria liberado em solução. Embasada por essa hipótese verificou-se que as concentrações de arsênio dissolvido aumentaram conforme diminuíram as concentrações de ferro nas águas subterrâneas.

Os maiores valores de chumbo foram detectados no aquífero Macacu, estando esses valores concentrados somente nos níveis do poço P-02. Nesse ponto foi detectado o maior valor de chumbo que foi 18,79 µg/L (P-02C) que é quase o dobro da concentração limite da CONAMA 420/2009 (10,00 µg/L). A partir da concentração desse metal dissolvido em períodos de estiagem associado ao fato do P-02 estar inserido numa área de recarga leva a considerar que a disponibilidade do chumbo na água estaria associada à recarga indireta, ou seja, a rochas fraturadas do embasamento.

As concentrações de ferro e manganês dissolvidos, originários dos sedimentos, ultrapassaram os valores de referência principalmente no P-01C, que capta água do sistema Aluvial-lacustrino. Nesse poço, o maior valor de ferro encontrado foi de 50,5 mg/L, campanha de Agosto/2010, e quanto ao manganês, a maior concentração foi 13,4 mg/L na campanha de Outubro/2009.

4. Conclusão

A evolução hidroquímica da água subterrânea nos sistemas aquíferos sedimentares da região de Itaboraí é caracterizada por uma mudança gradual de águas de fácies bicarbonatada-cálcica nas áreas de recarga, limítrofes à bacia sedimentar do Macacu, para águas do tipo bicarbonatada-sódica na região central da bacia e posteriormente para cloretada sódica em áreas de descargas, próximas ao litoral. O decréscimo em Ca2+

acompanhado por um aumento de Na+ estaria associado a trocas iônicas entre a água infiltrada e a matriz argilosa dos aquíferos.

Em relação à contaminação por elementos-traço analisada, estima-se que somente o molibdênio tenha origem antrópica. O arsênio, ferro e manganês, com contaminações que predominam em aquíferos rasos, teriam suas origens relacionadas a minerais de sulfeto de ferro comumente disponíveis em ambientes reduzidos e anaeróbicos, enriquecidos em matéria orgânica como a matriz do aquífero Fluvial-marinho e Aluvial-lacustrino. As altas concentrações de chumbo estariam relacionadas aos aquíferos da formação Macacu.

5. Referências Bibliográficas

CONAMA 420 - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasil, 2009. 16 p.

FERRARI, A. L. Evolução Tectônica do Gráben da Guanabara. Rift da Guanabara. 2001. 421 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências – USP, São Paulo, 2001.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011.

Caracterização preliminar do flúor dissolvido em águas minerais no interior do Rio de Janeiro.

CRUZ, Ingrid Fernandes Dias[1], SILVA-FILHO, Emmanoel Vieira[1]; MARQUES, Eduardo Duarte[2], CORVAL, Artur[3]; VALENTE, Sérgio Castro[3]; GARCIA, José Miguel Peters[3]; MIRANDA, Alan Wanderley Albuquerque[3]; KUTTER, Vinícius Tavares[1]
GOMES, Olga Venimar de Oliveira[1]

1 - Departamento de Geoquímica (IQ-UFF), Niterói, Brasil
2 - Serviço Geológico do Brasil, Belo Horizonte, Brasil
3 - Departamento de Geologia, Instituto de Agronomia – UFRuralRJ, Seropédica, Brasil

O Estado do Rio de Janeiro teve sua primeira fonte hidromineral descoberta em 1887, no município de Paraíba do Sul sendo verificadas fontes com águas ferruginosas, bicabornatadas e gasosas. Considerando que estas águas sempre foram utilizadas pela comunidade local e que existem artigos que comprovam altas concentrações do íon fluoreto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o flúor dissolvido nas águas minerais do Parque. No presente trabalho foram realizadas coletas e análises completas e complementares dos íons maiores e do íon fluoreto dissolvidos na água subterrânea principalmente em época de seca entre os anos de 2012 e 2013. Durante a amostragem, ainda foram realizadas medidas físico-químicas *in situ* do potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE) e temperatura através de sonda multiparamétrica. Nos resultados foram observadas concentrações do fluoreto acima do padrão de potabilidade de 1,5 mg/L, como no P-09 (Agosto/2013), com um valor de 3,49 mg/L e no P-10 com um valor de 1,62 mg/L, ambas em épocas de seca. As águas minerais no parque foram classificadas como bicarbonata-sódica, bicarbonatada-mista e bicarbonatada-magnesiana. Foram encontradas correlações positivas entre o F^-/Na^+ e o F^-/SO_4^{2-}. Concluiu-se que as altas concentrações de sódio na água podem aumentar a solubilidade do flúor e o gnaisse, identificado no local de estudo, seria a principal fonte de flúor para essas águas naturais.

Palavras-chave: água subterrânea, qualidade da água, hidroquímica.

Keywords**:** groundwater, water quality, hydrochemistry.

1. Introdução

O Estado do Rio de Janeiro teve sua primeira fonte hidromineral descoberta em 1887, no município de Paraíba do Sul. O Parque Salutaris, teve sua primeira análise em 1889 sendo classificadas como águas ferruginosas, bicabornatadas e gasosas (FCPS, 2008). Estas águas sempre foram utilizadas pela comunidade local, e há uma necessidade de pesquisas sobre a qualidade dessas águas, uma vez que o consumo pode influenciar diretamente na saúde da população.

O entendimento do comportamento hidrogeoquímico é de suma importância na determinação dos níveis de toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade desses elementos no

ambiente, bem como para o estabelecimento de indicadores de sustentabilidade ambiental e remediação (Cesar, 2011). Em trabalhos anteriores de Lima *et al.* (2013) e Gomes *et al.* (2013) foram analisadas as água do parque e verificadas anomalias de flúor e manganês no local, ou seja, concentrações acima do padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde. Baseando-se inicialmente em tais informações e na importância socioambiental do local, buscou-se a compreensão da dinâmica hidrogeoquímica que ocorre no parque.

1.1. Objetivos:

O objetivo deste trabalho é apontar a origem e o comportamento hidrogeoquímico do flúor dissolvido nas águas minerais do Parque Salutaris, no município de Paraíba do Sul. Para tanto os objetivos específicos a seguir foram traçados:

- Caracterização *in situ* dos parâmetros pH, condutividade elétrica (CE) e temperatura para o reconhecimento do ambiente em que se encontram;
- Determinação das concentrações dos íons maiores: Na^{+}, K^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Cl^{-}, SO_4^{-2},HCO_3^{-} e F^{-} , como também dos elementos traços Al, Pb, Fe e Mn.

2. Materiais e Métodos

Para análise completa dos íons maiores foram realizadas duas coletas da água subterrânea em períodos de seca (Agosto/2012 e Agosto/2013), em duas fontes de águas minerais ativas situadas no Parque Salutaris (P-10 e P-11); na Gruta dos Pingos (P-09), numa cavidade que acumula água subterrânea, também situada no parque; e no rio Paraíba do Sul (P-12), que tem uma distância de 450 metros do parque. Análises complementares de Cl^{-}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, SO_4^{-} além do F^{-}, foram realizadas nos meses de julho/2013, setembro/2013, outubro/2013, novembro/2013 e dezembro/2013. As análises dos íons maiores Na^{+}, K^{+}, Ca^{+}, Mg^{+2}, Cl^{-},SO_4^{-2} além do F^{-} foram realizadas através de cromatógrafo de troca iônica em equipamento da Metrohm (Modelo 850). E as análises dos elementos traços Mn, Al, Fe e Pb foram realizadas através do IPC-MS Thermo Electron Corporation, X Series II, no laboratório de hidrogeoquímica da Universidade Federal Fluminense, Niterói – Rio de Janeiro, Brasil.

3. Resultados

A partir das análises dos íons maiores foi observado que as concentrações de fluoreto na água subterrânea encontram-se acima do padrão de potabilidade da MS 2.914/2011 (1,5mg/L) na Gruta do Pingo (P-09), com um valor de 3,49 mg/L e no poço Nilo Peçanha (P-10), com um valor de 1,62 mg/L, indicando que há uma anomalia de fluoreto no Parque, mais evidente em períodos de seca. As concentrações do flúor na água superficial (P-12) variou entre 0,21 e 0,30 mg/L, valores muito inferiores aos verificados nas águas minerais do Parque

Salutaris, devido ao maior volume de água do rio Paraíba do Sul. As concentrações de flúor na água podem estar relacionadas com fatores físicos do ambiente, como o tempo de residência da água na rocha sendo essa interação um dos fatores mais importantes para a taxa de dissolução do flúor (Davraz, 2008). Quanto aos valores de pH e CE, ocorreram variações entre 6,5 - 7,7 para o pH (tendendo a neutralidade) e 30 - 848 µS/cm para a CE. A variação de pH pode determinar o comportamento do fluoreto na água, podendo resultar numa competição entre o íon F^- com a hidroxila (OH^-).

Foi realizado um diagrama de Piper (Figura 01) para classificação hidroquímica das águas minerais, sendo verificados os seguintes tipos de água: bicarbonata-sódica na Gruta do Pingo (P-09), bicarbonata-mista na Fonte Nilo Peçanha (P-10) e bicarbonatada-magnesiana na Fonte Maria Rita (P-11).

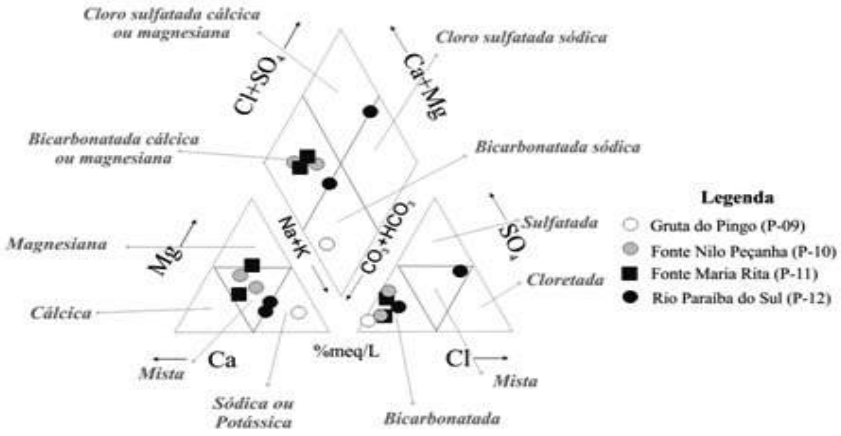


Figura 01 - Diagrama de Piper das águas minerais do Parque Salutaris e do rio Paraíba do Sul.

Foram encontradas correlações entre o F^- e o Na^+. A correlação positiva entre o F e o Na se deve ao fato que em altas concentrações de sódio na água, os valores de F aumentam, pois aumenta a sua solubilidade (Davraz, 2008).

Os resultados das análises complementares foram adicionados na análise da matriz de correlação de Spearman (Tabela 01). Não foi observada correlação significativa entre as concentrações de Ca^{+2} e F^-, em contrapartida, foi observado correlação positiva entre o sulfato e o fluoreto.

Tabela 01 - Matriz de correlação de Spearman para todas as amostras coletadas na área de estudos. Em negrito correlações significativas p<0,5.

	Cloreto	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sulfato	Fluoreto
Cloreto	1,00					
Cálcio	**0,59**	1,00				
Magnésio	**0,97**	**0,57**	1,00			
Potássio	**0,84**	0,46	**0,82**	1,00		
Sulfato	0,21	**0,63**	0,23	0,31	1,00	
Fluoreto	-0,13	0,25	-0,06	0,10	**0,61**	1,00

Segundo Davraz (2008) a fonte de flúor nas águas se encontra predominantemente nas micas, mas também apatitas e anfibólios podem contribuir com o fluoreto. Dessa forma, conforme verificado por Gomes et al. (2013), ratifica-se que os gnaisses com bandamentos félsicos em escala centimétrica com predominância de quartzo, plagioclásios e k-feldspatos e bandamentos máficos com piroxênio e micas encontrados principalmente na área da Gruta do Pingo (P-09) seriam o principal responsável pela disponibilidade das concentrações de flúor na água mineral do Parque Salutaris.

4. Conclusão

As águas minerais do Parque Salutaris foram classificadas da seguinte forma: bicarbonata-sódica na Gruta do Pingo, bicarbonatada-mista na Fonte Nilo Peçanha e bicarbonatada-magnesiana na Fonte Maria Rita. Este estudo permite concluir que existe uma variação das concentrações de flúor na água, verificando que nos meses de agosto, período de seca, as concentrações de flúor ultrapassam o padrão de potabilidade (Gruta do Pingo e Fonte Nilo Peçanha). Foi constatado também que existem correlações positivas entre o flúor/sódio e flúor/sulfato dissolvidos nas águas minerais e que o flúor oriundo do gnaisse existente na Gruta do Pingo provém principalmente da hidrólise do mineral biotita.

Recomenda-se uma continuidade do monitoramento hidroquímico das águas do Parque Salutaris principalmente no período chuvoso e pelo menos por um ano hidrológico, para uma melhor compreensão do comportamento do íon fluoreto nessas águas naturais.

Referências Bibliográficas

CESAR, R.; COLONESE, J.; SILVA, M.; EGLER, S.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; POLIVANOV, H. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. Universidade Federal Fluminense, UFF. Instituto de Química, Departamento de Geoquímica Ambiental. Geochimica Brasiliensis, Ouro Preto, 25(1) 35 – 45. 2011.

DAVRAZ, A., SENER, E., SENER, S. Temporal variations of fluoride concentration in Isparta public water system and health impact assessment (SW-Turkey). Environ Geol 56:159–170. 2008.

FCPS – FUNDAÇÃO CULTURAL DE PARAÍBA DO SUL. Dados históricos do Parque Salutaris. 2008.

GOMES, O. V. O.; CRUZ, I. F. D.; MARQUES, E. D.; TAPAJÓS, T., CORVAL, A.; VALENTE, S. C.; GARCIA, J. M. P.; MIRANDA, A. W. A.; SILVA-FILHO, E. V. Caracterização hidrogeoquímica preliminar das águas do Parque Salutaris, Paraíba do Sul – RJ. Congresso de Geoquímica. Diamantina – MG. 2013.

LIMA, P. A.; CRUZ, I. F. D.; MARQUES, E. D.; SILVA-FILHO, E. V.; GOMES, O. V. O. Análise comparativa das concentrações de elementos-traço dissolvidos nas águas minerais do Parque Salutaris (RJ) com o Padrão de Potabilidade MS 2.914/2011. Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade. Três Rios – RJ. 2013.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011.

Caracterização geoquímica e mineralógica da Gruta do Pingo, no Parque Salutaris, Paraíba do Sul, RJ.

Ingrid Fernandes Dias da CRUZ[1], Olga Venimar de Oliveira GOMES[1], Carla Semiramis SILVEIRA[1], Eduardo Duarte MARQUES[2] e Vinícius Tavares KUTTER[1], Emmanoel Vieira SILVA FILHO[1].

Universidade Federal Fluminense. Instituto de Química, Pós-Graduação em Geoquímica, Brasil [1].

Serviço Geológico do Brasil, Belo Horizonte, Brasil [2].

As águas subterrâneas são aquelas que se encontram sob a superfície da Terra, preenchendo espaços vazios. Em grutas, é comum que as águas subterrâneas percolem por suas paredes refletindo reações de hidrólise, precipitação e oxidação, a partir das condições físico-químicas da água. Tais reações podem alterar a rocha intemperizando minerais primários, disponibilizando sais na água subterrânea, que uma vez saturada, podem se precipitar. De uma forma diferenciada, no Parque Salutaris, em Paraíba do Sul (RJ), localiza-se uma gruta dinamitada em um gnaisse, que acumula água subterrânea e de onde precipitam sais nas suas paredes decorrentes da mineralização dessas águas. Tais informações foram utilizadas como ferramenta para compreensão do comportamento geoquímico dos íons da água subterrânea do Parque, sendo utilizadas análises químicas da água, medições “in situ” de parâmetros físico-químicos e uma amostra do sal precipitado que foi analisada por difratometria de raios X. A concentração de flúor dissolvido em água apresentou-se acima do padrão de referência. A Alunita foi detectada nos sais precipitados e considerada como produto secundário do intemperismo do gnaisse. Também os minerais: Mica, Quartzo, K-feldspato, Plagioclásio e Anfibólio foram verificados no difratograma. O processo de hidrólise da biotita, integrante do gnaisse, é responsável pela liberação do fluoreto dissolvido em água. A partir dessas informações podemos concluir que existe associação entre os elementos dissolvidos na água subterrânea com o sal precipitado da rocha. Portanto, a concentração dos íons maiores e elementos traço na água seriam de origem natural, ou seja, resultante do intemperismo da rocha, mesmo estando o parque próximo do centro urbano.

Palavras-chave: Argilomineral, água subterrânea, interação água-rocha

Keywords: Secondary mineral, groundwater, water-rock interaction

1. Introdução

As águas subterrâneas são aquelas que se encontram sob a superfície da Terra, preenchendo os espaços vazios existentes entre os grãos do solo, rochas e fissuras ou espaços vazios. Reações de intemperismo químico entre a água que infiltra e a rocha podem alterar a composição das mesmas (DEUTSCH, 1997). Os minerais podem recristalizar em configurações mais estáveis e, em outros casos, a troca de íons entre

minerais através da água pode resultar na formação de minerais completamente novos, podendo também disponibilizar sais dissolvidos na água subterrânea.

No Parque Salutaris, no município de Paraíba do Sul, Rio de Janeiro, existe uma gruta resultante de uma cava num gnaisse onde acumula água subterrânea proveniente da fratura da rocha, denominada pelos moradores locais de Gruta do Pingo. Além disso, o Parque possui poços artesianos que disponibilizam águas para consumo da comunidade local. Baseando-se inicialmente em tais informações e na importância sócio-ambiental do local buscou-se a compreensão da dinâmica hidrogeoquímica que ocorre no parque, especificamente na gruta, como um parâmetro para determinação da disponibilidade e mobilidade mineral e iônica no ambiente.

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho é compreender processos geoquímicos dos íons na água subterrânea que percola pela gruta, no Parque Salutaris, no município de Paraíba do Sul. Para tanto os objetivos específicos a seguir foram traçados:

- Caracterização *in situ* dos parâmetros pH, condutividade elétrica (CE) e temperatura para o reconhecimento do ambiente em que se encontram;
- Determinação das concentrações dos íons maiores: Na^{+}, K^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Cl^{-}, SO_4^{-2}, HCO_3^{-} e F^{-} , como também dos elementos traços Al, Pb, Fe e Mn.
- Análise mineralógica do sal precipitado na gruta.

2. Materiais e Métodos

Foi realizada coleta da água subterrânea acumulada na gruta em agosto de 2013 para análises em laboratório e foi caracterizado "*in situ"* as medições físico-químicas do pH, CE e temperatura através da sonda multiparamétrica *Hanna Instruments*. Após a amostragem da água, foi realizada a coleta do sal precipitado na parede da gruta para análise mineralógica na Difratometria de Raio-X (DRX).

2.1. Metodologia das análises químicas

- As análises dos íons maiores Na^{+}, K^{+}, Ca^{+}, Mg^{+2}, Cl^{-},SO_4^{-2} além do F^{-} foram realizadas através de cromatógrafo de troca iônica em equipamento da Metrohm (Modelo 850)
- As análises dos elementos traços Mn, Al, Fe e Pb foram realizadas através do IPC-MS Thermo Electron Corporation, X Series II;
- A amostra de sal coletada na gruta foi macerada e colocada em uma lâmina de vidro específica para o Difratômetro de Raio-X (DRX).

3. Resultados

Regionalmente, as rochas que compõe a área são predominantemente granulitos e gnaisses de 1,8 Ga. Segundo Gomes et al. (2013), dentro do Parque Salutaris foram observadas litologias como o granulito constituído de feldspatos, sulfetos, mica e piroxênios; um dique de diabásio que contem piroxênio, biotita, anfibólio, sulfetos, vidro vulcânico e apatita e, mais especificadamente na gruta do Pingo foi verificado um gnaisse com bandamento félsico em escala centimétrica, com predominância de quartzo, plagioclásios e k-feldspatos além debandamentos máficos com piroxênio, micas e sulfetos.

Os resultados das análises dos íons e dos metais, como também os dados físico-químicos medidos *in situ*, estão dispostos na tabela 1, juntamente com os limites para consumo da portaria n°2.914 do Ministério da Saúde[1]. Merece destaque a alta concentração de fluoreto dissolvido na água subterrânea (3,5 mg/L) e sua possível origem a partir da análise mineralógica do gnaisse.

Tabela 1: Resultados das análises químicas e físico-químicas.

ID	Temp	pH	CE	F^-	HCO_3^-	Cl^-	Ca^+	Mg^{+2}	K^+	Na^+	SO_4^{-2}	Al	Mn	Fe	Pb
	°C		µS/cm	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
P-09	19	7,2	578	3,49	362	5,9	19,5	11,5	3,8	110,6	28,3	0,086	0,004	0,065	0,002
MS 2914[1]				**1,5**	-	250	46,1	29,4	4,7	200	250	0,2	0,1	0,3	0,01

Os resultados da análise mineralógica na Difratometria de Raio-X (DRX) estão representados na figura 1, onde podemos perceber a presença de minerais bem definidos como a Alunita, e a ausência de material amorfo.

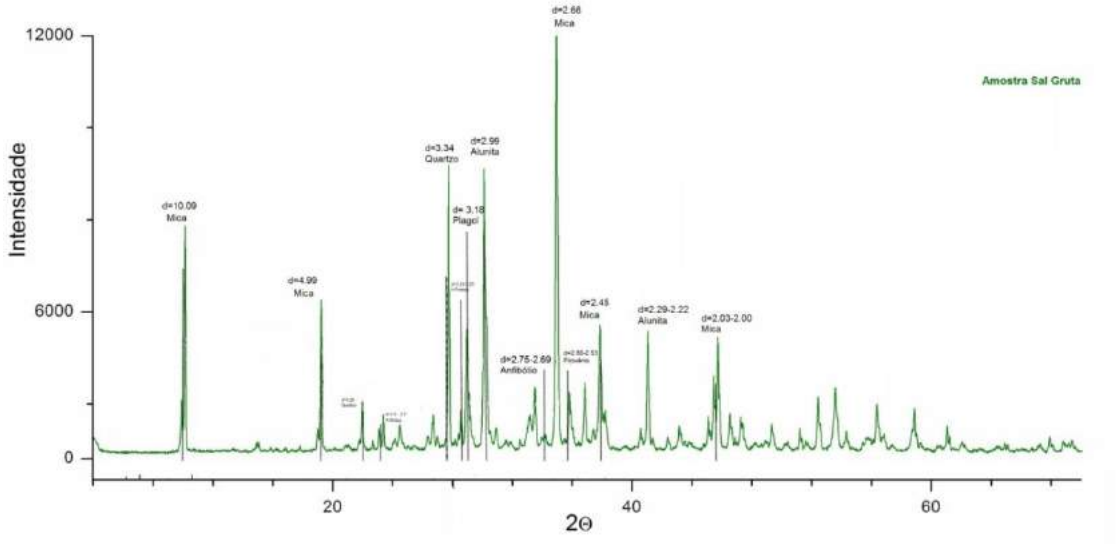


Figura 1: Difratograma de raios X (DRX) dos sais da Gruta.

A partir da mineralogia identificada por difração de raios X merece destaque o mineral secundário Alunita e a identificação de minerais primários comoo K-feldspato, Mica, Plagioclásio e Anfibólio, sendo a composição mineralógica correspondente a composição litológica da área. Vale ressaltar que os minerais primários:mica, plagioclásio e anfibólio são resultantes de provável contaminação da amostra em função da fricção durante a remoção do sal precipitado na parede da gruta (amostragem), ou até mesmo em função da desintegração de grãos da rocha pela água.Estima-se que a biotita teria relação direta com a liberação do fluoreto para água, como representado na equação seguinte:

Biotita:

$$KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2 + 2OH^- = KMg[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 2F^-$$

A Alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) que foi identificada como o principal mineral secundário no sal precipitado teria origem a partir do intemperismo dos sulfetos e dos feldspatos existentes no gnaisse.

4. Conclusão

A partir dessas informações podemos concluir que existe uma correlação entre os elementos dissolvidos na água com o sal precipitado. Portanto, as concentrações dos íons e dos elementos traço verificados em água seriam de origem natural, resultante do intemperismo das rochas, mesmo estando o parque próximo do centro urbano. Deve-se considerar um plano de monitoramento no local, apreciando a possibilidade desses íons dissolvidos aumentarem em função da sazonalidade, além de eventuais riscos para consumo humano das águas subterrâneas do Parque.

Referências Bibliográficas

BRINDLEY, G. W. and BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. 1980.

DEUTSCH, W. J. Groundwater Geochemistry: Fundamentals and applications to contamination. Florida. Lewis Publishers. 221p. 1997.

GOMES, O. V. de O. et al. Caracterização hidrogeoquímica preliminar das águas do Parque Salutaris, Paraíba do Sul – RJ. Congresso de Geoquímica. Diamantina – MG. 2013.

AVALIAÇÃO DA SALINIDADE DOS AQUÍFEROS NA BACIA DO MACACU (RJ) BASEADO NAS RAZÕES CLORETO/BROMETO E NOS ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO E DEUTÉRIO

GOMES, Olga Venimar de Oliveira[1]; MARQUES, Eduardo Duarte[2]; KUTTER, Vinícius Tavares[1]; José Ribeiro AIRES[3]; SILVA-FILHO, Emmanoel Vieira[1];

1 - Departamento de Geoquímica (IQ-UFF), Niterói, Brasil

2 - Serviço Geológico do Brasil, Belo Horizonte, Brasil

3 - ABAST, PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: olgagomes@id.uff.br

Palavras-chave: água subterrânea, intrusão marinha, razão cloreto/brometo

Keywords: groundwater, marine intrusion, rCl/Br

Resumo

A hidrogeoquímica dos aquíferos no município de Itaboraí foi estudada entre os anos de 2009 e 2010, onde foram verificadas salinidades distintas nas unidades hidroestratifráficas sedimentares Macacu, Aluvial-Lacustrino e Fluvial-Marinho. Este resumo apresenta as análises sobre a origem dos sais dissolvidos nas águas subterrâneas da Bacia Sedimentar do Macacu considerando valores de condutividade elétrica (CE), análises da rCl/rBr e razões isotópicas $^{18}O/^{16}O$ ($\delta^{18}O$) e 2H/1H ($\delta^{2}H$). Baseando-se nos referidos dados foram estimadas quatro procedências para as águas subterrâneas da bacia. O Grupo 01 é formado por águas de recarga com rCl/rBr entre 100 e 539, baixas concentrações Cl (25 mg/L) e predominância em isótopos leves. O Grupo 02 é formado por águas com elevadas rCl/rBr (entre 1.007 e 1.500), razões isotópicas pesadas que são justificadas pela percolação da água subterrânea pelo Membro Rio Vargem formado por depósitos paludiais e enriquecidos em cloreto. Já o Grupo 03 são águas com rCl/rBr entre 10 – 591 e razoáveis concentrações de Cl que variaram de 443 até 745 mg/L, enriquecimento isotópico leve em função da influência do rio Caceribu que apresenta-se contaminado por efluentes domésticos. O Grupo 04 é formado pelo Aquífero Fluvial-Marinho que consiste em águas subterrâneas com razões rCl/rBr entre 274 – 595 e com as maiores concentrações de Cl (803 até 1.246 mg/L) onde se evidencia intrusão marinha.

1. Introdução

A Bacia da Baía da Guanabara abrange a bacia sedimentar do Macacu, onde ocorre o sistema aquífero Macacu, formado por sedimentos terciários com espessuras que podem ultrapassar 200 metros, além de aquíferos quaternários formados por sedimentos aluviais-lacustrinos e sistema aquífero flúvio-marinho que pode alcançar 40 metros de profundidade (Figura 01). Este estudo se baseia na metodologia de verificação da salinidade da água

subterrânea que considera a razão cloreto/brometo (rCl/rBr) e razões isotópicas $^{18}O/^{16}O$ ($\delta^{18}O$) e $^{2}H/^{1}H$ ($\delta^{2}H$) quantificadas para as águas subterrâneas. Uma vez dissolvidos, o cloreto e o brometo preservam razoáveis memórias da composição da matéria solúvel responsável pela salinidade na água subterrânea (Alcalá & Custodio, 2008). Águas subterrâneas em praticamente todos os sistemas se originam a partir da precipitação assim, as variações espaciais e temporais no conteúdo isotópico da precipitação podem ser usadas para investigar as origens das águas naturais (ALLEY, 1996).

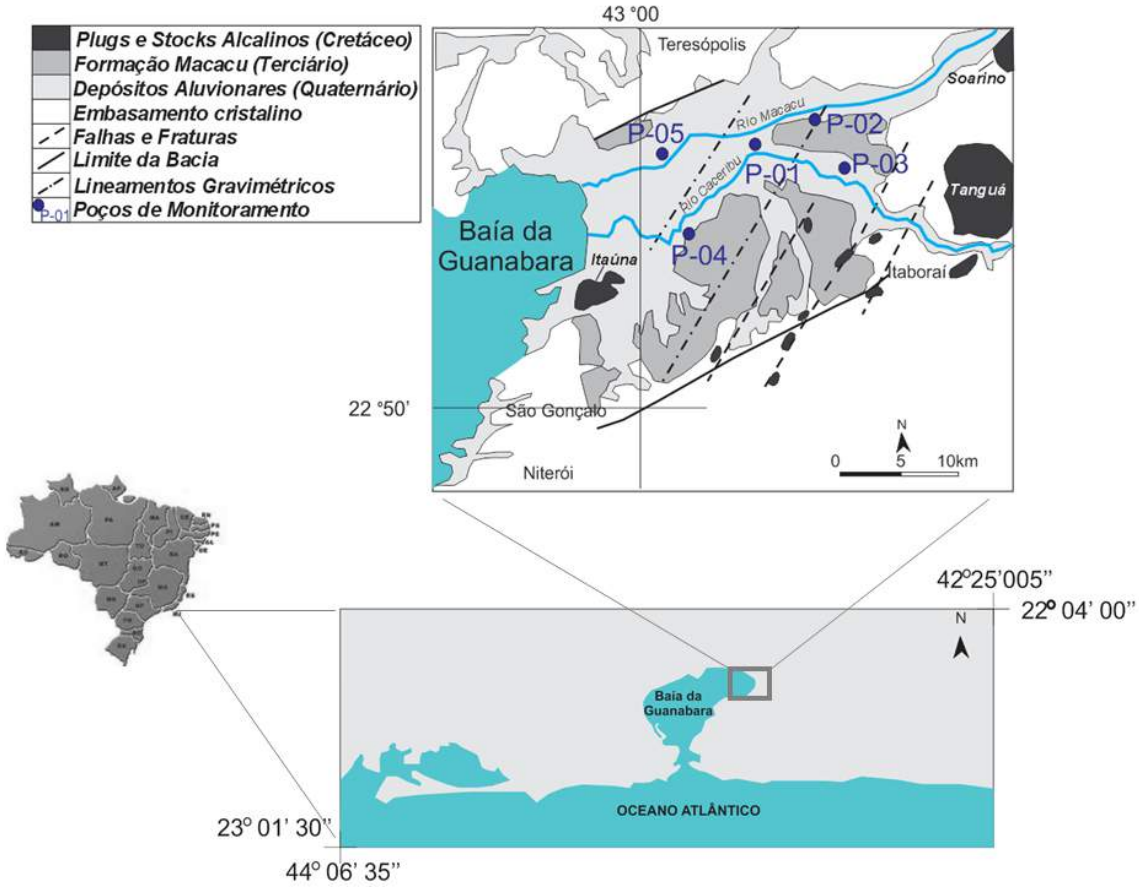


Figura 01 - Localização dos poços de monitoramento. Arcabouço estrutural da Bacia do Macacu. Fonte: Meis e Amador, 1977; Penha, 1979; D'alcolmo, 1982, Ferrari e Ferraz, 1988.

2. Materiais e Métodos

Foram realizadas 6 (seis) campanhas mensais de amostragens de água subterrânea na área de estudos entre os meses de coleta: agosto/2009 até janeiro/2010. Foram monitorados 5 poços, sendo a maioria do tipo multinível (P-01, P-02, P-03 e P-04, na Figura 01), com filtros instalados em duas ou três profundidades distintas, ou seja, em camadas

aquíferas diferenciadas conforme log do Quadro 01, geralmente com captações em mais de uma profundidade que variaram de 17 a 148m. A CE nos aquíferos estudados variou de 48 até 5651 µS/cm. As análises dos íons Cl e Br foram realizadas sem diluição prévia através de cromatógrafo de íons e foram utilizadas para a distinção das origens das salinidades nos aquíferos.

Quadro 01 – Descrição Litológica dos Poços de Monitoramentos com caracterização dos Sistemas Aquíferos.

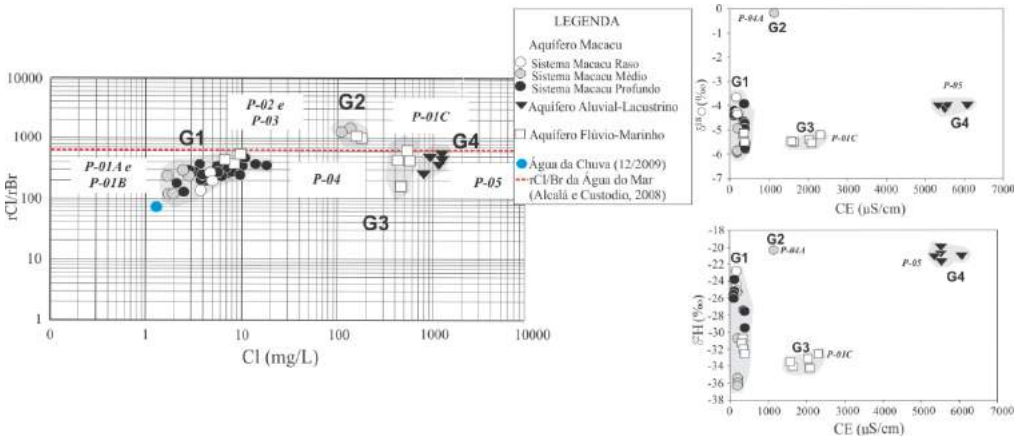
Poço	Nível	Seção Filtrante (m)	Formação/Litologia
P-01	A	126,0-132,0	Argila arenosa / areia argilosa com níveis predominantemente arenosos (areia fina a grossa, com grãos sub-angulosos a angulosos), com pedregulhos finos, cinza esverdeado – Sistema Aquífero Macacu Profundo.
	B	63,0-65,0	Argila arenosa intercalada com níveis predominantemente arenosos (areia fina a grossa, com grãos sub-angulosos a angulosos), cinza esverdeado, com boa plasticidade (argilito) – Sistema Aquífero Macacu Médio
	C	18,0-20,0	Areia grossa a fina (predominantemente grossa a média), argilosa, cinza, com grãos sub-angulosos a angulosos – Sistema aquífero aluvial-lacustrino.
P-02	A	145,9-147,9	Areia média a grossa, silto-argilosa, cinza, com grãos angulosos, com pedregulhos finos – Sistema Aquífero Macacu Profundo.
	B	123,5-124,5	Areia fina a grossa, siltosa, com pedregulhos finos, com grãos sub-angulosos a angulosos, cinza esverdeado – Sistema Aquífero Macacu Profundo.
	C	24,0-26,0	Areia fina a média com grãos sub-angulosos a angulosos, cinza – Sistema Aquífero Macacu Raso.
P-03	A	114,8-120,8	Areia fina a grossa, grãos angulosos a sub-angulosos, de coloração cinza esverdeada – Sistema aquífero Macacu Profundo.
	B	14,8-16,8	Areia fina a grossa, com pedregulhos finos sub-angulosos a angulosos, com pouca argila, cor cinza esbranquiçada – Sistema Aquífero aluvial-lacustrino.
P-04	A	89,4-93,4	Pedregulhos de quartzo e feldspato com fragmentos de argilito – Sistema Aquífero Macacu Médio.
	B	25,4-29,4	Argila pouco arenosa (média a fina), com pedregulhos, grãos angulosos a sub-angulosos de coloração cinza – Sistema Aquífero aluvial-lacustrino.
P-05	-	11,5-15,0	Areia fina a grossa, siltosa de coloração acinzentada com mica – Sistema aquífero flúvio-marinho.

As composições dos isótopos estáveis ^{18}O e ^{2}H foram medidas através de espectrômetro de massa (Finnigan Delta S) do Laboratório de Hidrogeologia da Universidade de D'Avignon, Avignon – França.

3. Resultados

Independente do período amostrado e do tipo de aquífero foi observado que os poços distantes até 14 km da costa (P-01, P-04 e P-05) apresentaram CE superiores que os demais poços analisados. As áreas amostradas nunca foram utilizadas para disposição de resíduos sólidos logo, a salinidade das águas estaria isenta dessa influência. A Figura 02

apresenta as razões rCl/rBr e isotópicas como traçadores da salinidade dos aquíferos sedimentares tornando possível distinguir 4 grupos principais de procedência das águas subterrâneas.



O grupo G1 consiste em águas de áreas de recarga com rCl/rBr entre 100 e 539 e com concentrações Cl menores que 25 mg/L. Já quanto aos dados de isótopos de oxigênio e hidrogênio foram identificadas águas leves e pesadas. As águas leves desse grupo apresentaram razões de $\delta^{18}O$ entre -5,92 e -4,63 ‰ e $\delta^{2}H$ com intervalo de -36,34 para -27,36 ‰ para valores de CE entre 176-376 µS/cm. Essas águas possuem pouco tempo de residência na matriz aquífera e provavelmente influência de águas subterrâneas provenientes do embasamento gnáissico da bacia, com circulação rápida em subsuperfície. Já pontualmente, para a região da P-02, no bairro Porto das Caixas, as amostras de P-02B e P-02C respectivamente no Aquífero Macacu Raso e Profundo apresentaram elevados valores de $\delta^{18}O$ (entre -4,42 e -3,64 ‰) e de $\delta^{2}H$ (variando entre -22,77 e -26,03 ‰), com uma CE variando 71-366 µS/cm. Trata-se de um ponto onde as águas subterrâneas apresentaram razões isotópicas pesadas e valores baixos da CE. Estima-se que nesse local ocorra mistura através de fluxo vertical com águas profundas de maior tempo de residência e predominância de isótopos pesados.

O Grupo G2 consiste em águas subterrâneas com valores rCl/rBr entre 1.007 e 1.500 e com concentrações de Cl que variaram entre 141 e 178 mg/L, representado pelo Aquífero Aluvial Lacustrino e Aquífero Macacu amostrado no local do poço multinível P-04. O aumento das rCl/rBr nesse grupo se deve a localização de P-04, onde o fluxo das águas subterrâneas passa pelo Membro Rio Vargem formado por depósitos paludiais. Para esse grupo foi obtido apenas uma análise isotópica de oxigênio e hidrogénio (P-04A). A razão $\delta^{18}O$ foi -0,08 e $\delta^{2}H$ foi de -20,28 ‰ para 1.120 µS/cm da CE. A evidência de isótopos pesados associada ao elevado valor de CE sugere também a dissolução de sais na própria matriz aquífera.

O grupo G3 é constituído por águas subterrâneas com rCl/rBr entre 10 - 591 e concentrações de Cl em torno de 443-745 mg/L. Esse grupo representa águas subterrâneas do Aquífero Aluvial-Lacustrino, na região de P-01C. Apesar das altas concentrações de Cl, essas águas também apresentaram relevantes concentrações de Br, que reduzem a rCl/rBr. As altas concentrações de Cl podem estar relacionadas com esgoto doméstico liberado no Rio Caceribu que influenciaria aquíferos rasos próximos a áreas de descarte de efluentes. Quanto aos isótopos estáveis, o grupo G3 representado pelas amostras do P-01C apresentaram baixos valores de $\delta^{18}O$ (variando entre -5,52 e -5,18) e $\delta^{2}H$ (variando entre -34,15 e -32,53 ‰) com CE variando entre 1.564 – 2.302 µS/cm. Esses valores elevados para CE e razões isotópicas leves corrobora a hipótese sobre a influência de água superficial como o rio Caceribu sobre as águas subterrâneas.

O G4 grupo compreende águas subterrâneas com rCl/rBr entre 274 e 595 e com concentrações de Cl entre 803 a 1.246 mg/L. Esse grupo representado pelo Aquífero Fluvial-Marinho localiza-se na área do manguezal de Guapimirim. Essa região é formada por sedimentos argilosos ricos em matéria orgânica e, assim como o grupo G3, também têm concentrações significativas Br entretanto, nessa área, a intrusão da água salgada preservaria os valores elevados de rCl/rBr. Quanto a isotopia, o grupo apresentou um enriquecimento em $\delta^{18}O$ que variaram entre -4,06 e -3,91 ‰, além de valores $\delta^{2}H$ que variaram entre -21,58 e -19,77 ‰, para valores de CE entre 5.348 e 5.651 µS/cm. Estima-se que as elevadas razões de oxigênio e deutério se devam a mescla da água subterrânea com água do mar.

5. Referências Bibliográficas

ALCALÁ, F. J. & CUSTODIO E. 2008. La relacion Cl/Br como indicador del origem de la salinidad en algunos acuíferos de España y Portugal. XXXIII. Congreso Intern. Assoc. Hydrogeologists–ALHSUD. Zacatecas. 4 p.

DAVIS, S. N.; WHITTEMORE, D.O. and MARTIN, J.F. 1998. Uses of Chloride/Bromide Ratios in Studies of Potable Water. Ground-Water. Vol.36. no 02: p.338-350.

Avaliação da salinidade nos aquíferos piauienses

Ricardo S.V. SILVA[1], Emmanoel V. SILVA-FILHO[1], Olga V.C. GOMES[1], Edson D. BIDONE[1], Zuleica C. CASTILHOS[2]

1 Departamento de Geoquímica, UFF: ricardosierpe@id.uff.br; geoemma@vm.uff.br, olgagomes@id.uff.br, ebidone@yahoo.com br; 2- Centro de Tecnologia Mineral – CETEM: zcastilhos@cetem.gov.br

Foram coletadas amostras de água subterrânea em 19 poços públicos de uso doméstico no estado do Piauí. As análises químicas e físico-químicas: Na^{+}, K^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, NO^{3-}, SO_4^{2-} e fosfato em HPO_4^{2} foram determinados por cromatografia (ASTM D6919-09 / ASTM D4327-03). Os parâmetros físico-químicos analisados foram: turbidez, pH, condutividade elétrica e TSD. De acordo com a classificação do United States Salinity Laboratory (USSL), de Riverside. Apenas 1 amostra contém a classificação C2-S3 (salinidade média, altamente sódica.). A razão rCl-/rBr- variou de 142,85 a 1636,20 com média 487,76 e desvio padrão 332,82.

Palavras Chave: Hidrogeologia, Hidrogeoquímica, Poços Artesianos, Geotecnologias.

1. Introdução

O Estado do Piauí está dividido em três províncias quanto ao aspecto hidrogeológico. A maior delas constitui-se da Bacia Sedimentar do Parnaíba, a segunda constitui o Embasamento Cristalino, e a terceira o Litoral. A amostragem das águas subterrâneas do presente trabalho foi realizada na Bacia Sedimentar do Parnaíba em campanhas compreendidas entre os anos de 2011 e 2013.

De acordo com a CPRM (2004), a Bacia Sedimentar do Parnaíba tem o rio Parnaíba como eixo geral de drenagens superficial e subterrânea. Sob o domínio geológico desta bacia encontra-se aproximadamente 80% do Estado, onde se destacam os aquíferos Serra Grande, Cabeças e Poti-Piauí, vindo deles a maior parte das águas utilizadas para o consumo doméstico e/ou irrigação.

O CETEM/MCTI foi contemplado com o projeto “Apoio à Implantação do Campus Avançado do CETEM/MCTI, Teresina – PI” (551441/2011-9). Portanto, este trabalho contou com o apoio financeiro e de infraestrutura deste edital. Este trabalho também é parte integrante da tese de doutorado do primeiro autor que está sendo realizada no Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental do Departamento de Geoquímica/UFF.

Drever (1977), Faust & Aly (1981), Fenzl, (1988), Zimbres, (2009) apontam em seus trabalhos que grande parte dos solutos presentes nas águas subterrâneas são obtidos das rochas percoladas e da alteração mineral por ela sofrida, contando ainda com o fluxo e a taxa de recarga. Para tal, as reações químicas demandam tempo e condições naturais, contudo, atualmente a ação antrópica acelera e altera esses processos.

De acordo com Gomes et. al. (2013). A salinidade é um importante indicador da origem dos aquíferos, de processos hidrogeoquímicos, da contaminação e também do uso e cobertura dos solos.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar a salinidade dos aquíferos piauienses situados nos seguintes domínios hidrogeolócicos Cabeças, Grupo Canindé; Pedra-de-Fogo, Grupo Balsas; Piauí, Grupo Balsas, Pimenteiras, Grupo Canindé; Poti, Grupo Canindé e Serra Grande.

3. Metodologia

Os poços de produção foram selecionados a partir de consultas ao banco de dados SIAGAS da CPRM, os critérios usados foram a quantidade de famílias atendidas e a presença de informações sobre o perfil construtivo do poço. (SILVA, 2010).

A determinação dos íons maiores foi realizada pelo Laboratório de Caracterização de Águas – LABÁGUAS da PUC/RJ. Para os cátions foi feita a Cromatografia de Íons com detecção condutimétrica no equipamento Dionex, modelo DX-120, com supressora eletrolítica CSRS-300, 4 mm, coluna analítica IonPac CS12A e coluna de guarda IonPac CG12A, ambas 4 mm. O eluente usado foi o ácido sulfúrico 10 mmolL-1. Para os ânions foi feita a Cromatografia de Íons com detecção condutimétrica no equipamento Dionex, modelo ICS-2000, com supressora eletrolítica ASRS-300, 4 mm, coluna analítica IonPac AS19 e coluna de guarda IonPac AG19, ambas de 4 mm. O eluente usado foi o KOH com gradiente de eluição variando de 10 a 52 mmolL-1.

4. Resultados

Tabela 1 Breve caracterização dos poços e razão rCl-/rBr-

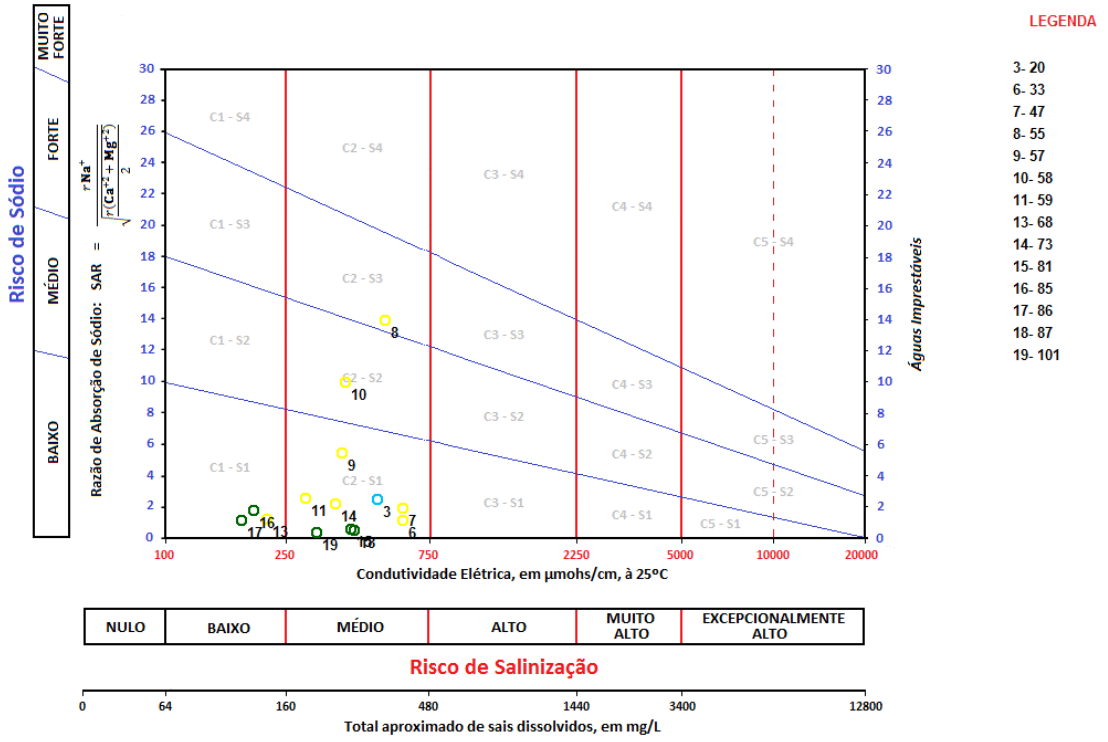
Área	Unidade Geológica / Aquífero	Poço	pH	C.E (µS/cm)	TDS (mg/L)	rCl/Br (meq/l)
Picos	Cabeças, Grupo Canindé	57	8,27	383,00	252,839	414,52
Picos	Cabeças, Grupo Canindé	59	8,20	289,00	193,337	382,30
Picos	Cabeças, Grupo Canindé	66	6,68	83,40	63,192	351,99
Picos	Cabeças, Grupo Canindé	68	8,15	217,00	147,761	273,41
Gurgueia	Depósitos aluvionares	20	7,49	498,00	267,398	415,37
Teresina	Pedra - de - Fogo, Grupo Balsas	86	7,15	179,10	123,770	742,16
Teresina	Pedra - de - Fogo, Grupo Balsas	101	8,19	314,00	209,162	629,20
Gurgueia	Piauí, Grupo Balsas	3	5,38	80,00	51,355	388,98
Gurgueia	Piauí, Grupo Balsas	13	4,32	22,00	21,161	142,85
Teresina	Piauí, Grupo Balsas	81	8,34	409,00	269,297	186,44
Teresina	Piauí, Grupo Balsas	85	7,32	196,30	134,658	854,71
Teresina	Piauí, Grupo Balsas	87	8,34	420,00	276,260	528,03
Picos	Pimenteiras, Grupo Canindé	33	7,55	606,00	393,998	591,35
Picos	Pimenteiras, Grupo Canindé	47	8,74	605,00	393,365	328,76
Picos	Pimenteiras, Grupo Canindé	55	8,47	529,00	345,257	1636,20
Picos	Pimenteiras, Grupo Canindé	58	8,43	392,00	258,536	455,65
Gurgueia	Poti, Grupo Canindé	25	4,01	38,00	30,340	306,76
Gurgueia	Poti, Grupo Canindé	26	5,19	42,00	33,505	230,56
Picos	Serra Grande	73	7,99	364,00	240,812	408,09

Tabela 2 Resumo estatístico do resultado da análise em laboratório dos Íons, por aquífero.

Valores em meq/L.

	Cabeças, Grupo Canindé											
	Na+	K+	Mg++	Ca++	Cl-	CO3-2	HCO3-	SO4-	F-	Br-	NO3-	PO4-3
Média	1,5432	0,1635	0,3616	0,4380	0,2492	0	2,3924	0,1396	0,0035	0,0007	0,0331	0,0045
Desvio padrão	1,3302	0,0278	0,1412	0,1723	0,1311	0	1,3696	0,1388	0,0014	0,0003	0,0297	0,0073
Mínimo	0,1817	0,1326	0,1819	0,2161	0,0990	0	0,5427	0,0051	0,0027	0,0004	0,0003	0,0008
Máximo	3,2578	0,2001	0,5062	0,5901	0,3968	0	3,8208	0,3059	0,0056	0,0010	0,0704	0,0155
Contagem	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Piauí, Grupo Balsas											
	Na+	K+	Mg++	Ca++	Cl-	CO3-2	HCO3-	SO4-	F-	Br-	NO3-	PO4-3
Média	0,5900	0,1407	0,8414	1,0121	0,3959	0,0300	1,8168	0,0407	0,0063	0,0008	0,0461	0,0044
Desvio padrão	0,4335	0,0863	0,9797	1,1274	0,4382	0,0274	2,1384	0,0614	0,0059	0,0005	0,0677	0,0040
Mínimo	0,0595	0,0191	0,0369	0,0341	0,0406	0	0,0369	0,0044	0,0005	0,0003	0,0004	0,0003
Máximo	1,0206	0,2515	1,9288	2,2752	1,1475	0,0500	4,1807	0,1491	0,0130	0,0014	0,1631	0,0103
Contagem	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Pimenteiras, Grupo Canindé											
	Na+	K+	Mg++	Ca++	Cl-	CO3-2	HCO3-	SO4-	F-	Br-	NO3-	PO4-3
Média	2,8644	0,1173	0,6242	0,6122	0,8271	0,2359	4,5449	0,4760	0,0039	0,0015	0,1069	0,0013
Desvio padrão	2,1163	0,1124	1,0255	0,9134	0,5485	0,2730	1,1917	0,2457	0,0013	0,0010	0,2130	0,0005
Mínimo	0,6411	0,0561	0,0901	0,1269	0,4005	0,0000	3,4096	0,3101	0,0023	0,0004	0,0003	0,0008
Máximo	5,3145	0,2856	2,1622	1,9820	1,6320	0,4943	6,0838	0,8414	0,0053	0,0028	0,4263	0,0019
Contagem	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Figura 1 Risco a Salinização de acordo com United States Salinity Laboratory (USSL)



5. Considerações Finais

A razão rCl/Br no Aquífero Cabeças varia de 273,41 a 414,52 (meq/l), e Cl^- variando entre 3,50 e 14,06 (mg/l), Gomes et al (2013) encontrou no sistema aquífero Macacu (RJ) valores entre 100 e 539 de rCl/Br (meq/l), e Cl^- de no máximo 25,0 (mg/l) classificando-os como influenciados diretamente pela precipitação, a essa classificação acrescentamos que nossos poços se localizam em cotas do terreno mais altas caracterizando-se por uma área de recarga. No Aquífero Piauí a rCl/Br varia entre 142,85 e 528,03 (meq/l), já o Cl^- entre 1,43 e 13,38 (mg/l) e compartilha da mesma classificação anterior, entretanto ressalta-se que o poço 85 possui rCl/Br 854,71 (meq/l) e Cl^-40,68 (mg/l) e demanda por estudos mais aprofundados. Já no Aquífero Pimenteiras a rCl/Br está entre 328,76 e 1636,20 (meq/l) e o Cl^- entre 14,19 e 57,85 (mg/l), neste aquífero o poço 55 apresenta o maior valor de Na 122,18 (mg/l) enquanto que a média de Na para os poços é 33,66 (mg/l), sendo assim também demanda por estudos mais detalhados, contudo podemos classificar os poços deste aquífero como de recarga meteórica, porém já com uma maior influência da litologia local.

6. Referencias

CASTILHOS, Zuleica Carmem; CESAR, Ricardo Gonçalves; SILVA, Ricardo Sierpe Vidal, FLORÊNCIO, Jenesca, ARAUJO, Patrícia Correa. Qualidade das Águas Subterrâneas do Município de Capitão Gervásio de Oliveira (Piauí): avaliação de risco à saúde humana. Geoquímica Brasiliensis. v., n., p. . São Paulo, SP. Artigo Submetido em janeiro de 2014, aceito para publicação em abril de 2014.

CASTILHOS, Zuleica Carmem. SILVA, Ricardo Sierpe Vidal. SOUZA, Marcelo André de. LEITE, Jéssica. LUZ, Adão Benvindo da. O Uso da Tecnologia da Informação Geográfica na Seleção de Áreas para Avaliação da Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado do Piauí. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS., 16., 2010, São Luís. Anais... São Luís: ABAS, 2010. Disponível em: http://www.abas.org/xvicongresso/

DREVER, James I. Sea Water: Cycles of the Major Elements. Ed. Dowden, Hutchinson & Ross. Nova Iorque. 1977.

FAUST, S.D., ALY, O.M.. Chemistry of Natural Waters. Butterworths Publishers. Sydney. 1981.

FENZL, Norbert, Introdução a Hidrogeoqímica. Belém, UFPA. 1998.

GOMES, Olga Venimar de Oliveira. Hidrogeoqímica dos Aquíferos da Bacia Sedimentar do Macacu – Itaboraí, RJ. Niterói, 2012. 151 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Departamento de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2012.

GOMES, Olga Venimar de Oliveira; AIRES, José Ribeiro; MARQUES, Eduardo Duarte; SILVA-FILHO, Emmanoel Vieira. Análise da salinidade dos aquíferos na bacia do Macacu, Itaboraí, RJ. Águas Subterrâneas. v.27, n.2, p.1-15. Rio de Janeiro, RJ. 2013.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM. Projeto Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea: Piauí. Brasília, Ministério das Minas e Energia, 2004. 345 p.

SILVA-FILHO, Emmanoel Vieira. et. al. in: Groundwater chemical characterization of a Rio de Janeiro coastal aquifer, SE Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 27, p. 100-108, 2009.

ZIMBRES, Eurico, Dicionário Livre de Geociências. Disponível em: http://www.dicionario.pro.br. 2009.

CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES EM SEDIMENTOS DA LAGUNA HIPERSALINA DE ARARUAMA – RIO DE JANEIRO

Teresa Cristina GUIMARÃES[(1)], Kaylanne MONTENEGRO[(2)], Aline MANSUR[(3)], Ricardo KEIM[(4)], Júlio Cesar WASSERMAN[(5)]

[(1)]Instituto de Geociências; Universidade Federal Fluminense; Rio de Janeiro, RJ; tecrismello@yahoo.com.br;
[(2)]Instituto de Geociências; Universidade Federal Fluminense; Rio de Janeiro, RJ; kay.montenegro@gmail.com;
[(3)]Instituto de Geociências; Universidade Federal Fluminense; Rio de Janeiro, RJ; aline.geoq@gmail.com;
[(4)]Instituto de Geociências; Universidade Federal Fluminense; Rio de Janeiro, RJ; ricardo-keim@hotmail.com;
[(5)]Instituto de Geociências; Universidade Federal Fluminense; Rio de Janeiro, RJ; julio.wasserman@gmail.com.

Resumo – A poluição orgânica em lagunas costeiras provoca sérios efeitos na estrutura do ecossistema, gerando desequilíbrios que podem causar florações de algas e mortandades de organismos. Uma solução comumente proposta é a abertura das lagunas para o mar, incrementando a taxa de troca de água e diluindo a contaminação. Embora esta solução pareça simples, não considera os processos de estocagem de nutrientes no sedimento, o qual, em contato com águas de baixa concentração pode provocar uma intensa remineralização (difusão) dada pelo aumento do gradiente. O presente estudo avaliou a distribuição da concentração de amônio, fosfato e nitrito na água intersticial e de fósforo total nos sedimentos a fim de estimar os potenciais de difusão de fósforo e nitrogênio para a coluna d'água. O conhecimento da concentração e da distribuição desses nutrientes na laguna poderá colaborar com estudos sobre a interação entre o sedimento e a coluna d´água e auxiliar no entendimento dos mecanismos que controlam as taxas de remineralização dos nutrientes e as trocas químicas nesta interface em caso de abertura de conexão com o mar.

Palavras-chave: Laguna de Araruama, Interface água-sedimento, Nutrientes, Geoquímica.

1. Introdução

A riqueza biológica da Região dos Lagos determina um grande potencial de exploração econômica da região, principalmente através do turismo. Trata-se de atividade que necessita obrigatoriamente estar em equilíbrio com o ecossistema de modo a não causar nenhum tipo de dano ambiental, que em contrapartida pode diminuir o valor da atividade (LOPES, 2000).

Uma das soluções propostas para minimizar a degradação ambiental da laguna de Araruama (Figura 1) é a abertura de canais ligando o sistema com o mar (e.g. GAVA, 2008). Em alguns estudos e na percepção da população em geral a solução é muito simples, basta abrir conexões com o mar, aumentando a taxa de renovação de água e automaticamente terá uma melhora qualidade do ambiente. Não obstante, uma análise mais aprofundada do

problema mostra que existem algumas restrições teóricas a estes mecanismos. Um dos mecanismos que podem provocar resultados inesperados aos procedimentos de abertura de barras é o aumento da taxa de difusão de nutrientes do sedimento para a coluna d'água. Este mecanismo foi estudado por alguns autores (ZOUMIS et al., 2001; LOPEZ, 2003) que observam um incremento na difusão devido às elevadas concentrações de nutrientes no sedimento e que, em contato com águas menos concentradas, geram um forte gradiente. Evidentemente, este gradiente vai se atenuando com o tempo, à medida que os nutrientes do sedimento são eliminados para a coluna d'água e esta vai se depurando pela maior taxa de renovação.

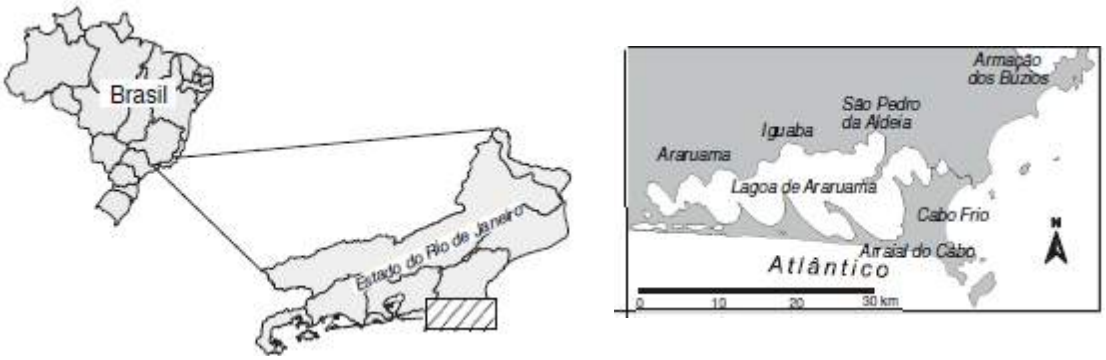


Figura 1. Localização da área de estudos e posição dos municípios do entorno.

2. Material e Métodos

Foram coletadas 36 amostras de sedimento superficial, com auxílio de busca-fundo do tipo Van-veen, nos pontos demarcados da Lagoa de Araruama (Figura 2). Logo após a coleta foram realizadas medidas *in situ do*s parâmetros físico-químicos do sedimento com auxílio do medidor portátil de pH e potencial de oxi-redução (Eh), bem como do aparelho CTD para mensurar a salinidade.

No laboratório, uma alíquota das amostras foi centrifugada para a separação da água intersticial, na qual foram analisadas as concentrações dos nutrientes dissolvidos: Amônio (NH_4^+), Nitrito (NO_2^-) e Fosfato (PO_4^3). Foi feita a leitura das absorbâncias no espectrofotômetro e obteve-se a concentração, em µg/L, das amostras. Para análise da concentração total de Fósforo (P) no sedimento, foi feita a oxidação das amostras e utilizada uma panela de pressão comum para a redução das amostras. Em seguida, foi feita a leitura das absorbâncias no espectrofotômetro e obteve-se a concentração, em µg/L, das amostras. As análises foram realizadas de acordo com Grasshoff (1983) no laboratório de análise de águas do Instituto de Geociências da UFF.

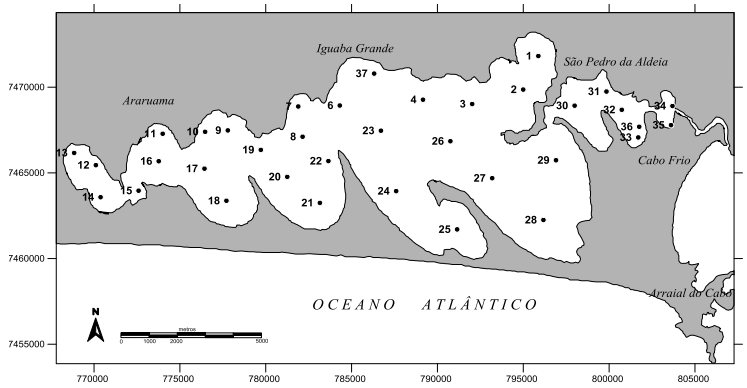


Figura 2. Estações de coleta das amostras na Laguna de Araruama.

3. Resultados e Discussão

Em geral, os resultados de temperatura/profundidade mostram uma variação de temperatura da superfície (média de 25°C) para o fundo (média de 22°C). Os dados de salinidade/profundidade mostram que a salinidade é constante, em torno de 51. A temperatura é relativamente homogênea ao longo de toda a laguna, variando entre 22 e 25°C. O valor do pH, ao longo da laguna, se apresentou relativamente básico (pH 8) e em algumas estações, próximo à neutralidade (pH 7). Os valores do potencial de oxi-redução (Eh) se mantiveram com características redutoras na maior parte da laguna, sendo observados apenas três pontos com valores positivos nas estações.

Os valores mais elevados de amônio (NH_4^+) foram obtidos nas regiões próximas ao município de Iguaba Grande, na entrada do canal de Itajuru e na área que recebe os efluentes de estação de tratamento de esgotos de Cabo Frio. O amônio (NH_4^+) é a forma reduzida dissolvida do nitrogênio inorgânico. Esta forma aparece em maiores concentrações nos ambientes redutores, em detrimento das formas nitrato e nitrito. Em ambientes costeiros (estuários e lagoas), onde a baixa energia provoca potenciais redox muito negativos, como é o caso da laguna de Araruama, todo nitrogênio inorgânico pode estar na forma de amônio.

Na maior parte da laguna observa-se baixa concentração de nitrito. É importante sublinhar que as concentrações de nitrito são muito baixas em relação às concentrações de amônio. O nitrito é uma forma pouco estável do nitrogênio, que aparece durante processos de mudança de potencial redox. Os valores mais elevados encontrados na Lagoa de Araruama podem indicar uma instabilidade do ambiente.

Ambos, fosfato e fósforo total, apresentaram-se com valores baixos ao longo de toda a laguna, com um pico nas regiões mais próximas ao canal de Itajuru. Em geral, o principal reservatório de fósforo é o sedimento e se a sua fonte não é o rio, então, este elemento

pode estar vindo do próprio sistema, pelo aumento do potencial redox do fundo, resultante do aumento da hidrodinâmica, devido à proximidade do canal de Itajuru.

4. Conclusões

A Lagoa está em um grau elevado de poluição em pontos específicos, devido ao aporte de nutrientes oriundos dos efluentes dos rios e do lançamento de esgoto na mesma. Com a desobstrução do canal de Itajuru, esperava-se que a entrada da água do mar, pobre em fósforo, promovesse a diluição das águas da laguna, diminuindo a concentração de fósforo no local, porém essa concentração permanece alta. Observa-se, também, uma elevada concentração de nitrogênio inorgânico total, principalmente através do amônio. Embora as concentrações de nitrito sejam menores, o amônio, como demonstrado nesse trabalho, é a forma dominante de nitrogênio inorgânico dissolvido, indicando significativo aporte de esgotos domésticos na laguna.

A Laguna de Araruama necessita de uma intervenção urgente, devido ao seu contínuo avanço de degradação ambiental. As ações por parte da consciência da população e da mobilidade do governo estadual podem ser ainda mais decisivas em relação a soluções projetadas em pesquisas científicas. Ambas, porém, necessitam de planejamento, execução de tarefas e controle da gestão ambiental.

5. Referências Bibliográficas

GAVA, G. L. Modelagem hidrodinâmica da Laguna de Araruama com vistas à previsão de impactos da abertura de um canal de ligação com o mar. PENO - COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 165 p. 2008.

LOPES, E. J. População e meio ambiente nas paisagens da urbanização turística do Nordeste: o caso de Natal. In: H. Torres e H. Costa (Ed.). **População e Meio Ambiente**. Debates e Desafios. São Paulo: Editora SENAC, 2000.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING, K. **Methods of Sea Water Analysis**. Vol. Verlag-Chemie, 419 p.1983.

LOPEZ, P. Effect of changes in water salinity on ammonium, calcium, dissolved inorganic carbon and influence on water/sediment dynamics. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v.56, n.5-6, Apr, p.943-956. 2003.

ZOUMIS, T.; SCHMIDT, A.; GRIGOROVA, L.; CALMANO, W. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. **Science of the Total Environment**, v.266, n.1-3, Feb 5, p.195-202. 2001.

HIDROQUÍMICA E ÍNDICES DE SATURAÇÃO DO AQUÍFERO CÁRSTICO SALITRE, IRECÊ-BAHIA

Tereza Cristina Bittencourt VILLANUEVA[1], Luiz Rogério BASTOS LEAL[2], Maria do Rosário ZUCCHI[3], Antônio Expedito Gomes de AZEVEDO[4], Pablo Ramosandrade VILLANUEVA[5]

Serviço Geológico do Brasil[1], Universidade Federal da Bahia[2,3,4], Ministério do Meio Ambiente[5]

Resumo: A pesquisa foi desenvolvida em uma área que compreende parte dos municípios de Irecê e Lapão, localizados na porção central do estado da Bahia, inserida na bacia hidrogeológica de Irecê, perfazendo uma área total de aproximadamente 250km². As análises químicas efetuadas no aquífero cárstico Salitre permitiram detectar um percentual de amostras acima dos valores máximos permitidos de acordo com as legislações aplicáveis, para os seguintes elementos: cálcio 100,00%, dureza total 75,06%, magnésio 69,00%, sólidos totais dissolvidos 22,24%, sulfato 5,56%, fluoreto 5,56%, nitrato 83,4%, nitrito 2,78%, cloreto 16,68%, arsênio 8,33%. O predomínio de índices de saturação positivos, obtidos na primeira campanha [IScalcita 86%, ISdolomita 75% e ISaragonita 72%] e na segunda campanha [IScalcita 97%, ISdolomita 75% e ISaragonita 72%], indica condições de supersaturação, com tendência à precipitação de carbonatos, correspondendo à águas incrustantes. As demais amostras que apresentam índices de saturação negativos, bem como as amostras em que foram determinados índice de saturação de gipsita, indicam solução subsaturada, com elevada capacidade de dissolução de calcita, não permitindo a deposição desse mineral neste período, naturalmente em função da frequência de águas insaturadas em circulação, denotando a presença de águas corrosivas.

Palavras-chave: Hidroquímica, índices de saturação, aquifero cárstico.

Abstract: The research was conducted in an area comprising the municipalities of Irecê and Lapão, located in the central portion of the state of Bahia, part of the hydrogeological Irecê basin, covering an area of approximately 250km². The chemical analyzes made in karst aquifer Salitre have unearthed a percentage of samples above the permissible maximum values according to applicable laws, for the following elements: calcium 100.00%, total hardness 75.06%, magnesium 69.00%, total dissolved solids 22.24%, sulfate 5.56%, fluoride 5.56%, nitrate 83.4%, nitrite 2.78%, chloride 16.68%, arsenic 8.33%. The predominance of positive saturation index, obtained in the first campaign [IScalcita 86%, ISdolomita 75% and ISaragonita 72%] and in the second campaign [IScalcita 97%, ISdolomita 75% and ISaragonita 72%], indicates conditions of supersaturation, with trend the precipitation of carbonates corresponding to fouling waters. The remaining samples showing negative saturation index, as well as the samples which were determined gypsum saturation index, indicate undersaturated solution with high dissolving capacity calcite, not allowing the deposition of the mineral

will be shown, naturally depending on the frequency unsaturated water in circulation, indicating the presence of corrosive waters.
Keywords: Hydrochemical, saturation index, karst aquifer

1. Introdução

O diagnóstico hidroquímico das águas subterrâneas é importante, de acordo com Foster & Hirata (1991); Hirata & Rebouças (1999); Andreo et al. (2002); Hirata & Fernandes (2006); e VRBA (2006), uma vez que busca a compreensão sobre a qualidade das águas, considerando-se a coleta de novos dados para melhorar a sua modelagem conceitual e numérica, a avaliação de risco de contaminação e a aferição da efetividade das medidas de proteção da qualidade das águas subterrâneas.

As regiões cársticas, como a exemplo, da micro-região de Irecê, normalmente são áreas de grande interesse econômico e hidrogeológico porque, na maioria das vezes, apesar de apresentarem uma baixa densidade de drenagem superficial, possuem valiosas reservas de água no subsolo (Bastos Leal & Silva, 2004). Os solos férteis e a topografia pouco acidentada dessa região favorecem as atividades agrícolas, sendo esta a principal atividade econômica, na qual são utilizadas intensamente as águas subterrâneas para a irrigação, devido à pequena disponibilidade de água superficial.

A escolha do tema na área em questão deve-se ao fato de ser um ambiente em que o aquífero apresenta um elevado potencial de vulnerabilidade intrínseca, por ser constituído por rochas carbonáticas, com estruturas cársticas e elevado grau de fraturamentos, onde são desenvolvidas atividades antrópicas potencialmente contaminantes como agricultura irrigada com o uso de agrotóxicos, mineração, disposição de resíduos sólidos em locais inadequados e problemas relacionados com a ausência de saneamento básico nas zonas urbanas das cidades de Irecê e Lapão.

O trabalho objetiva caracterizar a qualidade das águas subterrâneas da área, através da análise de dados hidroquímicos e índices de saturação.

2. Geologia

A área é formada por espessas sequências de rochas da Formação Salitre constituídas por calcarenitos, calcilutitos, calcissiltitos e dolomitos intercalados, por vezes, com sequências terrígenas subordinadas constituídas por silexitos, arenitos, siltitos, laminitos e margas (Pedreira et al., 1987). Essa formação compõe um aquífero livre e heterogêneo, do tipo cárstico-fissural, em função da atuação de processos de dissolução por carbonato de cálcio, aliado à presença de um sistema de fraturas bastante significativo.

3. Materiais e Métodos

Para investigar as características hidroquímicas, a qualidade e a possível existência de contaminação nas águas subterrâneas na área foi definida uma malha de amostragem de 36 poços tubulares, nos quais foram realizadas coletas de água subterrânea para análise química de 40 parâmetros orientativos para o consumo humano. De acordo com as recomendações especificadas pelo Laboratório de Águas Minerais da CPRM – LAMIN, baseadas em SMEWW (Clesceri et al.,1998).

Os cálculos hidroquímicos foram executados com o *software* PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). As análises dos cálculos de concentração molar, atividade iônica e coeficiente de atividade das espécies químicas analisadas nas águas subterrâneas da área, permitiu a obtenção dos valores dos índices de saturação de calcita, dolomita, aragonita e gipsita.

4. Resultados

O percentual de análises acima dos valores máximos permitidos de acordo com as legislações aplicáveis, para os seguintes elementos: cálcio (100,00%), dureza total 75,06%), magnésio (69,00%), sólidos totais dissolvidos (22,24%), sulfato (5,56%) e fluoreto (5,56%), retratam as condições naturais do aquífero cárstico Salitre com ocorrência em toda a área. Além de nitrato (83,4%) e nitrito (2,78%) que podem ter origem natural, oriundos do excesso de matéria orgânica no ambiente ou antropogênica, devido à contaminação ocasionada por saneamento básico inadequado ou ainda, em função do uso intensivo de fertilizantes nitrogenados. A detecção de cloreto (16,68%) pode ser associada à deficiência na circulação hídrica subterrânea ou a focos esparsos de contaminação. A ocorrência do arsênio (8,33%), presente de forma pontual nas águas subterrâneas, pode estar relacionada à utilização inadequada de defensivos agrícolas nas culturas da área.

O predomínio de índices de saturação (IS) positivos, obtidos na campanha de 2009 [IScalcita: 86%, ISdolomita: 75% e ISaragonita: 72%] e na campanha de 2010 [IScalcita: 97%, ISdolomita: 75% e ISaragonita: 72%], indica condições de supersaturação, com tendência à precipitação de carbonatos, correspondendo à águas incrustantes. As demais amostras que apresentam índices de saturação negativos, bem como as amostras em que foram determinados índice de saturação de gipsita, indicam solução subsaturada, com elevada capacidade de dissolução de calcita, não permitindo a deposição desse mineral neste período, naturalmente em função da frequência de águas insaturadas em circulação, denotando a presença de águas corrosivas. Isso pode ocorrer em função do pequeno tempo de circulação das águas no aquífero Salitre, uma vez que as águas de precipitação que

recarregam esse aquífero fluem rapidamente através de condutos existentes na estrutura do carste, formados pela solubilidade das rochas carbonáticas da Formação Salitre.

Os resultados obtidos pelo trabalho em questão poderão ser utilizados para fins de planejamento urbano e gestão territorial e hídrica dos municípios envolvidos.

5. Referências

ANDREO B., VÍAS, J. M., PERLES, M. J., CARRASCO, F., VADILLO, I., JIMENÉZ, P. Ensayo metodológico para la protección de águas subterrâneas em acuíferos carbonatados. Aplicación al sistema de Torremolinos. Jornadas sob presente y futuro Del água subterrânea em España y La Directiva Marco Europea. Zaragoza (Spain). IAH-Spanish Chapter. 2002, 147-153.

BASTOS LEAL, L. R., SILVA, H. P. da. (Coord.) Modelização da dinâmica hidrológica e instrumentos para a gestão do sistema aquífero-rio das bacias hidrográficas dos rios Verde e Jacaré – região semi-árida do estado da Bahia. Relatório técnico final do convênio de cooperação técnico-científica celebrado entre a Superintendência de Recursos Hídricos do Estado da Bahia e a Universidade Federal do Estado da Bahia. 2004, 435p.

CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., EATON, A. D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington. 1998, 1325 p. ISBN 0875532357.

FOSTER, S. S. D., HIRATA, R. C. A. Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas: una metodología basada en datos existentes. CEPIS. 1991, 81p.

HIRATA, R. C. A., FERNANDES, A. Monitoramento das águas subterrâneas: um grande desafio para países emergentes. Anais: I Simpósio Latino-Americano de Monitoramento das Águas Subterrâneas. Belo Horizonte, 2006.

HIRATA, R. C. A., REBOUÇAS, A. La protección de los recursos hídricos subterrâneos: uma visión integrada, basada em perímetros de protección de pozos y vulnerabilidad de acuíferos. Boletín Geológico y Minero. 110-4. 1999, p.423-436.

PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J. User's guide to PHREEQC (Version 2.0): a computer program for especiation, batch-reaction, one-domensional transport and inverse geochemical calculations. US Geol. Survey, Water Resourch Investig. Rep. 99-4259. 1999.

PEDREIRA, A. J., ROCHA, A. J. D., COSTA, I. V. G. da, MORAIS FILHO, J. C. Projeto Bacia de Irecê-II: relatório final. Salvador, CPRM, 1987.

VRBA J. The role of groundwater monitoring in the management of groundwater resources. I Simpósio Latino-Americano de Monitoramento de Águas Subterrâneas. Belo Horizonte-MG. 2006, 16p.

HIDROQUÍMICA E TRANSPORTE DE ELEMENTOS PARTICULADOS E DISSOLVIDOS NO BAIXO PARAÍBA DO SUL

Thaisy Castro LEITE[1], Carlos Eduardo Veiga de CARVALHO[1], Marcos Sarmet Moreira de BARROS[1], Marina Satika SUZUKI[1]

[1]Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Campos dos Goytacazes, RJ. [1]thaisy.leite@gmail.com, [1]carvalho.cev@gmail.com[1], salomaouenf@gmail.com, [1]marina@uenf.br

Resumo

O objetivo do estudo foi verificar e relacionar as condições físico-químicas do rio Paraíba do Sul (RPS), em sua porção Baixa, a montante e a jusante dos pontos onde ocorre o aporte dos afluentes rio Dois Rios e rio Pomba, com amostragens bimensais (março/2013 – novembro/2014). Tanto os afluentes quanto o próprio RPS apresentam baixa condutividade elétrica (variando de 36,9 uS.cm^{-1} no rio Pomba, em março de 2014, a 88,0 uS.cm^{-1} em São Fidélis, em outubro de 2013); valores neutros de pH (~7,3) e alcalinidade também pouco variáveis (média: 0,27 meq.L^{-1} em julho/2014 - 0,34 meq.L^{-1} em maio/2014); e águas bem oxigenadas (sempre maiores que 6,5 mg.L^{-1}, chegando à 9,9 mg.L^{-1}. O material particulado em suspensão apresentou variação relacionada ao ciclo hidrológico, com valores médios maiores no mês de novembro de 2013 (média de 23,5 mg.L-1) devido à maior taxa pluvial, e os menores em maio de 2014 (média de 3,1 mg.L-1). Da mesma forma, os maiores valores de silicato reativo estiveram associados à maior pluviosidade (média de 170,22 mg.L^{-1} em maio de 2013) e os menores ao período seco (média de 52,68 mg.L^{-1} em novembro de 2014). Por outro lado, as formas de fósforo e carbono orgânico dissolvido apresentaram maiores valores entre os meses de novembro e janeiro, devido à entrada de matéria orgânica do solo para o rio com o início do período chuvoso. A variação de $NH4^{+}$ não mostrou qualquer relação aos períodos hidrológicos, variando de 0,50 mg.L^{-1} em novembro de 2014 a 12,26 mg.L^{-1} em março de 2013.

Palavras-chave: Hidroquímica, nutrientes, material particulado em suspensão.

Abstract

The aim of the study was to verify and relate the physicochemical conditions of the Paraiba do Sul River in its Lower portion upstream and downstream of the point where there is the contribution of the tributaries Dois Rios River and Pomba river, with bimonthly sampling (March / 2013 - November / 2014). The electrical conductivity varied from 36.9 uS.cm-1 in the Pomba river (March 2014) to 88.0 uS.cm-1 in São Fidélis (October 2013). The pH averaged was 7.34. The alkalinity showed little variation (averaged: 0.27 mEq.L-1 in July/2014 to 0.34 mEq.L-1 in May/2014). The largest MPS values were found in November 2013 (averaged 23.5 mg.L-1), due to higher rainfall rate, and the lowest in May 2014 (averaged 3.1 mg L-1). Dissolved oxygen ranged between 6.5 mg L-1 (São Fidélis) in May 2013 and 9.9 mg L-1 (Itaocara) in November 2013, with little variation between points. The variation of NH4 + was 0.50 mg.L-1 in November 2014 (Dois Rios river) to 12.26 mg.L-1 in March 2013 (Cambuci). Silica values were higher in May 2013 (average of 170.22 mg.L-1) and the lowest in November 2014 (average of 52.68 mg.L-1). The forms of phosphorus and dissolved organic carbon showed higher values between the months of November and January, due to the entry of soil organic matter to the river with the onset of the rainy season.

Keywords: hydrochemical, nutrients, suspended particulate matter.

1. Introdução

Os rios são caracterizados por sua forma linear e fluxo unidirecional de suas águas em direção ao oceano. Estão intimamente conectados com sua bacia hidrográfica adjacente, a qual fornece um aporte de material alóctone para a calha fluvial. Realizam o transporte de material orgânico e inorgânico que constitui a base da hidroquímica e dos ciclos biogeoquímicos (TUNDISI & TUNDISI, 2008; TOWNSEND *et al*., 2010).

A bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (RPS) abrange os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Sua importância econômica está associada ao abastecimento de água da população destes três estados, incluindo a região metropolitana do Rio de Janeiro, que é abastecida pela transposição para a bacia hidrográfica do rio Guandu (AGEVAP, 2014). A alta concentração populacional somada ao desenvolvimento industrial, que são característicos da bacia, contribui para rápida degradação da qualidade das águas fluviais (RUDORFF *et al*., 2011).

2. Metodologia

2.1. Área de Estudo

O baixo Paraíba do Sul apresenta uma área ocupada de cerca de 14.000 km². Esta região abrange 21 municípios das regiões norte e noroeste fluminense ao longo de sua área, sendo o município de Campos dos Goytacazes o mais populoso (IBGE, 2010).

Há uma expressiva demanda hídrica do setor agropecuário para irrigação concentrado nas cidades do baixo Paraíba, notadamente no município de Campos dos Goytacazes, com o cultivo de cana-de-açúcar (CEIVAP, 2005). Segundo Ovalle *et al.* (2013), a agricultura extensiva é a principal atividade na porção inferior da bacia. A pecuária, apesar de representar menos de 1% da atividade econômica total, ocupa mais de 60% das terras da bacia, sendo a principal causa de grande parte dos desmatamentos e erosão dos solos (AGEVAP, 2014).

2.2. Amostragem e Procedimentos analíticos

Coletas bimensais foram realizadas entre março de 2013 e novembro de 2014, ao longo da porção inferior no RPS em 5 (cinco) pontos a montante da cidade de Campos dos Goytacazes. Dois pontos de amostragem foram nos seus dois principais tributários na porção inferior do RPS (rio Pomba e rio Dois Rios) e três outros pontos foram coletados no próprio RPS (Itaocara, Cambuci e São Fidélis), sob pontes.

A coleta de água foi realizada no ponto central de cada ponte, utilizando uma recipiente de polietileno de aproximadamente 10 litros. O mesmo recipiente foi utilizado para coletar amostra para as seguintes medições, com auxílio de equipamentos portáteis: pH, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido.

Em laboratório, as amostras utilizadas para determinação de alcalinidade total utilizando titulador automático (Mettler DL 21); material particulado em suspensão (MPS) por gravimetria e filtração com filtros de fibra de vidro (Whatman GF/F) para posteriores análises de silicato reativo (SiO_2), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), compostos de nitrogênio, fósforo e macronutrientes (Na^+, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}), carbono orgânico dissolvido e clorofila *a*.

3. Resultados

Os valores médios de temperatura da água apresentaram valores crescentes da coleta de novembro a março, com um decréscimo a partir do mês de maio. O valor máximo medido foi de 31,1ºC em Cambuci, no mês de novembro de 2014. Este padrão está relacionado com o aumento da intensidade dos raios solares nos meses de verão.

A condutividade elétrica variou entre 36,9 $uS.cm^{-1}$ em novembro de 2014 (rio Pomba) e 88 $uS.cm^{-1}$ em outubro de 2013 (São Fidélis). Os menores valores foram medidos no período chuvoso (nov/13 a mar/14).

O pH apresentou média de 7,35, classificando as águas do baixo Paraíba do sul como levemente ácidas a neutra. Seu valor mínimo foi de 6,50 em novembro de 2013 (Itaocara) e máximo de 8,19 em novembro de 2014 (Cambuci).

A alcalinidade apresentou pouca variação (média: 0,27 $meq.L^{-1}$ em julho/2014 - 0,34 $meq.L^{-1}$ em maio/2014).

Em todos os pontos, os maiores valores de MPS foram encontrados no mês de novembro de 2013 (média de 23,5 mg.L -1) e os menores em maio de 2014 (média de 3,1 mg.L-1). Apesar do período de coleta ser caracterizado como seco, pela baixa incidência de chuvas, o MPS acompanhou a variação da precipitação pluviométrica, tendo em vista que em novembro há predominância de uma maior taxa pluvial comparado ao mês de maio.

As águas do baixo rio Paraíba do Sul puderam ser caracterizadas como oxigenadas, pois apresentou valor mínimo de 6,5 mg.L-1 de oxigênio dissolvido em novembro de 2014 (Itaocara) e máximo de 9,9 mg.L-1 em novembro de 2013 (Itaocara), com uma média de 7,5 mg.L-1.

A sílica apresentou valor máximo de 253 mg.L-1 em março de 2013 (rio Dois Rios) e valor mínimo de 31,3 mg.L-1 em novembro de 2014 (São Fidélis), com uma média de 126 mg.L-1. Os maiores valores foram encontrados no mês junho de 2013 (média: 164 mg.L-1) e os menores no mês de novembro de 2014 (média: 55,2 mg.L-1).

A concentração de NH4+ variou de 0,50 mg.L-1 em novembro de 2014 (rio Dois Rios) a 12,3 mg.L-1 em março de 2013 (Cambuci), com uma média de 2,89 mg.L-1. As maiores concentrações foram encontradas no mês de março de 2013, sendo reduzida ao longo das demais coletas.

Fósforo total (P-PT), fósforo total dissolvido (P-PTD) e carbono orgânico dissolvido (COD) apresentaram variação semelhante, com maiores concentrações nos meses que correspondem ao período chuvoso, e redução em suas concentrações com o início do período seco. O P-PT variou entre 0,62 mg.L-1 em março de 2014 (rio Pomba) a 2,54 mg.L-1 em novembro de 2013 (Cambuci). O P-PTD apresentou valor mínimo de 0,61 mg.L-1 em julho de 2014 (rio Pomba) e valor máximo de 1,90 mg.L-1 em janeiro de 2014 (Cambuci). Já o COD, variou entre 0,92 mg.L-1 em julho de 2013 (rio Dois Rios) a 6,85 mg.L-1 em julho de 2014 (Cambuci). A relação direta destes nutrientes com a estação de cheia provavelmente está relacionada à entrada de material orgânico proveniente de áreas marginais e ilhas fluviais.

Tabela 1: Número de amostragem (n), valores médios, máximos, mínimos e unidades.

	N	Média	Máximo	Mínimo	Unidade
Alcalinidade	10	0,32	0,5	0,24	$meq.L^{-1}$
Condutividade	10	56,5	88,0	36,9	$\mu S.cm^{-1}$
pH	10	7,3	8,1	6,5	-
Temperatura	10	25,7	31,1	20,2	ºC
OD	10	7,5	9,9	6,5	$mg.L^{-1}$
MPS	10	11,6	59,5	1	$mg.L^{-1}$
COD	10	2,6	6,8	0,9	$mg.L^{-1}$
SiO_2	10	126,1	252,6	31,3	µM
$N\text{-}NH^{4+}$	10	2,8	12,26	0,5	µM
P-PT	10	1,4	2,5	0,5	µM
P-PTD	10	1,0	1,9	0,6	µM

4. Conclusão

É possível observar uma alteração no fluxo dos elementos dissolvidos e particulados relacionados ao regime de chuvas. Entretanto, é necessário avaliar os dados de vazão do rio para melhor compreensão.

5. Referências Bibliográficas

AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2014) **Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul e planos de ação de recursos hídricos das bacias afluentes.** Rio de Janeiro. 367p.

CEIVAP – Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2005) **O CEIVAP e a gestão integrada dos recursos hídricos da bacia do rio Paraíba do Sul: um relato da prática.** Rio de Janeiro. 108p.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010) Disponível em <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330205&search=rio-de-janeiro> Acesso em 10/05/2015.

OVALLE, A. R. C.; SILVA, C.F.; REZENDE, C. E.; GATTS, C. E. N.; SUZUKI, M.S. & FIGUEIREDO, R.O. (2013) **Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil.** Journal of Hydrology 481: 191-203.

RUDORFF, N.M.; KAMPEL, M. & REZENDE, C.E. (2011). **Spectral mapping of the Paraíba do Sul River plume (Brazil) using multitemporal Landsat images.** Journal of applied remote sensing 5: 053550-1 - 053550-19.

TOWNSEND, C. R.; BEGON, M.; HARPER, J. L. (2010) **Fundamentos em Ecologia.** Editora Artmed, Porto Alegre. 576p.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. (2008) **Limnologia.** Editora Oficina de Textos, São Paulo. 632p.

VARIAÇÃO NA VAZÃO E NUTRIENTES FLUVIAL DO RIO PARAÍBA DO SUL PARA O OCEANO EM UM CICLO HIDROLÓGICO

Edson Soares Stellet MARIANO[1/2], Thaisy Castro LEITE[1/3], Jayme Teixeira JUNIOR[1/3], Marina Satika SUZUKI[1]

[1] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Laboratório de Ciências Ambientais (LCA), Campos dos Goytacazes, RJ; [2] Bolsista de Iniciação Científica LCA; [3] Mestrando LCA; [4] Professora LCA

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a variação sazonal da hidroquímica na saída da bacia do rio Paraíba do Sul. As vazões sofreram grandes impactos no que diz respeito a sua quantidade média no ano de 2014, que foi caracterizada por um período prolongado de seca. O histórico do rio, em Campos dos Goytacazes, tem apresentado valores de vazões, no período chuvoso, acima de 1500 m³/s. Entretanto, no ano de 2014 o valor máximo de vazão foi 1109 m³/s, encontrado na segunda quinzena do mês de novembro. Muitos valores apresentaram-se abaixo de 500 m³/s, e o menor valor de 129 m³/s foi encontrado na segunda quinzena de setembro. A físico-química também refletiu a anomalia na precipitação, alterando os valores de MPS, que seguindo a diminuição da vazão, também apresentaram valores muito abaixo da média histórica (~44 mg/L), com valores de médios de 7 mg/L e mínimos de até 1 mg/L. O pH apresentou valor máximo de 8,13 em novembro e mínimo de 6,0 em janeiro. Condutividade elétrica apresentou valores entre 90,5 µS/cm em novembro e 60 µS/cm em fevereiro. Oxigênio dissolvido apresentou-se ligeiramente subsaturado ao longo do ano e com relativamente baixa capacidade tampão (alcalinidade entre 0,41 mEq/L e 0,21 mEq/L). Os nutrientes dissolvidos seguiram o mesmo padrão de vazão e MPS, apresentando valores reduzidos em relação à média histórica (ex: N-amoniacal de 6,4 µM no mês de maio e com valores mínimos de até 0,2 e Carbono Orgânico Dissolvido com mínimo de 1,7mg/l em agosto).

Palavras-chave: vazão, físico-químicos, MPS.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the seasonal variation of hydrochemical just off the Paraíba do Sul River basin. The flow suffered major impacts with regard to their average amount in 2014, which was characterized by a prolonged period of drought. The history of the river, in Campos dos Goytacazes, has presented flow values during the rainy season, above 1500 m³/s. However, in 2014 the maximum flow value was 1109 m³/s, found in the second fortnight of november. Many values are presented below 500 m³/s, and the lowest value of 129 m³/s was found in mid-september. The physicochemical also reflected the anomaly in precipitation by changing the MPS values, that following the decrease in flow also showed values well below the historical average (~ 44 mg/L), with average values of 7 mg/L and minimum up to 1 mg/L. The pH presented maximum value of 8.13 in november and minimum of 6.0 in january. Electrical conductivity varied from 90.5 S/cm in november and 60 S/cm in february. Dissolved oxygen is introduced slightly subsaturated throughout the year and relatively low buffer capacity (alkalinity between 0.41 mEq/L and 0.21 mEq/L). The dissolved nutrients followed the same pattern of flow and MPS, with values reduced compared to the historical average

(eg ammonia-N 6.4 uM in may and minimum values of up to 0.2 and dissolved organic carbon with minimal of 1.7 mg/l in august).
Keywords: flow, physico-chemical, MPS.

1. Introdução

Dentre as águas continentais (água doce), os recursos hídricos que mais se destacam são os rios e lagos; que são de extrema relevância para todas as civilizações. Pois a humanidade, durante a história, procurou se fixar nas proximidades desses mananciais. Um rio parte de sua nascente e corre em direção aos relevos mais baixos até atingir ou desembocar em outro curso maior, como o oceano.

Cada rio faz parte de um sistema complexo de captação de água, denominado bacia de drenagem, que recebe contribuição de vários afluentes (TEIXEIRA *et al*., 2000). Os rios são a principal via pela qual os produtos particulados e dissolvidos, resultado dos processos naturais e antrópicos que ocorrem na superfície dos continentes, alcançam os oceanos. com canais definidos e fluxo permanente ou sazonal para o oceano.

2. Metodologia

2.1. Área de estudo

A bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul está localizada entre as latitudes de 20°26’ e 23°38’ e as longitudes de 41°00’ e 46°30’, ocupando uma área de 57.300 km² (OVALLE *et al*., 2013). Cruza a região sudeste do Brasil, que é considerada uma das mais desenvolvidas do país, abrangendo parte do Estado de São Paulo, na região conhecida como Vale do Paraíba Paulista, parte do Estado de Minas Gerais, denominada Zona da Mata Mineira, e metade do Estado do Rio de Janeiro (CEIVAP, 2001).

Após sua formação, passa por todo o Vale do Paraíba e adentra o estado do Rio de Janeiro, onde deságua no Oceano Atlântico, na praia de Atafona, localizada no município de São João da Barra, no Norte Fluminense, depois de ter percorrido 1.180 km (AMORIM & FERREIRA, 2000). As maiores indústrias da bacia estão concentradas nas regiões do Alto e Médio Paraíba, destacando, principalmente, os setores metalúrgico, químico, alimentício e papel. No baixo Paraíba, que se inicia no município de Itaocara (RJ), há o predomínio da agricultura extensiva, notadamente na Baixada Campista, com o cultivo irrigado de cana-de-açúcar, arroz, feijão e milho (MME-DNAEE, 1995). As suas margens sofrem bastantes impactos com os constantes desmatamentos e proveniente disso, formação de erosão e assoreamento do seu leito por granulométricas partículas do solo que são carreadas pelas chuvas.

2.2. Amostragem e Procedimentos analíticos

Quinzenalmente são coletadas amostras de água na ponte João Barcelos Martins que fica sobre o Rio Paraíba do Sul. Nesta ponte foi feito uma batimetria com marcação de três pontos diferentes para medição de vazão e profundidade com auxílio de um fluxometro digital General Oceanics. As coletas de água foram realizadas no ponto central da ponte (ponto 2) utilizando uma garrafa de vidro âmbar de 5 litros acoplada à uma estrutura de metal com peso no fundo e gargalo com pequeno diâmetro. A amostra foi transferida para uma garrafa de polietileno de 2 litros para posterior análise em laboratório. Um recipiente de polietileno de aproximadamente 10 litros também foi utilizado para coleta de água e medição de pH, condutividade elétrica e temperatura, utilizando equipamentos portáteis, ainda em campo.

Em laboratório, a amostra armazenada na garrafa de polietileno de 2 litros foi utilizada para determinação de alcalinidade total e filtrações. A alcalinidade total foi medida utilizando titulador automático (Mettler DL 21). Utilizando o filtrado, sub-alíquotas foram armazenadas em frascos âmbar de 40 mL, com adição de 0,4 mL de ácido fosfórico (H3PO4), para determinação de carbono orgânico dissolvido. Os filtros de fibra de vidro foram acondicionados em papel-alumínio e congelados para a determinação de clorofila a. A concentração de material particulado em suspensão (MPS) foi determinada por gravimetria, após filtração (200 mL) em filtros de membrana com porosidade 0,45 µm. Outras sub-alíquotas de amostras de águas filtradas e não filtradas foram armazenadas em frascos de polietileno, em freezer, para posteriores determinações químicas (formas inorgânicas e dissolvidos totais de N, P e Si, e totais de N e P).

3. Resultados

Normalmente o período chuvoso se estende de novembro a março. Entretanto, no ano de 2014 as vazões vêm apresentando valores abaixo da média, caracterizando período chuvoso anômalo. O maior valor de vazão no ano de 2014, isolado, foi encontrado no mês de novembro (1109 m^3/s), quando a média histórica medida pelo LCA desde 1994 é de 1272 m^3/s para todo período chuvoso. A menor vazão amostrada neste ano de 2014 foi de 129 m^3/s no mês de setembro, período que caracteriza o auge da seca. Valores abaixo de 500 m^3/s vinham sendo observados ao longo de todo este ano desde a segunda quinzena de fevereiro, perfazendo uma média anual de apenas 402 m^3/s. Este valor representa apenas a metade do valor médio anual observado nos anos anteriores (1994-2013 = 814 m^3/s).

Seguindo o padrão de diminuição nos valores de vazão, o material particulado em suspensão apresentou valores também muito baixos, com valor médio anual de 7,0 mg/L. Também seguindo a vazão, o maior valor de MPS foi encontrado em novembro (70 mg/L)

enquanto nos demais meses os valores estivem próximos de 2-4 mg/L. Cabe lembrar que o aumento da pluviosidade resulta em incremento nos processos de escoamento superficial e erosão das margens desprotegidas da calha fluvial. Apesar do período hidrológico atípico, a temperatura variou conforme o macroclima, com valores máximos em fevereiro (30,2 °C) e mínimos em agosto (20,7 ºC).

Os valores de pH, condutividade elétrica, alcalinidade total e oxigênio dissolvido não apresentaram variações significativas em relação aos registros históricos: pH variou entre o valor máximo de 8,1 e mínimo de 6,0, caracterizando águas ligeiramente ácidas, com picos positivos em períodos mais produtivos, que resultaram também em valores mais elevados de oxigênio dissolvido. Esta variável caracteriza o RPS com águas ligeiramente sub-saturadas e saturadas no período seco, quando se observa os maiores valores devido à maior incidência de luz e maior produtividade primária. A condutividade elétrica apresentou variações entre 91 e 60 µS/cm.

Os nutrientes analisados até o momento também apresentaram covariação com os dados de vazão: N-amoniacal variou entre 6,4 µM e 0,2 µM, e o carbono orgânico dissolvido entre 4,5 mg/L e1,7 mg/L.

4. Conclusão

A vazão é o principal controlador das variáveis analisadas. Diferentemente dos estudos anteriores no RPS, o período estudado pode ser classificado como atípico, por não caracterizar a estação de verão com intensas taxas pluviométricas, compreendendo um período seco em sua maior parte. 2014 pode ser caracterizado como um período de escassez hídrica na bacia do Rio Paraíba do sul.

5. Referências Bibliográficas

AMORIM, D. D. & FERREIRA, M. E. (2000) **Um estudo sobre a qualidade dá águas do Rio Paraíba do Sul no Vale do Paraíba do Sul no período de 1978 a 1994.** *Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, Belo Horizonte, MG.

CEIVAP (2001) **Bacia do Rio Paraíba do Sul: Livro da Bacia**. Brasília: *Projeto PROAGUA/ MMA/ANA/Banco Mundial/UNESCO*.

DNAEE (1995) **Inventário das estações fluviométricas.** MME-DNAEE, Brasília.

OVALLE, A. R. C.; SILVA, C. F.; REZENDE, C. E.; GATTS, C. E. N.; SUZUKI, M.S. & FIGUEIREDO, R.O. (2013) **Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil.** Journal of Hydrology, 481: 191-203.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.; RICH, T. & TAOLI, F. (2000) **Decifrando a Terra**. Editora Oficina de Textos, São Paulo. 568p.

Diagnóstico geoquímico e ambiental do Rio Casca (MG).

Wellington L. R. GLÓRIA [1], Hubert Mathias Peter M. P. ROESER [2].
1. Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP.
2. Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP.
wlrgloria@gmail.com
hubert-deamb@em.ufop.br

Resumo:

A avaliação da qualidade da água é um fator muito importante para a implantação de uma gestão eficiente dos recursos hídricos disponíveis. No presente caso, os resultados das investigações na bacia Rio Casca, importante contribuinte do Alto Rio Doce, são apresentados. A área de estudo situa-se na parte oriental do estado brasileiro de Minas Gerais. Entre março e dezembro de 2013, amostras de água foram coletadas em 30 pontos: dois na estação chuvosa (verão), e uma na estação seca (inverno). Os parâmetros físico-químicos: pH, oxigênio dissolvido - OD, potencial de oxidação e redução - ORP, sólidos totais dissolvidos - TDS, condutividade, resistividade, temperatura e turbidez foram medidos *in situ*. Os valores de alcalinidade, sulfato e cloreto foram determinados por meio de métodos químicos clássicos (titulação). Os elementos químicos foram determinados por ICP-OES e TXRF. Os resultados analisados registram em maiores concentrações dos elementos químicos no período chuvoso, que mostraram valores constantes de Al, Fe, Mn, Ca, K, Mg, Na, P, S, Si, Ba e Sr, além da presença menos frequente de Cu e Ti, em variações mais significantes nos pontos WGRC10 (10,87 µg/L) e WGRC5 (6,70 µg/L), respectivamente. Estes elementos refletem as condições litológicas (Ortognaisse - Charnockito - Enderbite - Tonalito) na região. Em conformidade com a legislação ambiental, a bacia do rio Casca deve atender os preceitos aplicáveis ao enquadramento Classe 2, de acordo com a Resolução CONAMA 357/05 e 430/11, devendo, portanto, receber medidas de controle, recuperação e conservação da qualidade das águas, para que desta forma atenda as premissas estabelecidas para seus usos.

Palavras-Chave: Rio Casca, recursos hídricos, degradação ambiental, hidroquímica.

Abstract:

The assessment of water quality is a very important factor for the implementation of an efficient management of available water resources. In the present case, the results of investigations in River Casca basin, a source river of the upper River Doce are presented. The study area is situated in the Eastern part of the Brazilian state of Minas Gerais. Between March and December 2013, water samples were taken at 30 points: two in the rainy season (summer), and one in the dry season (winter). The physical-chemical parameters: pH, dissolved oxygen - OD , oxidation and reduction potential - ORP , total dissolved solids - TDS , conductivity, resistivity , temperature and turbidity were measured in situ. The values of alkalinity, sulfate and chloride were determined by classical chemical methods (titration). The chemical elements were determined by ICP- OES. The chemicals analyzed were determined in highest concentration in the rainy season, the constant presence of Al, Fe, Mn, Ca, K, Mg being checked, Na, P, S, Si, Ba and Sr, in addition to less frequent presence of Cu and Ti, more significant changes in WGRC10 (10,87 µg/L) and WGRC5 (6,70 µg/L), respectively points. These elements reflect the lithological conditions (orthogneiss - Charnockite - Enderbite - tonalite) in the region. Cu

and Ti were significant differences in some points. In accordance with environmental legislation, the Bark River basin must meet the provisions applicable to Class 2 frame, according to CONAMA Resolution 430/11 and 357/05 and should therefore receive control measures, recovery and conservation of the quality of waters, so this way meets the assumptions established for their use.

Keywords: River Casca, water resources, environmental sanitation, geochemistry.

1. Introdução

Com base no cenário atual de qualidade e disponibilidade das águas, podemos considerar o Brasil como um país privilegiado. Porém, a distribuição de suas águas não ocorre de forma homogênea, uma vez que 73% dessa água doce disponível em território nacional encontra-se no norte, região menos industrializada e menos povoada. Restando aos demais habitantes e empreendimentos, encontrados nos outros centros, apenas 27% da capacidade hídrica do país (BENEVIDES e BEEKMAN, 1995; SETTI e LIMA, 2001).

O uso adequado dos recursos naturais, principalmente dos hídricos, vem sendo considerado de grande importância, pois a água está presente em toda a biosfera: nos corpos d'água, no ar, no solo, no subsolo e nos seres vivos e desempenha importantíssima função em quase todas as atividades humanas, econômicas, sociais, culturais e até religiosas (FELDMANN, 1992). Sob condições naturais, a qualidade da água é influenciada pelos mecanismos e fluxos dos ciclos hidrogeoquímicos, destacando-se o volume de precipitação, o escoamento superficial das águas (controlado por fatores como a cobertura vegetal), as formas e quantidade de infiltração no solo, além das características ainda mais específicas para cada região hidrográfica em análise como a composição das rochas e dos solos, as influências climáticas ou outros fatores físicos. Sob influência das condições antrópicas, destaca-se a alteração da qualidade das águas por fatores estreitamente relacionados ao uso e ocupação das áreas, ou seja, as atividades desempenhadas em determinadas regiões exercem considerável relação com a degradação das condições naturais locais, além de promoverem a alteração dos mecanismos e fluxos naturais citados.

O Estado de Minas Gerais compreende dez bacias hidrográficas, sendo a bacia hidrográfica do rio Doce a unidade territorial foco dos estudos realizados neste trabalho, que integra a sequência de trabalhos já realizados na própria UFOP como as pesquisas de FUKUZAWA (2008), SILVA (2010), LIMA (2009), GOULART (2008) e LACERDA (2013). Especificamente, verificam-se neste estudo as contribuições do rio Casca, integrante da sub-bacia do rio Piranga – DO1, para as condições de saúde ambiental da bacia do rio Doce.

Este estudo foi realizado no intuito de determinar o diagnóstico geoquímico e ambiental do Rio Casca, sobretudo, com a finalidade de conhecer as interações existentes neste que resultam em contribuições ambientalmente negativas para a qualidade das águas

da bacia do Rio Doce. Desta forma, foram caracterizadas possíveis degradações ambientais e identificados os fatores geradores de tal condição, sempre que possível.

2. Metodologia

Foram executadas três amostragens na bacia do rio Casca (leito do rio e tributários), sendo estas distribuídas da seguinte forma: a primeira no final do período chuvoso, realizada entre os dias 18 e 20 de março de 2013, a segunda no período seco, realizada entre os dias 23 e 25 de agosto de 2013 e a terceira no início do período chuvoso, entre os dias 18 e 20 de setembro de 2013.

2.1. **Amostragens**

As amostras das águas foram realizadas utilizando um coletor de balde simples, realizando-se o lançamento deste no sentido contracorrente, sendo retirada uma primeira porção da água para a realização de ambiente do balde coletor. Imediatamente após a coleta, foram realizadas as análises previstas para execução *in situ* (pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, turbidez, resistividade, POR e STD) e posteriormente, foram realizadas (em laboratório) as análises de Cloreto, Alcalinidade e Sulfato de acordo com a metodologia proposta por Greenberg et al. (1992), no Standard Methods for examination of water and wastewater e determinação dos elementos químicos frequentes por Espectrofotometria de Emissão Atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e por TXRF (medição da fluorescência emitida a partir de átomos irradiados com um feixe de raios – X).

3. Resultados e Discussões

Os resultados obtidos permitiram determinar o comportamento da qualidade destas águas em função do período de sazonalidade.

De modo geral os pontos WGRC03, WGRC04, WGRC10, WGRC11, WGRC20 (tributários) e WGRC14 foram os que apresentaram maior concentração de cloreto, variando as concentrações sazonais em I > II > III. Isso indica a possibilidade da ocorrência de atividades antrópicas na região, sobretudo no ponto WGRC10.

Os tributários WGRC03, WGRC10, WGRC18, WGRC19 e WGRC20 apresentaram maior dureza (concentração de Ca e Mg), principalmente no período I o que pode ser determinante ao se estabelecer o tratamento destas águas em função de seus usos. Foi verificado o excesso de P (limite de 0,1mg/L) nos pontos WGRC08 (II), WGRC10 (I, II, e III), WGRC17 (III) e WGRC22 (II). O ponto WGRC10 apresentou concentração de Cu nos períodos II e III, acima do determinado pela Resolução CONAMA 357/2005. Este fator associado aos demais resultados observados, possivelmente caracteriza a presença de atividades antrópicas na região e sua influência sobre o declínio da qualidade das águas neste ponto. Os elementos Al e Ba quando detectados nas amostras apresentaram sempre

concentrações inferiores às previstas pela Resolução CONAMA 357/2005 e possivelmente a presença destes está associada às condições naturais da região. Apesar de não ser um parâmetro com limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005, o S nas águas pode ser determinante para atribuição da degradação destas em decorrência das atividades antrópicas e isso pode ser verificado no ponto WGRC10.

De acordo com os resultados obtidos pelo TXRF, os pontos WGRC01, WGRC02, WGRC03, WGRC04, WGRC06, WGRC09, WGRC10, WGRC11, WGRC13, WGRC16, WGRC18, WGRC19, WGRC21, WGRC22 e WGRC28 apresentaram pelo pelos um elemento iônico em concentração acima do permitido pela Resolução CONAMA 357/2005.

4. Conclusões

De modo geral, é possível afirmar que a maioria dos parâmetros analisados neste estudo tem íntima relação com as condições naturais da região sejam elas geológicas ou bióticas. Tais condições são diretamente influenciadas pelas modificações ambientais durante as variações sazonais e/ou aquelas variações determinadas pela atividade antrópica na região.

Os resultados demonstram, em alguns pontos, a contaminação das águas analisadas por atividades antropogênicas, promovidos certamente pela destinação inadequada dos efluentes domésticos e utilização indevida das áreas de obrigatória preservação. Deve-se destacar, entretanto, que eles apresentam uma verificação inicial das condições locais, servindo de alerta para a existência de contaminação em alguns pontos, nos quais, inclusive, os resultados excederam as determinações da legislação vigente, no entanto, é conveniente que se realize a proposição de valores de referência, ou seja, valores orientadores baseados nas condições naturais da região, para que desta forma a existência de contaminação seja efetivamente validada.

5. Referências

BENEVIDES, V.F.S., BEEKMAN, G.B. Aspectos de sustentabilidade e vulnerabilidade dos recursos hídricos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRICOS, Recife, PE, Anais. ABRH. 1995. p. 51-55.

CBH-DOCE – Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce (2012). Disponível em: <www.riodoce.cbh.gov.br>. Acesso em: setembro de 2012.

COELHO NETTO, A. L. Hidrologia de Encosta na Interface com a Geomorfologia. In: GUERRA, A.J.T.; CUNHA, S.B. Geomorfologia: uma atualização de bases e conceitos. Rio, 2002. p. 252.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução do CONAMA Nº 357 de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 09 de setembro de 2012.

.GILL R. Chemical fundamentals of geology. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1996. 298p.

GREENBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D. Standard methods for the examination or water and wastewater. 18ed. Ed. American Public Health Association. 1992.

VON SPERLING, M. Introdução a qualidade das águas e do tratamento de esgoto. 3ª ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 2008. p. 452.

Litogeoquímica

Caracterização geoquímica da plataforma carbonática-siliciclástica mista da Bacia Pernambuco: implicações nas condições paleoambientais e no potencial gerador de petróleo

Adriana Baggio GARLIPP[1], Mário LIMA FILHO[1,2]

[1] Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, e-mail: adriana.baggio@ufpe.br

[2] Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, e-mail:mflf@ufpe.br

Resumo

A fim de fornecer subsídios para uma avaliação das condições paleoambientais de deposição, bem como do potencial gerador de petróleo na Bacia Pernambuco, análises geoquímicas multilelementares foram realizadas em testemunhos da Formação Estiva, uma plataforma carbonática-siliciclástica mista do Cretáceo. As amostras apresentaram predomínio de SiO_2, seguido por Al_2O_3 e CaO. A boa correlação entre SiO_2, Al_2O_3 e TiO_2, juntamente com as baixas razões de Al/Si, indicam que esses elementos são provenientes de material detrítico, principalmente de fragmentos líticos, mas pobre em argilominerais. O Fe_2O_3 apresenta concentrações importantes, que ocorrem principalmente na forma de sulfetos, uma indicação de ambiente redutor. Adicionalmente, as elevadas razões de V/Ni e de Sr/Ba indicam que as condições paleoambientais durante a deposição eram subóxicas a anóxicas, com elevada salinidade, as quais favorecem a preservação de matéria orgânica na bacia, e consequentemente são indicadores de que a bacia em questão apresenta potencial petrolífero.

Palavras-Chave: elementos maiores e traços, testemunho, plataforma carbonática-siliciclástica mista, Formação Estiva, Bacia Pernambuco.

Abstract

Multi-element geochemical data were obtained in core samples of a mixed siliciclastic-carbonate platform of Cretaceous age, in order to provide information for an evaluation of the paleoenvironmental conditions, as well as the oil-generating potential in the Pernambuco Basin. Data showed predominance of SiO_2 followed by Al_2O_3 and CaO. The good correlations between SiO_2, Al_2O_3 and TiO_2, as well as the lower Al/Si ratios, indicate that these elements are derived from detrital material (principally lithic fragments but poor in clay minerals). Fe_2O_3 content presents significant concentrations, occurring mostly in the form of sulfides, an indicator of reducing environment. The high V/Ni and Sr/Ba ratios indicate that paleoenvironmental conditions during deposition were suboxic and anoxic with high salinity, favoring the preservation of organic matter in the basin, and indicate that it presents petroliferous potential.

Keywords: major and trace elements, core, carbonate-siliciclastic platform, Estiva Formation, Pernambuco Basin.

1. Introdução

Os sedimentos depositados na Bacia Pernambuco, desde o Aptiano até o Maastrichtiano (de 125 a 65 Ma), apresentam informações importantes a respeito das condições paleoambientais durante a abertura do Oceano Atlântico. Tais informações podem ser resgatadas através das concentrações de elementos maiores e traços contidos nessas rochas. Alguns desses elementos também podem ser bons indicadores da existência de matéria orgânica e de seu estado de preservação.

Deste modo, no presente trabalho são apresentados os resultados de análises geoquímicas multielementares de rochas da plataforma carbonática-siliciclástica mista da Bacia Pernambuco, as quais se depositaram no Cenomaniano-Turoniano (99,6 a 88,6 Ma). Tais resultados contribuirão para melhorar os conhecimentos a respeito do processo de abertura do Oceano Atlântico, procurando fornecer subsídios para se avaliar as possibilidades de geração e acúmulo de petróleo na bacia em questão.

2. Aspectos Geológicos da Bacia Pernambuco

Estratigraficamente, a Bacia Pernambuco é composta por conglomerados, leques aluvionais e arenitos arcoseanos de idade aptiana-albiana (Formação Cabo) intrudidos por rochas vulcânicas da Suíte Ipojuca. Sobreposta a ambas as unidades ocorre uma sequência carbonática composta por calcários maciços com coloração cinza esbranquiçada, contendo níveis fortemente dolomitizados também com colorações cinza, por vezes intercalados com níveis de margas e argilitos, é a denominada Formação Estiva. Acima desta ocorrem sequências siliciclásticas apresentando conglomerados mono a polimíticos com fragmentos de rochas vulcânicas (Formação Algodoais), e arenitos argilosos com intercalações síltico-argilosas a conglomeráticas (Formação Barreiras) - Lima Filho (1998).

A Bacia Pernambuco é caracterizada como sendo do tipo rifte extensional, com evolução geológica semelhante a das bacias da margem leste do Brasil. A Formação Cabo, bem como as rochas vulcânicas da Suíte Ipojuca, fazem parte da sequência rifte (Lima Filho, 1998). De acordo com Nascimento (2003), os eventos ígneos teriam ocorrido a cerca de 102 Ma em um intervalo de tempo da ordem de 2 Ma. Segundo os mesmos autores, a presença de derrames e depósitos piroclásticos sugere que o magmatismo teria ocorrido simultaneamente à sedimentação rifte. Já as formações Estiva e Algodoais seriam representantes da fase drifte (pós-rfte) desta bacia.

3. Metodologia

Através de quatro testemunhos previamente coletados na Bacia Pernambuco, 48 amostras da Formação Estiva foram selecionadas e pulverizadas. Tais amostras foram identificadas como sendo calcários, dolomitos argilitos, siltitos e margas (Ferreira, 2009).

Uma alíquota de 250 g de cada amostra foi submetida a uma fusão com borato de lítio previamente à dissolução ácida, e analisada em espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), tendo sido realizadas no laboratório canadense ALS Global Ltda.. Aqui são apresentados os resultados referentes às concentrações dos elementos maiores (na forma de óxidos) SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, bem como dos elementos traços Ba, Sr, V, e Ni.

4. Resultados

Os resultados das análises geoquímicas das amostras de testemunhos da Formação Estiva mostraram que os óxidos dominantes foram SiO_2, Al_2O_3 e CaO, com os respectivos valores médios de 46,4%, 11,48% e 7,81% (Tabela 1). A sílica predominou nas amostras, já que a Formação Estiva é uma plataforma carbonática mista, e as amostras analisadas foram em sua maioria argilitos, siltitos e margas, o que também poderia explicar as altas concentrações de alumina devido à presença de argilominerais. No entanto, as razões Al/Si se apresentaram muito baixas (de 0,10 a 0,42), indicando que o Si parece não ter os argilominerais como sua fonte principal (Fu et al., 2011). Na realidade, as altas concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 parecem ser provenientes de fragmentos líticos (Ross e Bustin, 2009), o que é indicado pelas altas concentrações de TiO_2, com valor médio de 0,58%, bem como pelas boas correlações de TiO_2 com SiO_2 e Al_2O_3. O Fe_2O_3 também se destaca, com valores médios de 4,04%, e se encontra principalmente na forma de sulfetos, como a pirita, indicando condições redutoras.

Quanto aos elementos traços, V e Ni são importantes indicadores das condições redox de deposição, já que nos ambientes marinhos anóxicos ocorre enriquecimento de V em relação ao Ni, e esses ambientes são favoráveis à preservação de matéria orgânica. Segundo Galarrara et al. (2008), razões V/Ni entre 1,9 e 3 indicam deposição sobre condições subóxicas, e valores superiores a 3 são indicadores de ambientes redutores. Os resultados obtidos para as amostras do presente estudo indicaram razões variando de 1,39 a 4,74, com média de 2,27 (Tabela 1). Com isso interpreta-se que as condições paleoambientais de deposição da Formação Estiva predominantes variaram de subóxicas a anóxicas. Os elementos Sr e Ba também são considerados indicadores ambientais, sendo que valores elevados da razão Sr/Ba são o reflexo de uma alta salinidade durante a deposição. Algumas amostras apresentaram valor elevado, com valor máximo de 2,67, sendo este valor considerado como indicador de alta salinidade.

Esses resultados também foram plotados em diagramas do tipo Harker, com as variações de SiO_2 versus demais óxidos. Observa-se que houve uma correlação positiva do SiO_2 com Al_2O_3, K_2O e TiO_2, indicando que as amostras apresentam baixo grau de maturidade, com maior concentração de material detrítico (ilmenita, rutilo) nas amostras

ricas em sílica. Observou-se também uma correlação negativa de SiO_2 com CaO e MgO. O diagrama CaO versus SiO_2 mostra que algumas amostras de argilitos são ricas em cálcio, e desse modo podem conter esmectitas, que são geralmente formadas por produto de alteração de rochas vulcânicas, como tufos e cinzas.

Tabela 1. Concentrações de elementos maiores e traços da Formação Estiva, com intervalo de variação e valor médio (elementos na forma de óxidos em %, e demais elementos em ppm).

Elemento	*Intervalo de variação*	*Média*
SiO_2	5,63 - 78,8	46,40
Al_2O_3	1,86 - 17,7	11,48
Fe_2O_3	1,04 - 9,5	4,04
CaO	0,09 - 30,4	7,81
MgO	0,31 - 18,9	6,73
Na_2O	0,03 - 1,15	0,30
K_2O	0,78 - 6,87	4,23
TiO_2	0,09 -0,97	0,58

Elemento	*Intervalo de variação*	*Média*
P_2O_5	0,02 -0,42	0,11
Ba	53,2 - >10000	641,98
Sr	41,8 - 179	114,05
V	17 - 185	58,31
Ni	10 - 75	29,15
V/Ni	1,39 - 4,74	2,27
V/(V+Ni)	0,58 - 0,83	0,68
Sr/Ba	0,02 - 2,67	0,63

5. Conclusões

Os resultados apresentados das concentrações de elementos maiores em amostras da Formação Estiva mostram que esta é uma plataforma mista, com grande aporte de material terrígeno para dentro da bacia. Os elementos traços mostraram que o ambiente de deposição variou de subóxico a anóxico, com salinidade elevada pontualmente. Essas condições ambientais são favoráveis à preservação da matéria orgânica, e conseqüentemente é um indício de que esta seja uma bacia petrolífera.

6. Referências Bibliográficas

Ferreira, J.A. 2009. *Variação organofaciológica da sequência cenomaniana-turoniana da Bacia de Pernambuco*. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação de Mestrado. 109 p. + anexos.

Fu, X.; Wang, J.; Zeng, Y.; Cheng, J.; Tano, F. 2011. Origin and mode of occurrence of trace elements in marine oil shale from the Shengli River Area, Northern Tibet, China. *Oil Shale* 28(4):487–506.

Galarraga, F.; Reategui, K.; Martïnez, A.; Martínez, M.; Llamas, J.F.; Márquez, G. 2008. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of non mature medium-crude oils from several Latin American basins. *J. Pet. Sci. Eng.,* 61: 9–14.

Lima Filho, M.F. 1998. *Análise estratigráfica e estrutural da Bacia Pernambuco*. Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 139 p.

Nascimento, M.A.L. 2003. Geologia, geocronologia, geoquímica e petrogênese das rochas ígneas cretácicas da Província Magmática do Cabo e suas relações com as unidades sedimentares da Bacia de Pernambuco (NE do Brasil). Tese de Doutorado, Pós Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 235 p.

Ross, D.J.K., Bustin, R.M. 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for palaeoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin. *Chem. Geol.,* 260:1–19

LITOGEOQUÍMICA DE INTRUSÕES MÁFICA-ULTRAMÁFICAS DA REGIÃO DE LAJES-RN, TERRENO RIO PIRANHAS, DOMÍNIO RIO GRANDE DO NORTE, NE DO BRASIL

Alanielson da C. D. FERREIRA[1], Cesar F. FERREIRA FILHO[1], Elton L. DANTAS[1], Valmir da Silva SOUZA[1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília-DF, Brasil. E-mail: ferreira.acd@gmail.com, elton@unb.br, cesarf@unb.br, vsouza@unb.br

Resumo

Intrusões máfica-ultramáficas da região de Lajes-RN, terreno Rio Piranhas, Domínio Rio Grande do Norte, mostram afinidade toleítica com Mg# entre 67,4 e 80,4%. Teores de MgO variam de 20,20 a 23,39% indicando cristalização de líquidos primitivos, fracionados nas fases ricas em MgO (olivina + piroxênio). Padrões de elementos terras-raras, normalizados pelo condrito, mostram enriquecimento em elementos terras raras (ETR) leves (La/SmN = 1,61 – 6,31) e fracionamento moderado dos ETR pesados (Gd/YbN = 1,83 – 3.02). Exibem depleção dos *high field strength elements* (HFSE), como Nb, Ta, Zr, Hf, Ti e ETRP, em contraste com enriquecimento dos *large ion lithophile element* (LILE); Rb, Sr, Ba, Pb e U e ETRL. Razões (Nb/La)pm = 0,06 ~ 0,26 e (Th / La)pm = 0,5 ~ 1,7 e enriquecimento de ETRL indicam processo de diferenciação magmática a partir de uma fonte mantélica enriquecida. Contaminação por componentes crustais (LILE, Sm/Nd e Sr) também podem ser considerados.

Palavras-chave: Intrusões Máfica-Ultramáficas, Geoquímica, Terreno Rio Piranhas.

Abstract

Mafic-ultramafic intrusions related to Paleoproterozoic rocks in the Rio Piranhas terrane occur in Lajes-RN region, Rio Grande do Norte domain. The rocks show tholeiitic affinity with Mg # between 67.4 and 80.4%. MgO content range from 20.2 to 23.39% indicating crystallization of primitive liquids fractionated during the crystallization of the MgO rich phases (olivine + pyroxene). Chondrite-normalized rare earth elements (REE) profiles show flat to moderately enriched heavy REE (Gd/YbN = 1,83 – 3,02) and enriched light REE (La/SmN = 1,61 – 6,31). These rocks exhibit depletion in high field strength elements (HFSE) as Nb, Ta, Zr, Hf, Ti and HREE, in contrast they have enriched large ion lithophile elements (LILE), as Rb, Sr, Ba, Pb and U and LREE. The (Nb / La) primitive-mantle = 0.06 ~ 0.26 and (Th / La) primitive-mantle = 0.5 ~ 1.7, together with LREE enrichment, indicate magmatic differentiation process from an enriched mantle source. Enrichment in LILE and Sr as well as Sm/Nd ratios suggest crustal components contamination.

Keywords: Mafic-ultramafic intrusions, geochemistry, Rio Piranhas terrane.

1. Introdução

Intrusões máfica-ultramáficas estão associadas a distintos contextos tectônicos, em regimes tanto distensivos quanto compressivos (Naldrett, 2004; Barnes and Lightfoot, 2005). O entendimento da instalação, evolução e fonte dessas rochas é de suma importância para a compreensão geotectônica de uma área ou região, bem como de seu potencial metalogenético (Barnes et al. 2005). Mapeamentos geológicos sistemáticos realizados no terreno Rio Piranhas, porção central do Domínio Rio Grande do Norte (DRGN), entre as cidades de Lajes-RN e Angicos-RN, resultaram na identificação de rochas máfica-ultramáficas com as relações mineralógicas e texturais preservadas. As rochas são distribuídas em quatro corpos lenticulares (100 x 300m) constituídos por wehrlitos (olivina + clinopiroxênios + cromita cúmulus), clinopiroxenitos, hornblenditos e olivina gabro (olivina + plagioclásio cúmulus). As intrusões são concordantes com a foliação (Sn+1) de direção NNE-SWS, com mergulho entre 35 e 55º para W e E, encaixados em migmatitos e ortognaisses.

2. Geologia Regional

Inserido no Domínio Rio Grande do Norte, Província Borborema (Almeida et al., 1981), Nordeste do Brasil, o terreno Rio Piranhas representa o embasamento de alto grau metamórfico do Grupo Seridó (Jardim de Sá, 1994). Representado por uma associação de ortognaisses bandados félsico-máficos, ortognaisses dioríticos a graníticos e migmatitos de idade Paleoproterozoico (Hackspacher et al., 1990; Souza et al., 2007; Hollanda et al., 2011), intrudidas e/ou intercaladas com meta-supracrustais (Jardim de Sá, 1994). Dados litogeoquímicos de rochas máfica-ultramáficas são inéditos para esta porção do DRGN.

3. Material e Métodos

Para a caracterização litogeoquímicas foram selecionadas 10 amostras representativas das intrusões máfico-ultramáficas. As análises foram realizadas pelo laboratório ACME Analytycal Laboratories Ltda (Vancouver – Canadá). Para a manipulação dos dados e construção dos diagramas utilizou-se o *software* PetroGraph.

4. Resultados e Discussão

4.1 Litogeoquímica

Os resultados das análises químicas (Tabela 1 e Figura 1) mostram que as rochas máfica-ultramáficas da região de Lajes-RN são ultrabásicas a básicas (SiO_2 entre 35,5 e 50,2%) com alto Mg# (entre 57,0 e 80,5%), refletindo cumulados com olivina e clinopiroxênio magnesianos abundantes

Os wehrlitos apresentam altos valores Mg# (73-80%) e teores de MgO (20-23%), CaO (7-8%), Ni (412-586ppm) e Cr (882-1333pmm) elevados, devido a concentração de olivina + cromita + clinopiroxênio cúmulus. Os teores de Al_2O_3 (7-9%), e Na_2O (0,4-0,6%) refletem a presença de plagioclásio intercúmulus. Exibem fracionamento dos ETRL, razões $(La/Sm)_N$ = 1,61 a 3,95. Para os ETRP mostram um padrão sub-horizontal, com razões $(Gd/Yb)_N$ entre 2,09 a 2,71. As razões $(La/Yb)_N$ variam de 5,05 a 9,39. Anomalias negativas de európio (Eu*= 0,8-0,9), com exceção da amostra A-23B (Eu*=1,1) devido à presença de plagioclásio intercúmulus. Em diagramas normalizados pelo manto primitivo (Fig. 1B) mostram depleção de Nb, Ta, Zr, Ti, Y, Yb e Lu.

Os clinopiroxenitos mostram valores Mg# (57-68%) e teores de MgO (18-21%). Concentrações de Al_2O_3 em torno de 9%, CaO de 3%, $Na_2O + K_2O$ abaixo de 0,51%. O fracionamento dos ETRL exibem razões $(La/Sm)_N$ = 5,55 e 5,74. Os ETRP mostram um padrão sub-horizontal, menos fracionados, razões $(Gd/Yb)_N$ = 2,23 e 2,71. Altas razões $(La/Yb)_N$ = 17,66 e 19,89. Anomalias positivas de európio (Eu*= 1,12-1,32; presença de plagioclásio) e depleção de Nb, Hf, Zr, Ti, Dy, Y, Yb e Lu.

Os olivina gabros mostram os maiores teores de Al_2O_3 (12-14%) e CaO (6-8%) refletindo a abundância de plagioclásio cúmulus. Mg# em torno de 67% e teores de MgO (17-18%). Maior fracionamento dos ETRL, $(La/Sm)_N$ = 4,67 e 6,31, em relação aos ETRP, $(Gd/Yb)_N$ = 2,21 e 3,02. Porém altas razões $(La/Yb)_N$ = 13,69 - 21,04. Anomalias positivas de európio (Eu*= 1,48-1,94; plagioclásio cúmulus) e negativas de Hf, Zr e ETRP.

Os hornblenditos possuem altos teores de SiO_2 (48-50%) e baixos concentrações de FeOt (8-10%) em relação as demais litologias, porém mantém proporções de Al_2O_3 (6-7%), Mn (0,13-0,16%), CaO (4-11%), Na_2O (0,15-0,7%), MgO (18-238%) e valores Mg# (78-80%) compatíveis com os wehrlitos. Razões $(La/Sm)_N$ = 1,63 e 3,17, $(Gd/Yb)_N$ = 1,83 e 1,87 e $(La/Yb)_N$= 3,94 e 8,84, também compatíveis fontes pouco fracionadas. Exibem fortes anomalias negativas de európio (Eu*= 0,5-0,9), Rb, Ba, Nb, K, Sr, Zr e Ti (Fig. 1B).

4.2 Discussão

A geoquímica das rochas máfica-ultramáficas rochas mostram depleção dos *high field strength elements* (HFSE), como Nb, Ta, Zr, Hf, Ti e ETRP. Em contraste com assimilação dos *large ion lithophile element* (LILE); Rb, Sr, Ba, Pb e U e ETRL. Razões elevadas de $(Th/La)_{pm}$ (0,5 ~ 6,1)

em relação a (Nb/La)pm (0,05 ~ 0,26), associados a padrões dos ETR, anomalias negativas de Nb, Ta e Ti são assinaturas típicas de arco de ilha (Wyman, 1999). Porém processos atribuídos à contaminação crustal podem estar presentes (Ge et al., 2001). O enriquecimento de ETRL, observado em todas as amostras, sugere processo de diferenciação magmática a partir de uma fonte mantélica.

Tabela 1: Teores dos elementos maiores, traços e terras-raras das intrusões máfica-ultramáficas da região de Lajes-RN.

Rocha	Wehrlito				Clinopiroxenito		Olivina gabro		Hornblendito	
Amostra	A-01A	A-23A	A-23B	A-24A	A-44A	A-44B	A-38B	A-38C	A-25	A-26
SiO2	43,37	43,47	42,47	46,89	41,58	35,54	42,34	40,05	48,02	50,25
Al2O3	9,10	7,66	8,57	7,67	9,83	9,78	14,53	12,53	7,26	6,86
Fe2O3	13,12	12,65	11,25	9,22	17,43	24,66	15,21	15,93	10,12	8,60
MnO	0,16	0,19	0,16	0,12	0,19	0,19	0,16	0,17	0,16	0,13
MgO	20,29	23,12	21,29	21,18	21,50	18,34	17,66	18,20	23,39	18,08
CaO	7,60	6,92	8,27	8,49	3,03	3,95	8,18	6,13	4,15	11,59
Na2O	0,63	0,46	0,56	0,40	0,23	0,33	0,78	0,66	0,15	0,76
K2O	0,14	0,09	0,06	0,05	0,04	0,05	0,06	0,16	0,02	0,14
P2O5	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	0,01
TiO2	0,13	0,11	0,11	0,15	0,10	0,99	0,09	0,12	0,14	0,27
Cr2O3	0,13	0,14	0,14	0,20	0,01	0,02	0,02	0,01	0,16	0,38
P,F	4,90	4,70	6,70	5,20	5,60	5,70	0,50	5,60	5,90	2,50
Total	99,57	99,51	99,58	99,61	99,55	99,57	99,53	99,56	99,49	99,57
Mg#	73,38	76,52	77,14	80,37	68,74	57,00	67,42	67,07	80,47	78,94
Ni	571	586	540	412	539	258	343	347	563	398
Cu	6,7	1,5	3,7	20,8	54,8	98,6	49,4	73,2	16,6	0,5
La	5,50	2,60	1,90	6,40	3,20	6,10	2,10	4,40	5,30	5,00
Ce	5,80	4,70	4,80	21,50	4,10	9,20	2,80	6,50	8,30	13,90
Pr	1,01	0,68	0,65	2,05	0,42	1,28	0,37	0,72	1,39	1,87
Nd	4,20	2,80	2,90	7,50	1,40	4,80	1,50	3,40	5,90	7,90
Sm	0,90	0,74	0,76	1,33	0,36	0,71	0,29	0,45	1,08	1,98
Eu	0,31	0,24	0,27	0,36	0,13	0,31	0,26	0,27	0,17	0,60
Gd	1,06	0,75	0,70	1,29	0,35	0,72	0,40	0,40	0,95	2,05
Tb	0,15	0,11	0,10	0,18	0,04	0,09	0,05	0,05	0,14	0,32
Dy	0,82	0,65	0,62	1,10	0,32	0,42	0,27	0,29	0,89	1,92
Ho	0,15	0,12	0,14	0,19	0,04	0,09	0,04	0,05	0,17	0,39
Er	0,47	0,31	0,35	0,55	0,16	0,24	0,13	0,17	0,46	1,03
Tm	0,06	0,04	0,05	0,07	0,02	0,03	0,02	0,03	0,07	0,14
Yb	0,42	0,26	0,27	0,51	0,13	0,22	0,11	0,15	0,43	0,91
Lu	0,07	0,04	0,03	0,08	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06	0,14
La/SmN	3,95	2,27	1,61	3,11	5,74	5,55	4,67	6,31	3,17	1,63
∑ETRL	17,41	11,52	11,01	38,78	9,48	22,09	7,06	15,47	21,97	30,65
Gd/YbN	2,09	2,39	2,15	2,10	2,23	2,71	3,02	2,21	1,83	1,87
∑ETRP	3,51	2,52	2,53	4,33	1,22	2,15	1,30	1,44	3,34	7,50
La/YbN	9,39	7,17	5,05	9,00	17,66	19,89	13,69	21,04	8,84	3,94
(Sm/Nd)	0,21	0,26	0,26	0,18	0,26	0,15	0,19	0,13	0,18	0,25
(Th/La)pm	0,59	1,87	_	1,52	1,78	1,73	_	_	6,13	0,65
(Nb/La)pm	0,05	0,15	0,26	0,15	0,06	0,10	_	_	0,26	0,19
Eu/Eu*	0,97	0,98	1,13	0,84	1,12	1,32	1,48	1,94	0,51	0,91

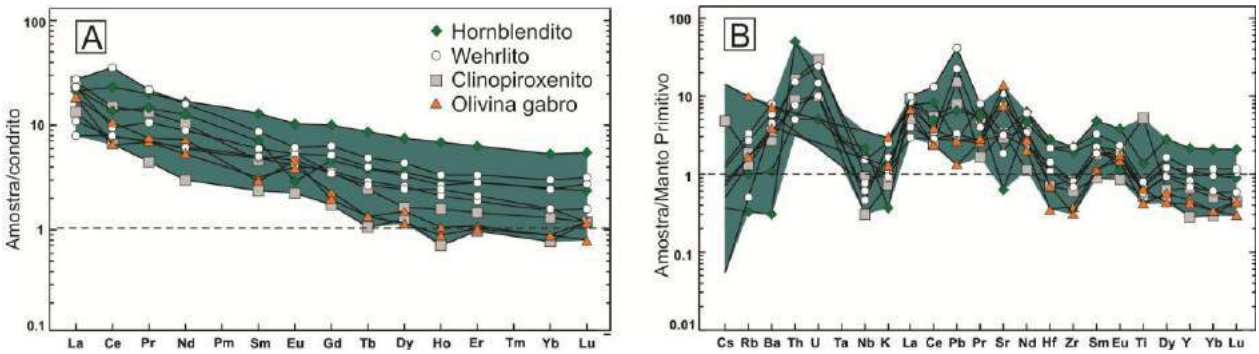


Figura 1: Diagramas dos elementos terras-raras e traços das intrusões máfico-ultramáficas da região de Lajes-RN. A) ETR normatizados pelo condrito (Sun & McDonough, 1989) e B) normatizados pelo manto primitivo (McDonough and Sun, 1995).

Magmas primitivos (i.e. alto Mg#) intrusivos em crosta siálica têm favorecido o processo de segregação de líquidos imiscíveis de sulfetos magmáticos, tornando-se alvos potenciais para conter depósitos de Ni-Cu sulfetado (Barnes et al. 2005), a exemplo do depósito de Limoeiro localizado na Zona Transversal da Província Borborema (Mora-e-Silva, 2013).

REFERÊNCIAS

Almeida, F. F. M.; Hasui, Y.; Brito Neves, B. B.; Fuck, R. A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. Earth Sci. Rev., v. 17, n. 1-2, p. 1-29.

Barnes, S. J. and Lightfoot P.C. 2005. Formation of magmatic nickel sulfide ore deposits and processes affecting their copper and platinum group element contents. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, GoldfarbRJ, Richards JP (eds) Economic Geology, One Hundredth Anniversary Volume,pp. 179-214.

Ge Wenchun, Li Xianhua, Liang Xirong et al. (2001) Geochemical and geological implications of mafic-ultramafic rocks with age of ~825 Ma in Yuanbaoshan–Baotan area of northern Guangxi. Geochimica 30(2), 123–130 (in Chinese with English abstract).

Hackspacher P.C., Van Schmus W.R., Dantas E.L. 1990. Um embasamento Transamazônico na Provincia Borborema. Congresso Brasileiro de Geologia, 36, Natal, Anais, 6: 2683-2696.

Hollanda, M. H. B. M.; Archanjo, C. J.; Souza, L. C.; Dunyi, L.; Armstrong, L., 2011. Long-lived Paleoproterozoic granitic magmatism in the Seridó-Jaguaribe domain, Borborema Province-NE Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 32, n. 4, p. 287-300.

Jardim De Sá E.F. 1994. A Faixa Seridó (Província Borborema, Ne Brasil) E O Seu Significado Geodinâmico Na Cadeia Brasiliana/Pan-Africana. Unpublished Ph.D. Thesis, Universidade De Brasília, 803p.

Mota-e-Silva J, Ferreira Filho CF, Giustina M.E.S. 2013. The Limoeiro deposit: Ni-Cu-PGE sulfide mineralization hosted within an Ultramafic tubular magma conduit in the Borborema Province, Northeastern Brazil. Econ Geol 108:1753–1771.

Naldrett, A.J. 2004. Magmatic Sulfide Deposits – Geology, Geochemistry and Exploration. Germany, Springer Berlin, 724p.

Souza, Z. S.; Martin, H.; Peucat, J. J.; Jardim De Sá, E. F.; Macedo, M. H. F. 2007. Calc-Alkaline Magmatism At The Archean-Proterozoic Transition: The Caicó Complex Basement (Ne Brasil). Jounal of Petrology, V. 48, N. 11, P. 2149-2185.

Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. Eds., Magmatism in Ocean Basins. Geol. Soc. Spec. Publ., London, pp. 313–345.

Mcdonough, W.F. & Sun, S.-S., 1995. The composion of the Earth, Chemical Geology, Vol.120, pp228.

Wyman, D. A. (1999) A 2.7 Ga depleted tholeiite suite: evidence of plume-arc interaction in the Abitibi Greenstone belt, Canada. Precam. Res. 97, 27–42.

LITOGEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS BANDADAS DA REGIÃO DE LAJES-RN, TERRENO RIO PIRANHAS, DOMÍNIO RIO GRANDE DO NORTE, NE DO BRASIL

Alanielson da C. D. FERREIRA[1], Elton L. DANTAS[1], Valmir da Silva SOUZA[1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília-DF, Brasil. E-mail: ferreira.acd@gmail.com, elton@unb.br, vsouza@unb.br

Resumo

Formações ferríferas bandadas (BIF's) paleoproterozoicas foram identificadas na região de Lajes-RN, inserido no terreno Rio Piranhas, Domínio Rio Grande do Norte. Análises de elementos maiores mostram uma composição química de SiO2 + Fe2O3 entre 94,60 e 98,65%, representativa da associação quartzo + magnetita. Os elementos traços, normalizados pelo manto primitivo, mostram anomalias positivas de Ba, U e Y, e anomalias negativas de Th, Zr, Hf, Nb, Rb e Sr. Padrões de distribuição dos elementos terras-raras (ETR), normalizado pelo PAAS, mostram razões (La/Eu)=0,52 - 1,86 com ∑ETR Leves = 14.1 - 111,79, (Gd/Lu)=0.38 - 1,79 com ∑ETR Pesados =1,68 - 9,65. 0,97 e (La/Lu)=0,46-2,75. Razões Pr/Yb<1, anomalias positivas de La, Eu, e Y e negativas de Ce, em diagramas normalizados pelo PAAS, mostram assinaturas típicas de ambientes marinhos. Anomalias positivas de Eu indicam maior proximidade dos sítios de deposição de ferro em relação à área fonte de ETR. Razões Y/Ho entre 29, 2 e 51,8 associado a Pr/Pr* >1 indicam pouca derivação de fontes continentais.

Palavras-chave: Formações Ferríferas Bandadas, Geoquímica, Terreno Rio Piranhas.

Abstract

Banded iron formations (BIF's) were found in Lajes-RN, related to paleoproterozoic rocks in the Rio Piranhas terrane, Rio Grande do Norte domain. The major elements have SiO2 + FeOt from 94.60 to 98.65%, indicating the paragenesis quartz + magnetite. Trace elements, primitive mantle-normalized, show positive anomalies of Ba, U and Y, and negative anomalies of Th, Zr, Hf, Nb, Rb and Sr. The PAAS normalized REE pattern shows ratios (La/Eu) = 0.52 to 1.86 with ΣETRL = 14.1-111.79, (Gd/Lu) = 0.38-1.79 with ΣETRP = 2.62 to 9.65 and (La/Lu)= 0,46-2,75. Pr /Yb ratios <1 , positive anomalies of La, Eu, and Y and negative Ce in diagrams, PAAS-normalized, show typical signatures of marine environments. Positive Eu anomalies indicate deposition sites closer to the Fe source of REE. Y/Ho ratios from 29, 2 and 51.8 associate with Pr/Pr *> 1 indicate little or no influence from continental sources.

Keywords: Banded Iron Formation, Geochemistry, Rio Piranhas terrane

1. Introdução

Formações ferríferas bandadas que ocorrem na região de Lajes-RN, afloram em faixas métricas (40m x 160m) de direção NNE-SSW associadas à biotita tonalito gnaisses e hornblenda ortognaisse do terreno Rio Piranhas, porção central do Domínio Rio Grande do Norte (DRGN). As BIF's apresentam um continuo bandamento milimétrico, com camadas ricas em quartzo (40-45%) alternando com faixas ricas em magnetita (45-50%), esta comumente associada a anfibólios (1-5%; cummingtonita, Fe-hornblenda e Fe-actinolita) e piroxênios (1-3%; diopsídio e augita).

2. Geologia Regional

Inserido no Domínio Rio Grande do Norte, Província Borborema, Nordeste do Brasil, o terreno Rio Piranhas representa o embasamento de alto grau metamórfico do Grupo Seridó (Jardim de Sá, 1994). Formado por uma associação de ortognaisses bandados félsico-máficos, ortognaisses dioríticos a graníticos e migmatitos de idade Paleoproterozoica (Hackspacher el al., 1990; Dantas, 1992; Souza et al., 2007), intrudidas e/ou intercaladas com metassupracrustais (Jardim de Sá, 1994; Negrão et al., 2005). Dados litogeoquímicos de formações ferríferas bandadas são inéditos para esta porção do DRGN.

3. Material e Métodos

Para a caracterização litogeoquímicas foram selecionadas 9 amostras representativas da BIF's. As análises foram realizadas pelo laboratório ACME Analytycal Laboratories Ltda (Vancouver – Canadá). Para a manipulação dos dados e construção dos diagramas utilizou-se o *software* PetroGraph.

4. Resultados e Discussão

A composição química das formações ferríferas (Tabela 1) é representada basicamente por SiO2 + FeOt (94,60 - 98,65% do total). Os teores dos demais óxidos são variáveis (1-4%), relacionados sempre a maior ou menor proporção modal de anfibólios e piroxênios nas amostras. As BIF's apresentam teores de SiO2 de 41,9 a 48,8%, Fe2O3 entre 45.5 e 56.3% e baixos teores de Al2O3 (< 0,9%), MnO (<0,.2%), Na2O (<0,01%), MgO (0,02-2,36%) e CaO (0,02-1,75%).

Os elementos traços (Fig. 1A), normalizados pelo manto primitivo (Taylor e McClennan, 1985), mostram anomalias positivas de Ba (25,8-261ppm; 558 ppm, 2147 ppm), U (0,1-2,6 ppm) e Y (2,5-26,2 ppm), e anomalias negativas de Th (0,1-4 ppm), Zr (3-10,6 ppm; Hf (0,1-0,3 ppm), Nb (<0,1-5,9 ppm), Rb (0.1-1,7 ppm) e Sr (4,3-46,7 ppm). Os traços indicam possíveis áreas fontes (proveniência) e processos vulcanogênicos e sedimentares associados à deposição de BIF's (Frei et al., 2008).

Os padrões dos ETR, normalizados ao condrito (Sun & McDonough, 1989), apresentam elevado enriquecimento dos elementos leves, (La/Eu)N= 5-16,4, em relação aos elementos pesados, (Gd/Lu)N=1-1,8, com fracionamento (La/Lu)N entre 5,1-30,5 (Fig. 1B). As rochas exibem anomalias negativas de európio (EuN/Eu*=0.58-0,86; exceto a amostras SL-5B; 1,13), cério (CeN/Ce*=0.61-0,90, exceto a amostras A-48A; 1,10). Todas as BIF's mostram anomalias positivas de (Pr/Pr*=6,1-55).

O padrão de distribuição dos ETR, normalizado pelo PAAS (*Post-Arquean Australian Shale;* McLennan, 1989*;* Fig. 1C), mostram razões (La/Eu)N=0,52 - 1,86 com ∑ETRL = 14.1 - 111,79 e (Gd/Lu)N=0.38 - 1,79 com ∑ETRP =1,68 - 9,65. 0,97. As amostras A-46, A-54 e MC-97F mostram fracionamento dos ETRL em relação aos ETRP, (La/Lu)N= 2,01-2,75 com alto ∑ETR = 103,9 e 121,7 ppm. As demais amostras exibem fracionamento dos ETRP em relação aos ETRL, (La/Lu)N= 0,46 - 0,92 com baixo ∑ETR = 16,6 a 46,9 ppm.

4.2 Discussão

Anomalias negativas de európio (EuN/Eu*) < 1 são relacionadas à atuação de fluidos hidrotermais de baixa temperatura (<250°C) em regiões mais distais em relação às fumarolas mantélicas. Valores de Pr/Pr*>1 apontam que as anomalias negativas Ce/Ce* são verdadeiras o que implica em um ambiente (mesmo que localmente) oxidante durante a deposição das BIF's. Anomalias negativas de Zr, Hf, Rb, Sr e Th, razões Y/Ho entre 29, 2 e 51,8 associado a Al2O3 + TiO2 menor que 0,9% indicam reduzida contribuição de fontes continentais durante a deposição das BIF's (McLennan, 1989; Bau, 1996; Planavsky et al., 2010).

Razões Pr/Yb<1, anomalias positivas de La, Eu, e Y e negativas de Ce, em diagramas normalizados pelo PAAS (Fig. 1C), mostram assinaturas típicas de ambientes marinhos e padrões semelhantes às formações ferríferas do Tipo Superior paleoproterozoicas de Black Hills (Frei et al., 2008) e do Supergrupo Transvaal (Bau et al., 1997) (Fig. 1D).

Estes dados apontam que o precipitado químico primário é o resultado de soluções que representariam uma mistura de água do mar e fluidos hidrotermais, com restrita contribuição de detritos continentais.

Tabela 1: Distribuição dos elementos maiores, traços e terras-raras das BIFs da região de Lajes-RN.

Amostra	A-46	A-48	A-49	A-53C	A-53E	A-54	SL-5B	CG-14	MC-97
SiO2	45.59	44.29	48.85	48.18	43.29	41.92	44.48	42.25	44.69
Al2O3	0.79	0.24	0.30	0.88	0.94	0.90	0.11	0.06	0.48
Fe2O3	49.01	53.62	45.54	48.54	53.49	55.27	54.17	56.38	53.95
MnO	0.10	0.09	0.12	0.05	0.05	0.12	0.14	0.13	0.13
MgO	1.22	0.02	2.36	0.59	1.02	1.01	0.04	0.00	0.02
CaO	1.18	0.24	1.75	0.11	0.09	0.20	0.02	0.07	0.03
Na2O	0.04	0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.00	0.00
K2O	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	<0.01	0.00	0.00
P2O5	0.18	0.13	0.07	0.09	0.12	0.08	0.03	0.06	0.03
TiO2	0.40	0.07	0.04	0.09	0.10	0.25	0.01	0.01	0.01
P.F.	1.00	1.20	0.80	1.30	0.80	0.10	1.00	1.00	0.70
TOTAL	99.54	99.94	99.87	99.85	99.93	99.88	100.00	99.96	100.04
Fe2O3/TiO2	122.53	766.00	1138.50	539.33	534.90	221.08	-	-	-
MnO/TiO2	0.25	1.29	3.00	0.56	0.50	0.48	-	-	-
Al/(Al+Fe+Mn)	0.016	0.004	0.007	0.018	0.017	0.016	0.002	0.001	0.009
La	32.10	8.20	5.00	14.00	12.90	34.20	5.70	3.70	5.90
Ce	43.60	17.30	4.70	13.90	18.20	35.40	6.90	5.20	6.20
Pr	6.41	1.94	0.69	2.11	2.05	5.48	0.92	0.73	1.13
Nd	24.80	7.60	2.90	7.50	7.00	18.20	3.30	3.60	3.90
Sm	4.03	1.44	0.55	1.28	1.04	2.63	0.63	0.60	0.90
Eu	0.85	0.34	0.18	0.30	0.24	0.52	0.28	0.18	0.14
Gd	3.61	1.38	0.70	1.84	1.08	2.71	0.85	0.86	0.51
Tb	0.45	0.21	0.08	0.39	0.18	0.36	0.12	0.15	0.07
Dy	2.38	1.09	0.62	2.88	1.34	1.95	0.88	0.63	0.46
Ho	0.52	0.26	0.13	0.73	0.29	0.38	0.22	0.18	0.10
Er	1.40	0.71	0.45	2.50	0.94	1.04	0.75	0.50	0.27
Tm	0.17	0.10	0.07	0.39	0.15	0.13	0.11	0.06	0.00
Yb	1.24	0.67	0.49	2.78	0.93	0.85	0.65	0.45	0.24
Lu	0.18	0.10	0.08	0.45	0.15	0.14	0.12	0.09	0.03
(La/Eu)PAAS	1.07	0.68	0.79	1.32	1.52	1.86	0.58	0.58	1.19
ETRL	111.79	36.82	14.02	39.09	41.43	96.43	17.73	14.01	18.17
(Gd/Lu)PAAS	1.85	1.27	0.81	0.38	0.66	1.79	0.65	0.88	1.57
ETRP	9.95	4.52	2.62	11.96	5.06	7.56	3.70	2.92	1.68
(La/Lu)PAAS	2.01	0.92	0.70	0.35	0.97	2.75	0.53	0.46	2.21
(Pr/Yb)PAAS	1.65	0.92	0.45	0.24	0.70	2.06	0.45	0.52	1.50
Y/Ho	35.19	29.23	47.69	35.89	39.31	37.63	51.82	35.56	25.00
CeN/Ce*	0.77	1.10	0.64	0.65	0.90	0.66	0.77	0.80	0.61
PrN/Pr*	55.08	14.65	6.17	17.66	14.48	44.76	7.25	6.92	10.21
EuN/Eu*	0.66	0.71	0.86	0.58	0.67	0.58	1.13	0.74	0.61

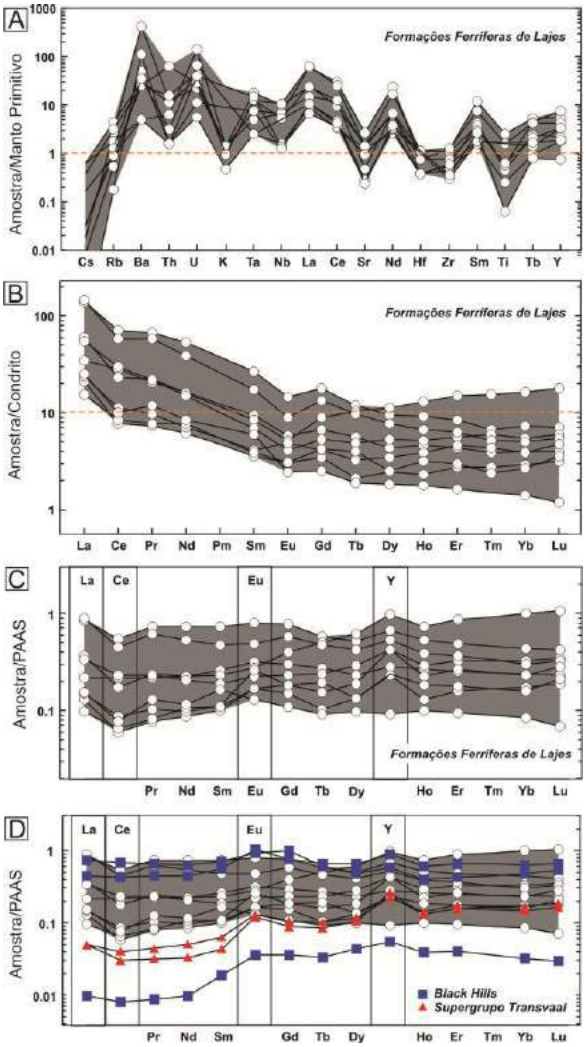


Figura 1: Distribuição dos ETR e traços, normatizados pelo manto primitivo (A), condrito (B) e PAAS (C; comparações com BIF's paleoproterozoicas, D).

Estudos isotópicos complementares são necessários para a melhor compreensão dessas formações ferríferas bandadas, bem como seu potencial econômico.

REFERÊNCIAS

BAU, M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements inmagmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 123, n. 3, p. 323-333, 1996.

Bau, M.;Höhndorf, A; Dulski, P. and Beukes,. N. J. 1997. Sources of Rare-Earth Elements and Iron in Paleoproterozoic Iron-Formations from the Transvaal Supergroup, South Africa: Evidence from Neodymium Isotopes. The Journal of Geology. Vol. 105, No. 1, pp. 121-129

Dantas, E. L. Evolução tectono-magmática do maciço polidiapírico São Vicente/Florânia - RN. 1992. 272 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1992.

Frei, R.; Dahl, P. S.; Duke, E. F.; Frei, K. M.; Hansen, T. R.; Frandsson, M. M.; Jensen, L. A. 2008. Trace element and isotopic characterization of Neoarchean and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): Precambrian Research, v. 162, n. 3-4, p. 441-474.

Jardim De Sá E.F. 1994. A Faixa Seridó (Província Borborema, Ne Brasil) E O Seu Significado Geodinâmico Na Cadeia Brasiliana/Pan-Africana. Unpublished Ph.D. Thesis, Universidade De Brasília, 803p.

NEGRÃO, M. M.; Dantas, E. L. 2005. Evidencias de fontes crustais arqueanas na região do Cabugi-RN. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 21, Recife, 2005. Resumos expandidos. p. 89-90.

McLennan, S. M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (Lipin, B. R. and McKay, G. A., eds.), Rev. Mineral. 21, 169–200.

Planavsky, N.; Bekker, A.; Rouxel, O. J.; Kamber, B.; Hofmann, A.; Knudsen, A.; Lyons, T. W. 2010. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 74, n. 22, p. 6387-6405.

Souza, Z. S.; Martin, H.; Peucat, J. J.; Jardim De Sá, E. F.; Macedo, M. H. F. 2007. Calc-Alkaline Magmatism At The Archean-Proterozoic Transition: The Caicó Complex Basement (Ne Brasil). Jounal of Petrology, V. 48, N. 11, P. 2149-2185.

Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. Eds., Magmatism in Ocean Basins. Geol. Soc. Spec. Publ., London, pp. 313–345.

Taylor, S.R. & Mclennan, S.M. 1985. The Continental crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 312 p.

Assinatura geoquímica de feldspatos em sienitos do Complexo Alcalino de Tunas - PR

Alberto C. BOTELHO[1], Fernanda C. Borato XAVIER[1], Cristina V. PINTO-COELHO[1], Rafaella de C. ANTUNES[1], Eleonora M. G. VASCONCELLOS[1]

[1]Departamento de Geologia (UFPR) - albertobotelho@ufpr.br, fernanda.cbx@ufpr.br, cristinavpc@ufpr.br, rafaella.c.antunes@gmail.com, eleonora@ufpr.br

Resumo

O Complexo Alcalino de Tunas (CAT), com idade mesozoica, constitui-se predominantemente por sienitos e álcali-feldspatos sienitos, cujas variações nas cores do feldspato alcalino e granulometria das rochas conduzem à subdivisão em seis variedades distintas. Análise espectral de feldspato alcalino em catodoluminescência (CL) aponta para a emissão de luminescência em duas bandas principais: azul (~405-420 nm) e vermelho (~730 nm), cujos elementos ativadores principais são Er^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+} e Pr^{3+}, para o primeiro comprimento de onda, e Fe^{3+} para a faixa do vermelho. Análises de ICP-MS em feldspatos alcalinos apresentam valores de SiO_2, Na_2O+K_2O, Fe_2O_{3total} e Ba, bem como padrão de ETR distintos para cada variedade cromática (consideradas globalmente como cinza e verde). Com base nesses dados é possível estabelecer uma provável cronologia dos eventos de cristalização dessas rochas.

Palavras-chave: feldspato alcalino, catodoluminescência, sienito, Tunas, ETR

Abstract

The Tunas Alkaline Complex (CAT) is a mesozoic alkaline rock, composed mainly by syenites and alkali feldspar syenites, whose variations of alkali feldspar colors and granulometry of rocks feature six distinct varieties. Cathodoluminescence (CL) spectral analysis of alkali feldspar display two major luminescence emissions: blue (~405-420 nm) and red (~730 nm), whose center activators are Er^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+} and Pr^{3+}, for the blue CL, and Fe^{3+} for the red CL. ICP-MS analysis in alkali feldspars shows distinct values for SiO_2, Na_2O+K_2O, Fe_2O_{3tot} and Ba, as well as different REE patterns for each chromatic variety (grey and green). Based on this chemical data it is possible to establish a probable chronology for the crystallization events of these rocks.

Keywords: alkali feldspar, cathodoluminescence, syenite, Tunas, REE

1. Introdução

O Complexo Alcalino de Tunas, com idade mesozoica (Siga Junior *et al.* 2007), localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense, é intrusivo em quartzitos e filitos pré-cambrianos dos grupos Açungui e Setuva. Os litotipos principais são representados por álcali-feldspatos sienitos, microssienitos e brechas vulcânicas (Vasconcellos 1992). O sienito Tunas, nome comercial da rocha ornamental com grande interesse econômico, possui variação cromática de cinza claro a verde escuro, tendo o último maior valor econômico.

Os sienitos são divididos, com base na cor do feldspato alcalino e na granulação, em seis variedades distintas: i) cinza; ii) cinza esverdeada; iii) verde acinzentada; iv) verde; v) verde no contato com microssienito e vi) verde com granulação fina. Análises petrográficas ao microscópio óptico de transmissão revelam porcentagens modais de feldspato alcalino semelhantes para todas as variedades cromáticas consideradas globalmente como cinza e verde, onde os máficos são representados por egirina-augita e olivina na variedade verde, e egirina e riebeckita na variedade cinza.

Nas variedades verdes o feldspato alcalino tem intensa luminescência em cor azul, comumente mais intensa nas porções centrais do cristal; as bordas exibem cor vermelha em CL; nas variedades cinzas os feldspatos exibem intensa luminescência vermelha, associada à maior turbidez apresentada pelo mineral nestas variedades. Tais cores correspondem a elementos ativadores como Er^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+} e Pr^{3}, responsáveis pela cor azul em CL e Fe^{3+}, ativador da cor vermelha em feldspato alcalino (MacRae & Wilson, 2008).

Com o objetivo de determinar a variação químico-mineralógica dos feldspatos e estabelecer a evolução magmática desses sienitos, esta pesquisa apresenta dados de análises químicas em feldspatos alcalinos, relacionando valores de K_2O+Na_2O, SiO_2, CaO, Fe_2O_{3total} e Ba, bem como padrão de ETR para cada variedade cromática.

2. Materiais e métodos

As análises químicas por ICP-MS+ICP-ES foram feitas em laboratório comercial, sobre feldspatos alcalinos separados a partir de dez amostras, sendo quatro da variedade verde e seis da variedade cinza. Foram analisados óxidos, elementos traço e terras raras. Os resultados foram projetados em gráficos e diagramas de variação a partir de tabelas em Excel e a normalização para valores de ETR foi calculada a partir de dados de Condrito C1 de Sun & McDonough (1989).

3. Resultados

A partir da análise de diagramas de variação (Figura 1), observa-se tendência com enriquecimento em sílica e álcalis totais para feldspatos da variedade cinza em comparação com aqueles da variedade verde, sendo os primeiros caracterizados por valores de SiO_2 (>64,40%), Na_2O+K_2O (>12,8%) e Al_2O_3 (>18,43%), e de Fe_2O_{3total} (<2,19%) e CaO (<1,07%). Para os feldspatos das variedades verdes, os valores de SiO_2 (<62,74%), Na_2O+K_2O (<11,8%) e Al_2O_3 (<18,35%) são comparativamente menores, ao passo que em Fe_2O_{3total} (>2,87%) e CaO (>0,85%) são enriquecidos.

Com base no diagrama multielementar (Figura 2), todas as amostras possuem anomalia negativa em K e Sr. Os feldspatos alcalinos da variedade cinza tendem a ter

valores negativamente anômalos para Ba, e os verdes, em contrapartida, forte anomalia positiva neste elemento. O padrão de elementos terras raras (Figura 3) também é distinto para cada variedade, com anomalia negativa em európio (Eu/Eu*=0,20 a 0,55) para feldspatos cinzas, e positiva (Eu/Eu*= 1,45 a 3,67) para variedades verdes. O padrão de distribuição de ETR mostra, globalmente, acentuado fracionamento, com ∑ETRL variando de 76,2 a 276,6 ppm e ∑ETRP < 22 ppm. A razão (La/Yb)* varia de 5,13 a 19,29; o fracionamento é intenso, evidenciado pela razão (La/Sm)*, da ordem de 5,63 a 8,30, superior àquela observada para os ETRP, com razão (Gd/Yb)* 0,55 a 1,85. As variedades cinzas mostram fracionamento intenso, com (La/Sm)* = 5,97 a 8,30 e (Gd/Yb)* = 1,00 a 1,64. Tais resultados apontam para o fracionamento inicial do feldspato na variedade verde, mais primitiva, incorporando este elemento na estrutura cristalina, possivelmente em alta temperatura. Nas variedades cinzas, mais evoluídas, a influência de processos hidrotermais pode ter ocasionado a remobilização de ETR.

4. Conclusões

A partir dessas análises e com dados petrográficos acerca da assembleia mineral, conclui-se que houve distintos eventos magmáticos responsáveis pela cristalização dos feldspatos alcalinos, em condições de temperatura e fase fluida variáveis. Neste sentido, o sienito verde é mais primitivo, tendo, possivelmente, fracionado Ba, Eu, CaO e FeO nos estágios iniciais, resultando em maior abundância nestes elementos. O sienito cinza, no entanto, é mais enriquecido em sílica e álcalis totais, mas também empobrecido em Eu e Ba, caracterizando estágio tardio na história de cristalização do plúton.

A notória diferença entre os dados químicos nas duas variedades indica que o enriquecimento ou empobrecimento em algum elemento pode estar associado à variação de cor nos feldspatos alcalinos, sendo o ferro o provável responsável.

Referências

MACRAE C.M., WILSON N.C. 2008. Luminescence database I - Minerals and Materials. **Microscopy and Microanalysis**, 14, p. 184-204.

SIGA JR. O., GOMES C. B., SATO K., PASSARELLI C. R. 2007. O maciço alcalino de Tunas, PR: novos dados geocronológicos. **Revista do Instituto de Geociências da USP**, São Paulo. **7**(2):71-80.

SUN S.S. & MCDONOUGH W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *In*: Saunders A.D. & Norry M.J. **Magmatism in the Ocean Basins**, *Geol. Soc. Special Publ*. **42**:313-345.

VASCONCELLOS E.M.G., GOMES E.B. 1992. Caracterização petrográfica de brechas vulcânicas no Complexo Alcalino de Tunas, PR. **Revista Brasileira de Geociências**, **22**(3):269-274.

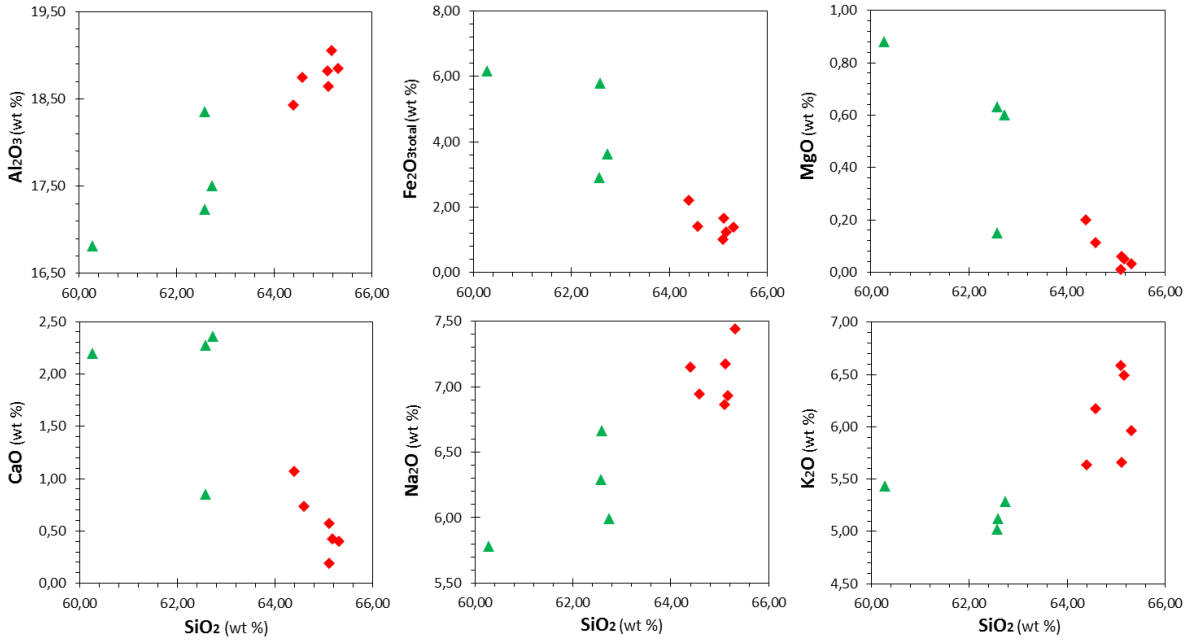


Figura 1 - Diagramas de variação do tipo Harker para os feldspatos alcalinos do sienito Tunas. Variedade verde representada por triângulos e variedade cinza, losangos.

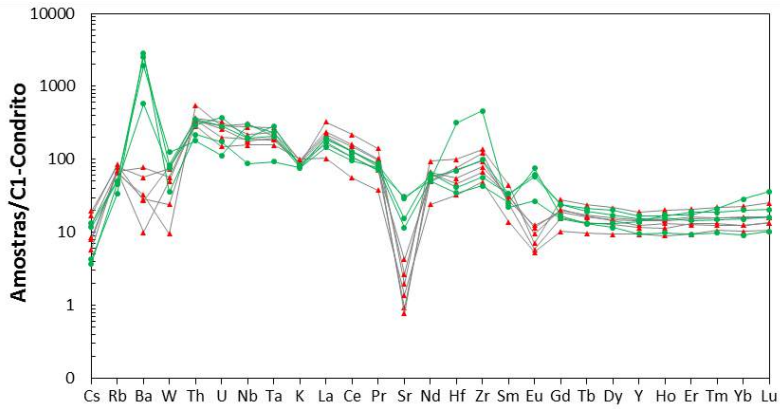


Figura 2 - Diagrama multielementar para feldspatos alcalinos do sienito Tunas. Variedade verde = círculos; variedade cinza = triângulos.

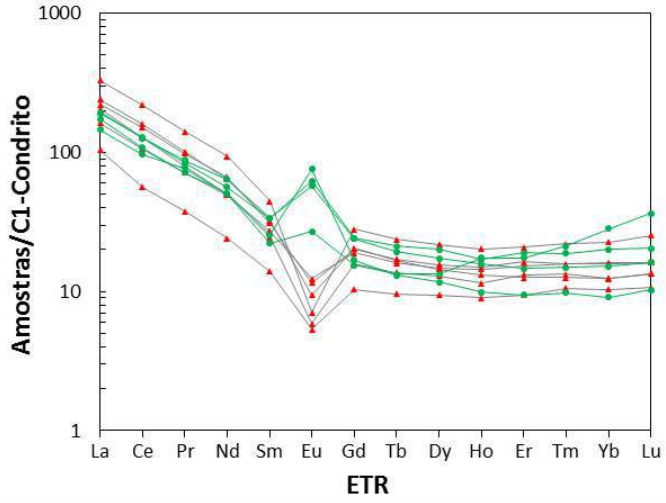


Figura 3 - Padrão de distribuição de elementos terras raras para feldspatos alcalinos do sienito Tunas. Variedade verde = círculos; variedade cinza = triângulos.

Geoquímica dos sedimentos descartados no braço Bananal oriundos do setor Habitacional Noroeste-DF

Caio B. RESS 1, Henrique L. ROIG 2, Jeremie GARNIER 3.

1- UnB – caio_ress@hotmail.com 2- UnB – roig@unb.br 3- UnB – garnier@unb.br

Resumo

O assoreamento é um processo comum a todo e qualquer sistema hídrico fluvial. Em alguns casos este processo pode ser alterado por fatores antrópicos que vem por acarretar mudanças: químicas, sedimentologicas e físicas no reservatório e em todo o sistema envolvido. Através de estudos feitos na região do córrego Bananal um afluente do logo que tem despejado em suas aguas sedimentos em suspenção oriundos do setor habitacional Noroeste e estes tem causado grandes alterações no sistema. Através de dados geoquímicos tentaremos analisar o verdadeiro impacto causado pelos sedimentos de origem antrópica no sistema.

Palavras chave: geoquímica, sedimento, antrópico

1. Introdução

Problemas de assoreamentos são recorrentes a sistemas hídricos e muitas vezes estes são agravados por fatores humanos. Como o que está acontecendo no lago Paranoá, onde através das águas do córrego Bananal vem recebendo quantidades de sedimentos antrópicos muito maiores que as que seriam normais em ciclos naturais. Sabendo da correlação dos reservatórios superficiais com as comunidades dependentes destes, temos a importância de estudos envolvendo sua preservação afim de manter as atividades ligadas a estes continuas para que as comunidades continuem a usufruir destes reservatórios em todos âmbitos. A degradação de um reservatório pode se dar através de perda de capacidade de armazenamento ou alterações na qualidade da água que pode ocasionar uma serie de impactos ambientai que podem refletir na própria sociedade. A alteração da qualidade da agua pode ser ocasionada pela alteração na quantidade e concentração de ions, nutrientes, microrganismos e sedimentos em suspensão no reservatório. Brasília tem sofrido com um aumento na demanda por moradias e a criação do setor habitacional Noroeste surgiu como uma alternativa com a finalidade de suprir essa demanda mantendo o plano base, pelo qual a cidade é reconhecida mundialmente inalterado. Porem indiretamente o lago Paranoá tem sofrido com assoreamentos pondo em risco as diretrizes da cidade.

2. Matérias e métodos

Com base no material que constituía o banco de dados fornecido na escala 1:10000, com longa abrangência temporal. Foram feitas projeções e análises preliminares com softwares de ortoretificação e georeferenciamento, Agisoth Photo Scan e ArcGIS visando compreender a evolução do reservatório e do assoreamento ocorrente neste. Assim analisando pontos para coleta de material que seria submetido a analises de fluorescência de raio x e quantificação de carbono orgânico e liquido.

A coleta de dados foi efetuada com auxílio de um barco fornecido pelo instituto de geociências da universidade de Brasília, contando com a presença do aluno e professor responsável pelo projeto no período de cheio do lago, entre os meses de outubro a maio.

As análises foram feitas através de amostras de sedimentos que foram coletadas através de tubos únicos de *PVC*, tal método fez com que a contaminação, difusão e perda de material fosse mínima.

Após a coleta as seções contendo o material que seria analisado foi aberta e descrita sedimentológicamente quanto a granulometria, textura e estruturação do sedimento contido no perfil. Os dados dos perfis foram digitalizados através de colunas sedimentares confeccionadas no software CorewDrall x7. Após foram feitas amostragem em seções especificas afim de se entender mais especificamente a evolução do lago, tais amostragens tiveram que ser feitas em períodos de no máximo 24horas afim de que os resultados não sofressem alterações por oxidação e perda de voláteis.

3. Resultados Geoquímicos

As análises de fluorescência de raio-x, apontaram dois padrões opostos, para as assinaturas de *CaO* e Al_2O_3. Vemos um padrão onde os índices de *CaO* são maiores nas porções inferiores e superiores dos perfis de sedimentos coletados. Já os índices de Al2O3 são maiores na porção mediana do perfil coletado. Tais variações ajudam a explicar a evolução do lago juntamente com o seu assoreamento.

A análise de Perda ao Fogo nos mostrou que há uma grande variação na quantidade de carbono orgânico e água, tal analise consiste na separação de 1g de material já em fração argila, esse material é submetido a um aumento de temperatura com a utilização do forno de mufla onde a temperatura é elevada até 1000°c e após o material é repesado e então é calculado a diferença entre o peso inicial e final, tal variação é dada pela perda de material na fase gasosa, esta composta por CO_2 e H_2O, mostrando a quantidade de água e matéria orgânica que constituía a amostra.

Tabela 1 - resultados das análises de fluorescência de raio-x para CaO e Al_2O_3 *e porcentagem de peso do carbono argonico na amostras dos sedimentos amostrados,.*

Amostra / Analise	p1-1	p1-2	p1-3	p1-4	p1-5	p1-6	p1-7	p1-9
Al_2O_3(%)	28,23	9,61	18,51	23,71	26,12	18,51	12,37	9,71
CaO (%)	0,18	1,98	1,1	0,5	0,24	7,43	13,52	18,21
Carbono orgânico(%)	2,59	3,4	43,91	84,91	93,23	48,54	23,3	25,5

4. Resultados

As variações nas concentrações de *CaO* – calcário e Al_2O_3 – oxido de alumínio, tendem a seguir a evolução e os efeitos de assoreamento sofridos pelo o lago, onde a assinatura de Al_2O_3 se intensifica no pacote sedimentar encontrado na porção mediana do perfil de testemunho coletado, tal pacote descrito como sedimentos argilosos de coloração negra, com material orgânico evidente na forma de raízes, folhas e sementes. A concentração de *CaO,* aumenta nos pacotes inferiores e superiores do perfil amostrado, tais pacotes foram descritos como sedimentos arenosos, sem presença de mateira orgânica.

O aumento nas concentrações de *CaO-calcário*, ocorre exclusivamente por ação antrópica, devido ao fato da impossibilidade da existência de carbonatos nas rochas formadoras do embasamento formador do leito do lago. Assim sendo a ocorrência desta explicada pelo transporte de sedimentos de origem antrópica, provavelmente material utilizado nas construções da região adjacente ao lago, no

caso da construção do plano original de Brasília o Plano Piloto, sedimentos com idades entre 55 e 60 anos. O alto teor encontrado nos pacotes sedimentares superiores são de origem sedimentar antrópica, porém mais recente, de sedimentos oriundos do setor habitacional Noroeste, com menos de 10 anos.

O aumento nas concentrações de Al_2O_3-oxido de alumínio, indica um ambiente oxidante onde toda a matéria orgânica é decomposta e o alumínio sofre redução durante sua presença no meio. Tal redução é ocasionada pelo excesso de oxigênio no sistema, este excesso é explicado nas análises de perda ao fogo, onde as amostras de tal porção apresentam 30 vezes mais partículas orgânicas. Quanto a idade dos sedimentos envolvidos temos que ales possuem cerca de 50 anos, período que remonta a época de inundação máxima do lago pelo represamento.

5. Discussões e considerações

Os resultados nos mostram a origem dos sedimentos envolvidos no assoreamento do Lago Paranoá, tais sedimentos apresentam alterações químicas de origem antrópica, que foram mostradas pelas análises de Fluorescência de raio-x conjuntamente com as análises carbono orgânico. Porem as datações dos sedimentos são relativas, pois foram estimadas com base em dados históricos e não em datação absoluta por isótopos.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a UnB e CAPES pela bolsa de PIBIC-CNPQ aos técnicos envolvidos nas etapas laboratoriais. A os coordenadores dos laboratórios de raio-x e geoquímica.

7. Referencias

Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. sixth edition, Lewis Publishers, London, 1994.

Maricato, F. E. *Caracterização físico-química e sedimentação nas regiões de desembocadura dos rios Paranapanema e Taquari, e no Reservatório de Jurumirim (Alto Paranapanema – SP)*. 1998. 205 f. Dissertação (Mestrado) EESC – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo Carlos, 1998.

Mudrock, A.; Macknigth, S.; *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*, CRC: Boca Raton,1991.

Suguio, K. *Introdução a Sedimentologia*. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP.

Argilominerais de Basaltos da Formação Serra Geral: Análogos de Rochas de Marte?

Caroline Dornelles KERN[1], Márcia Boscato GOMES[1], Silvana Bressan RIFFEL[1], André MEXIAS[1].
1. Instituto de Geociências – UFRGS

Resumo

A descoberta recente da presença de argilominerais em rochas basálticas da superfície de marte foi interpretada como indicadora da ocorrência de processos de alteração aquosa, indicando que a água no estado líquido era estável na superfície daquele planeta e abrindo as discussões sobre a possibilidade de vida. Neste trabalho são estudados os argilominerais ferromagnesianos que ocorrem nas porções mais internas de 12 derrames da sequência de lavas basálticas da Província Magmática do Paraná na região do Alto Uruguai no Rio Grande do Sul com o objetivo de determinar a sua origem (tardi magmática ou hidrotermal) e assim, propor um sistema análogo para comparar com os dados obtidos para as rochas de marte.
Palavras chaves: argilominerais, basaltos, marte.

1. Introdução

A superfície de Marte apresenta grandes volumes de rocha basáltica contendo argilominerais. Esses argilominerais foram interpretados como produtos do intemperismo causado por água líquida circulando em grandes proporções na superfície daquele planeta em épocas passadas. Porém, o estudo de argilominerais de rochas basálticas da Fm Serra Geral (RS) abre novos caminhos para a sua origem, qual seja, a cristalização dos argilominerais a partir do líquido residual magmático, sem participação de água meteórica.

Os derrames da Formação Serra Geral podem ser análagos para as rochas de marte por representarem grandes volumes de rocha basáltica, assim os processos de formação de argilominerais em Marte podem ser os mesmos que ocorrem na Formação Serra Geral.

O objetivo deste estudo é determinar a origem (tardi magmática ou alteração supergênica) dos argilominerais formados em derrames da Formação Serra Geral e assim, obter um sistema análogo para comparar com os dados obtidos para as rochas de marte.

2. Geologia da área de estudo

Os basaltos estudados se localizam uma região que abrange os município de Iraí, Frederico Westphalen, Planalto e Ametista do Sul. O mapeamento da região proporcionou a contagem de doze derrames, eles foram caracterizados como derrames basálticos com dois tipos morfológicos (tipo I e tipo II, definidos por Gomes, 1996). De acordo com a estrutura arquitetural desses derrames, diferentes tipos de argilominerais ocorrem: no derrame tipo I temos argilominerais do tipo celadonita e esmectita e no tipo II ocorrem apenas esmectitas.

3. Materiais e Métodos

A petrografia das rochas basálticas foi realizada por microscopia ótica. Os argilominerais foram separados e purificados na fração < 2μm para as análises por Difratometria de raiosX, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infra-vermelho.

4. Resultados

Através da análise petrográfica em microscopia ótica e MEV obtemos as seguintes evidências de uma possível origem magmática:

-os argilominerais Fe - Magnesianos – esmectitas do tipo saponita cristalizam nos espaços intergranulares (mesóstase). Nestes sítios, não é observada alteração dos minerais primários. A cristalização se dá de forma direta, com crescimento dos grãos perpendiculares à superfície dos minerais primários (Figura 1).

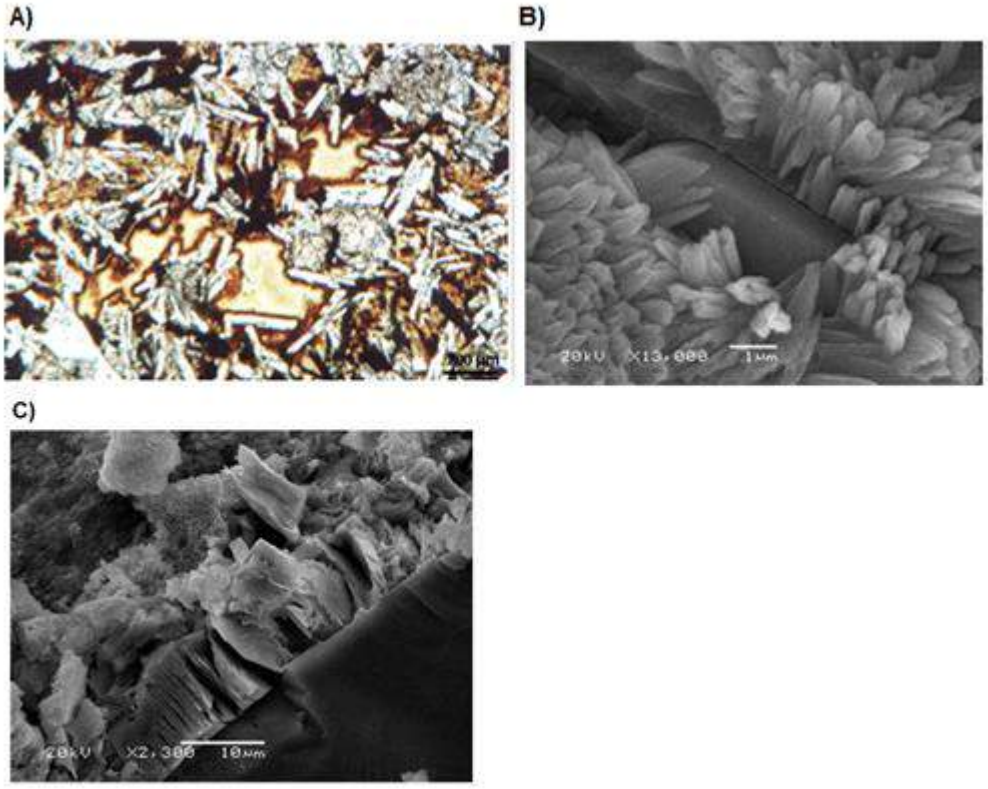


Figura 1. A) Imagem

petrográfica ao microscópio óptico mostrando esmectita nos interstício dos grãos. B) Imagem ao MEV (elétrons secundários) da esmectita formada a partir da superfície de plagioclásio. C) Imagem ao MEV (elétrons secundários) da esmectita crescendo perpendicularmente a superfície de piroxênio.

- a formação da esmectita nos espaços intersticiais está em equilíbrio com minerais primários residuais, como o K-feldspato, o quartzo e a apatita (Figura 2).

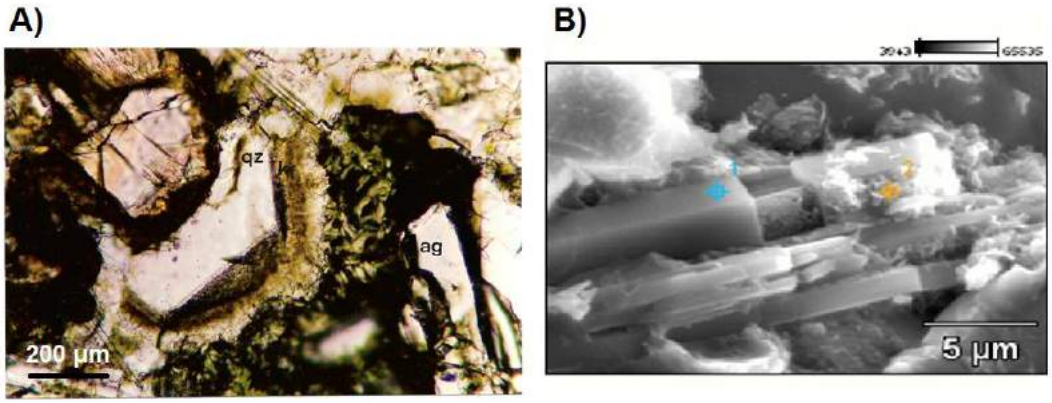


Figura 2. A) Imagem petrográfica ao microscópio óptico mostrando esmectita nos interstício associada aos minerais de quartzo, K-feldspato e apatita. B) Imagem ao MEV (elétrons secundários) de cristais de apatita zonada com inclusão de esmectita.

Assim, entendemos que a nucleação dos argilominerais da mesóstase foi rápida e desencadeada pela ebulição a partir de um fluido residual supersaturado. A assembléia mineral ali formada cristaliza no final do resfriamento do magma, gerando a assembleia: K-Feldspato, quartzo, apatita e argilominerais.

Medidas orbitais da superfície de Marte indicam a ampla presença de argilominerais em terrenos basálticos de idades ~ 4 Ga nas terras altas do sul. As vibrações dos grupos OH e das moléculas de água são usadas para detectar os argilominerais por espectroscopia no infravermelho. Estas análises mostram a semelhança entre os padrões dos argilominerais detectados na superfície de marte e os das rochas basálticas estudadas, tornando-as um possível análogo (Figura 3).

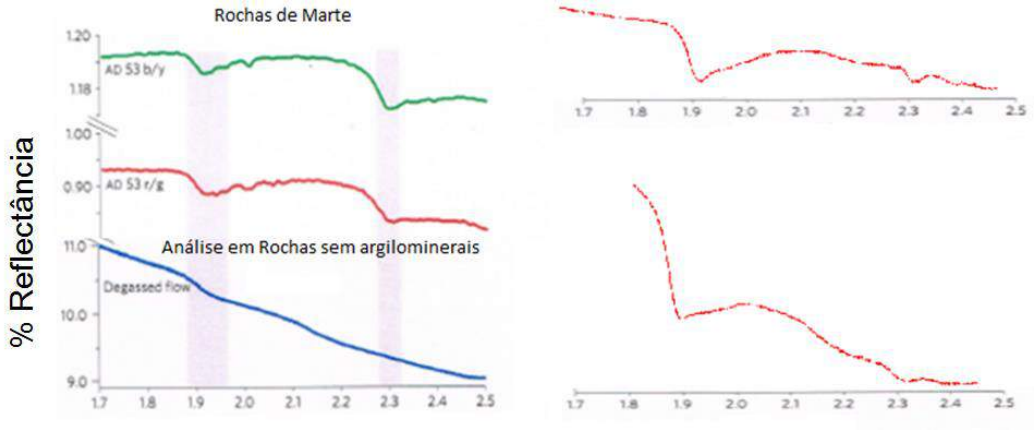


Figura 3. Reflectância de espectro infravermelho de argilominerais Fe-Mg de marte (CRIM I/F) e dos basaltos estudados.

4. Referências Bibliográficas

Gomes, M.E.B. 1996. Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da bacia do Paraná- região Frederico Westphalen (RS) – Brasil. Porto Alegre. 264p. Tese de Doutorado em Ciências, Instituto de Geociências, UFRGS.

Peate, D.W.; Hawkesworth, C.J; Montovani, M.S. E Shukowsky, W. 1990. Mantle plumes and flood basalt stratigraphy in the Parana, South America. Geology, 18:1223-1226.

Meunier, A. (2005) Clays. Springer, Heidelberg, Germany.

Kern, C.D 2012. Argilominerais associados a zonas de segregação em basaltos da Bacia do Paraná na Região do Alto Uruguai – RS- Brasil, Santos. Painel, Congresso brasileiro de Geologia.

Bishop,J.L.,Lane,M.D.,Dyar,M.D. Brown,A.J. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: Smectites, kaolinite-serpentinies, chorites and micas. Lay Miner. 43, 35-54 (2008).

GEOQUÍMICA DE CARBONATITOS DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO ALTO PARANAÍBA

Caroline Siqueira GOMIDE[1,2];José Affonso BROD[3];Tereza Cristina JUNQUEIRA-BROD[3]

[1]Universidade de Brasília; [2] Universidade Estadual de Goiás, [3]Universidade Federal de Goiás
caroline.gomide@gmail.com

RESUMO

A Província Ígnea do Alto Paranaíba estabeleceu-se no Neocretáceo, em uma estrutura alongada NW-SE, denominada Arco do Alto Paranaíba. Os magmas alcalinos instalaram-se em encaixantes precambrianas das zonas interna e externa da Faixa de Dobramentos Brasília, entre o limite sudoeste do Cráton São Francisco e o limite nordeste da Bacia do Paraná. Formam pequenas intrusões, complexos carbonatíticos e volumosos derrames e piroclásticas kamafugíticos. A diversidade litológica da Província pode ser explicada por vários processos interligados de maneira complexa, como: fontes mantélicas com enriquecimento variável, diferentes profundidades de fusão parcial, múltiplas câmaras em diferentes profundidades, cristalização fracionada e imiscibilidade de líquidos. Neste trabalho, foram identificados dois diferentes grupos de calciocarbonatitos e três de magnesiocarbonatitos na Província. Os calciocarbonatitos e magnesiocarbonatitos pouco evoluídos apresentam tipicamente calcitas e dolomitas de alta temperatura, com exsoluções. Os primeiros calciocarbonatitos evoluem com aumento de BaO, CO_2, SrO, enquanto os mais tardios evoluem por aumento de MgO e Na_2O e queda de SrO. Os magnesiocarbonatitos menos evoluídos são caracterizados pelo aumento de BaO com a evolução, enquanto os mais evoluídos evoluem por aumento de BaO, SrO, Na_2O e CO_2. Outro tipo de magnesiocarbonatito é enriquecido em BaO, P_2O_5 e ETR, K_2O e MgO.

PALAVRAS-CHAVE: GEOQUÍMICA, APIP, CARBONATITOS

1 INTRODUÇÃO

A Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP), localizada entre o oeste de Minas Gerais e sul de Goiás, é uma das maiores províncias ultramáficas-ultrapotássicas mundiais (Gibson et al., 1995) e resulta de intenso magmatismo alcalino que gerou corpos intrusivos (diques, condutos, diatremas e complexos carbonatíticos) e extrusivos (lavas e piroclásticas) de afinidade kamafugítica (Brod et al., 2000; Brod et al., 2004; Carlson et al., 2007; Comin-Chiaramonti et al., 2005).. Os complexos carbonatíticos da APIP são intrusões multifásicas formadas por rochas das séries bebedourítica, carbonatítica e foscorítica.

Diversos estudos geoquímicos, mineralógicos, de isótopos estáveis (principalmente C, O) e radiogênicos (Sr, Nd, Pb, além dos sistemas Re-Os e Lu-Hf) tem sido realizados na APIP e outras províncias alcalinas da borda da Bacia do Paraná. Este trabalho apresenta resultados de geoquímica de rocha total em carbonatitos da APIP e classifica diferentes grupos de acordo com os dados geoquímicos, caracterizando a evolução dos carbonatitos.

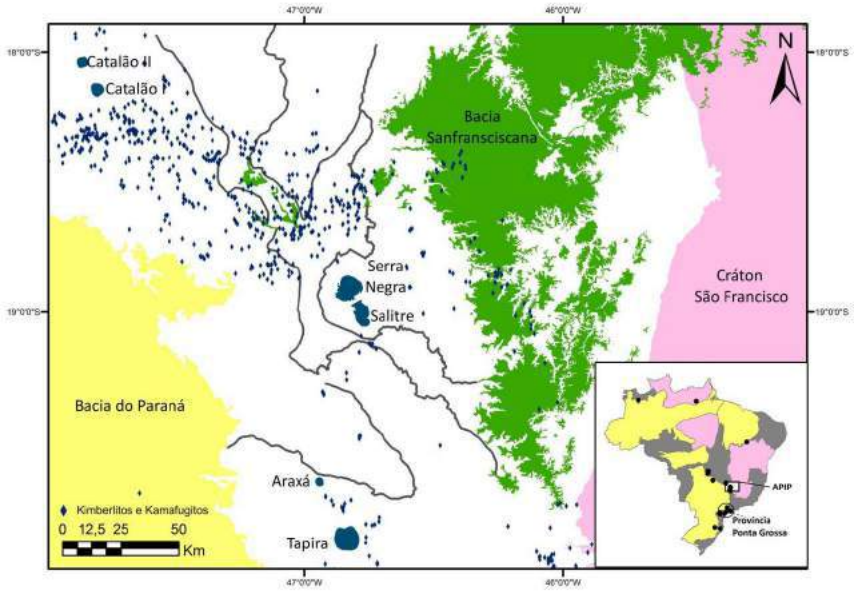


Figura 1 – Mapa da área de estudo, modificado a partir de Oliveira et al. (2004).

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos dados obtidos no presente trabalho e nas interpretações e modelos evolutivos de trabalhos anteriores sobre os complexos da APIP (Barbosa, 2009; Brod, 1999; Cordeiro et al., 2010; Cordeiro et al., 2011; Grasso, 2010; Palmieri, 2011; Ribeiro, 2008; Ribeiro et al., 2014) foi possível propor um esquema de classificação dos carbonatitos da província em função de sua composição mineralógica, química, características texturais e estágio evolutivo.

Os primeiros calciocarbonatitos evoluem com aumento de BaO, CO_2, SrO, indicando o aumento da quantidade de carbonato na rocha. BaO é baixo (até 0,5 %), K_2O, ETR e P_2O_5 diminuem com a evolução. Os calciocarbonatitos mais tardios apresentam abundantes microinclusões exsolvidas a partir da calcita hospedeira e evoluem por aumento de MgO e Na_2O e queda de SrO. Em alguns casos observam-se bolsões com cristais bem desenvolvidos de estroncianita, baritocalcita e norsethita, sugerindo que estas constituem fases liquidus neste estágio.

Os magnesiocarbonatitos menos evoluídos são caracterizados pelo aumento de BaO com a evolução, embora o BaO seja ainda baixo, se comparado aos demais magnesiocarbonatitos. Apresentam baixo P_2O_5 (até 0,2 %), que diminui sistematicamente, sinalizando o fracionamento de apatita. O comportamento semelhante de SrO e Na_2O provavelmente estão relacionados ao mesmo fator.

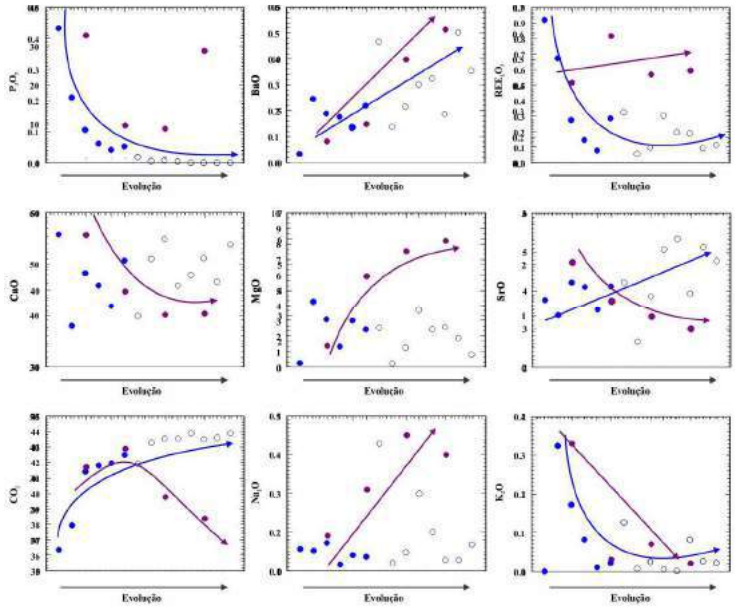


Figura 2 - Comportamento dos Óxidos de Elementos Maiores com o estágio de evolução nos calciocarbonatitos (azul – 1a, azul vazado – 1b, roxo – 2).

Os magnesiocarbonatitos mais evoluídos são dominados por dolomita e Fe-dolomita, evoluem por aumento de BaO, SrO, Na_2O e CO_2, e diminuição de P_2O_5, CaO e K_2O. Quantidades subordinadas de calcita, norsethita, burbankita e estroncianita ocorrem como fases liquidus. Microexsoluções em calcita são abundantes.

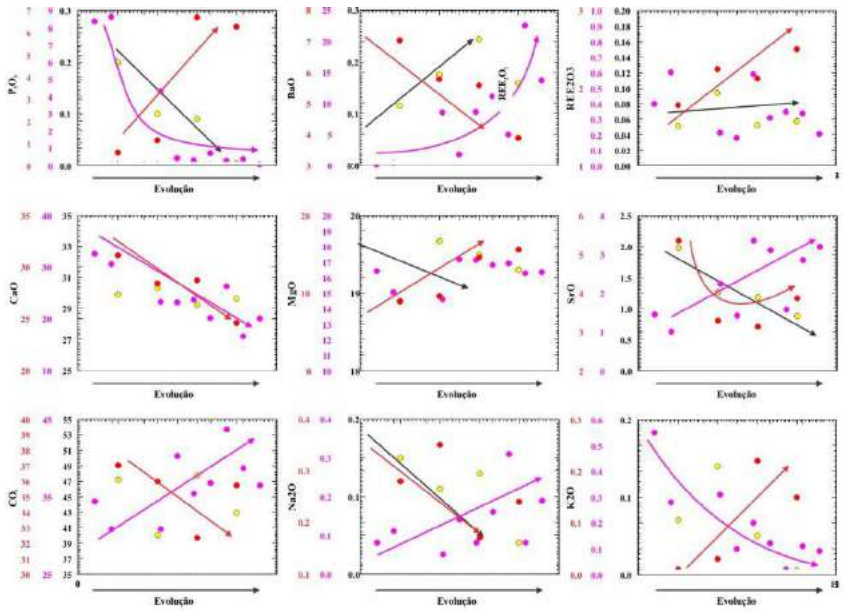


Figura 3 - Comportamento dos Óxidos de Elementos Maiores com o estágio de evolução nos magnesiocarbonatitos (amarelo – 3, magenta – 4, vermelho – 5).

Outro tipo de magnesiocarbonatito é enriquecido em BaO contido em barita, mas sem quantidades apreciáveis de norsethita. Dolomita apresenta microexsoluções de ancylita e burbankita. Aparecem neste grupo pela primeira vez quantidades apreciáveis de minerais

de terras raras cristalizados independentemente, compreendendo monazita e carbonatos comumente de hábito tabular e/ou acicular (ancylita, parisita e bastnaesita). O principal mineral de terras raras é monazita, ilustrado pelo aumento concomitante de P_2O_5 e ETR, que atingem até 7 e 2,5 % respectivamente, e confirmado por análises de MEV e microssonda eletrônica . Além de fósforo e terras raras, observa-se aumento de K_2O e MgO, e diminuição de BaO, CaO e CO_2 com a evolução. Um aspecto notável é a correlação negativa entre BaO e ETR neste grupo, não observada nos grupos anteriores.

3 REFERÊNCIAS

Barbosa, E.S.R., 2009. **Mineralogia e Petrologia do Complexo Carbonatítico-Foscorítico de Salitre**, MG, Universidade de Brasília, Brasília, 434 pp.

Brod, J.A., 1999. **Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil**. Ph. D. Thesis, University of Durham, Durham, UK, 486 pp.

Brod, J.A., Gibson, S.A., Thompson, R.N., Junqueira-Brod, T.C., Seer, H.J., Moraes, L.C., Boaventura, G.R., 2000. **The kamafugite-carbonatite association in the Alto Paranaíba igneous province, southeasthern Brazil**. Revista Brasileira de Geociências, 30: 408-412.

Brod, J.A., Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Junqueira-Brod, T.C., Barbosa, E.S.R., Riffel, B.F., Silva, J.F., Chaban, N., Ferrari, A.J.D., 2004. **Excursão 1. Geologia e mineralizações dos complexos alcalino-carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba**, Congresso Brasileiro de Geologia, XLII, Araxá, MG, pp. 1-29.

Carlson, R.W., Araujo, A.L.N., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Brod, J.A., Petrinovic, I.A., Hollanda, M., Pimentel, M.M., Sichel, S., 2007. **Chemical and isotopic relationships between peridotite xenoliths and mafic-ultrapotassic rocks from Southern Brazil**. Chemical Geology, 242(3-4): 415-434.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Speziale, S., 2005. **Carbonatites from Southeastern Brazil: a model for the carbon and oxygen isotopic variations**. In: Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B. (Eds.), Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. EDUSP/FAPESP, São Paulo, pp. 629-656.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Dantas, E.L., Barbosa, E.S.R., 2010. **Mineral chemistry, isotope geochemistry and petrogenesis of niobium-rich rocks from the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Central Brazil**. Lithos, 118: 223-237.

Cordeiro, P.F.O., Brod, J.A., Santos, R.V., Dantas, E.L., de Oliveira, C.G., Barbosa, E.S.R., 2011. **Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopes of carbonates as indicators of magmatic and post-magmatic processes of phoscorite-series rocks and carbonatites from Catalo I, central Brazil.** Contributions to Mineralogy and Petrology, 161(3): 451-464.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Leonardos, O.H., Dickin, A.P., Mitchell, J.G., 1995. **The Late Cretaceous Impact of the Trindade Mantle Plume - Evidence from Large-Volume, Mafic, Potassic Magmatism in Se Brazil**. Journal of Petrology, 36(1): 189-229.

Grasso, C.B., 2010. **Petrologia do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Serra Negra, MG**, Universidade de Brasília, Brasília, 209 pp.

Palmieri, M., 2011. **Modelo Geológico e Avaliação de Recursos Minerais do Depósito de Nióbio Morro do Padre, Complexo alcalino-carbonatítico Catalão II, GO**. Universidade de Brasília, Brasília, 130 pp.

Ribeiro, C.C., 2008. **Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do Complexo Carbonatítico de Catalão I, GO**. Universidade de Brasília, Brasília, 473 pp.

Ribeiro, C.C., Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Palmieri, M., Cordeiro, P.F.O., Torres, M.G., Grasso, C.B., Barbosa, E.S.R., Barbosa, P.A.R., Ferrari, A.J.D., Gomide, C.S., 2014. **Potencial e controles metalogenéticos de ETR, Ti e Nb em províncias alcalino-carbonatíticas brasileiras, Metalogenia das Províncias Tectônicas do Brasil**. CPRM, Brasília, pp. 559-589.

Santos, R.V., Clayton, R.N., 1995. **Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: a study of Brazilian alkaline complexes**. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 59(7): 1339-1352.

REVISÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS GEOQÚIMICOS DAS ROCHAS VULCÂNICAS EFUSIVAS DA FORMAÇÃO ARRAIAS DO GRUPO ARAÍ, FAIXA BRASÍLIA–GO

SILVA C.C[1], SOUZA V. S[2], BOTELHO N. F[2], MARTINS. M. V.C[3]

[1]Programa de Pós-Graduação em Geologia-Universidade de Brasília, email:cleverton_silva02@yahoo.com.br;
[2] Universidade de Brasília, e-mail: vsouza@unb.br e e-mail: nilsonfb@unb.br.
[3]Programa de Iniciação Científica- Universidade de Brasília, e-mail: monielle_116@hotmail.com

Resumo

O Grupo Araí é caracterizado por apresentar na Formação Arraias um grande volume de rochas vulcânicas efusivas paleoproterozoicas. Esse vulcanismo é representado por uma associação bimodal, composta por riolitos, riodacitos, dacitos e basaltos, cujas composições de SiO_2 variam de 47 a 80%. As rochas félsicas são predominantemente peraluminosas e os basaltos exclusivamente metaluminosos, apresentando afinidades com a Série Toleítica. Observa-se uma excelente correlação linear negativa entre SiO_2 e CaO, MgO, FeO_t e TiO_2 e um boa correlação positiva entre o K_2O e SiO_2, evidenciando o papel mais importante dos minerais ferromagnesianos nas rochas básicas e do feldspato alcalino nas amostras ácidas. Os padrões de ETR apresentam fracionamento de ETRLeves em relação aos ETRPesados com anomalias negativas de Ta, P, Ti e Nb e anomalias positivas de Y, Zr e Ce. Em diagramas de afinidade tectônica, Rb x (Y+Nb) e Zr-Ti/100-Y*3 essas rochas alocam-se preferencialmente no campo das rochas geradas em ambiente intraplaca e, os valores baixos de εNd sugerem uma forte contaminação crustal durante a geração ou gênese desses magmas, caracterizando um magmatismo intracontinental.

Palavras-chave: Vulcanismo Bimodal; Paleoproterozoico; Magmatismo Intracontinetal

1. Introdução

A Formação Arraias é uma sequência continental intermediária com idade em torno de 1,77-1,58 Ga, localizada na porção nordeste do Estado de Goiás (Pimentel & Botelho 2001). Essa unidade é caracterizada por apresentar um volumoso registro de rochas vulcânicas efusivas e piroclásticas intercaladas e associadas com as sequências sedimentares sin a pós-rifte.

As sequências sedimentares sin a pós-*rifte* e as rochas vulcânicas do Grupo Araí foram, em parte, obliteradas pela orogênese colisional Brasiliana, ocorrida no Neoproterozoico, a qual imprimiu ao conjunto de rochas dobramento, metamorfismo e transporte de oeste para leste, gerando a unidade geotectônica denominada Faixa Brasília (Fuck *et al*. 2005, Alvarenga *et al*. 2007).

Entre o final da década de 1990 e início da década de 2000, foram realizados na região vários levantamentos geológicos nas escalas de 1:100.000 e 1:50.000, desenvolvidos

pelo Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, através dos trabalhos finais de graduação (TF).

Embora esses TF's tenham gerado uma boa quantidade de informações sobre as distribuições dessas rochas vulcânicas da Formação Arraias, existe a latente necessidade de integração dessas informações com o foco especial na geoquímica. Tal integração permitirá avançar sobre os principais processos petrogenéticos responsáveis pela geração dessas rochas.

2. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento da presente pesquisa, fez-se uma compilação dos dados geoquímicos obtidos durante os levantamentos geológicos em escala de 1:100000 e 1:50000, realizados pelo Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, nos anos de 1995, 1998, 1999, 2001 e 2005 através dos trabalhos finais de graduação.

3. Resultados e Conclusões

O vulcanismo presente na Formação Arraias é caracterizado por uma associação bimodal, representado por riolitos a riodacitos, dacitos e basaltos (Fig.1), com teores de SiO_2 variando de 47 a 80% e hiperstênio normativo. No diagrama que utiliza os índices de saturação em alumina, observa-se que os termos básicos são essencialmente metaluminosos, enquanto as rochas ácidas posicionando-se predominantemente no campo das rochas peraluminosas (Fig.2)

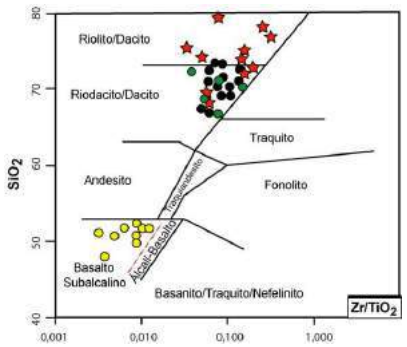


Figura 1. Diagrama de classificação de Winchester & Floyd (1977), aplicado para as rochas vulcânicas efusivas da Formação Arraias, no Grupo Araí. Os círculos amarelos, verdes e pretos correspondem aos basaltos, dacitos e riodacitos, respectivamente, e as estrelas representam os riolitos.

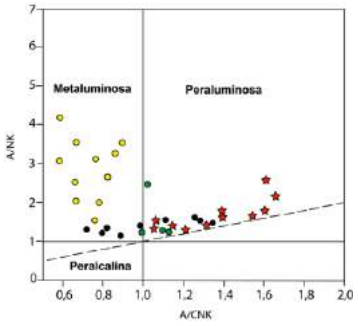


Figura 2. Diagrama, em moles, de Maniar & Piccolli (1989), utilizando os índices de Shand (1943). A/NK:Al_2O_3/(Na_2O+K_2O) *versus* A/CNK:Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O). Os círculos amarelos, verdes e pretos correspondem aos basaltos, dacitos e riodacitos,respectivamente, e as estrelas representam os riolitos.

Quando lançados no diagrama AFM de Irvine & Baragar (1971) os basaltos exibem uma afinidade com as rochas da Série Toleítica (Fig.3).

Os diagramas do tipo *Harker* revelam comportamentos distintos para o conjunto de rochas estudadas (Fig.4). Os elementos FeOt, MgO, CaO, TiO_2, Na_2O e Al_2O_3 apresentam uma correlação linear negativa bem clara com o aumento dos valores de SiO_2, enquanto o K_2O e o mostram uma boa correlação positiva, evidenciando o papel dos minerais

ferromagnesianos para os termos básicos e do feldspato alcalino nas rochas mais evoluídas, com enriquecimento dos álcalis em relação ao ferro nas rochas.

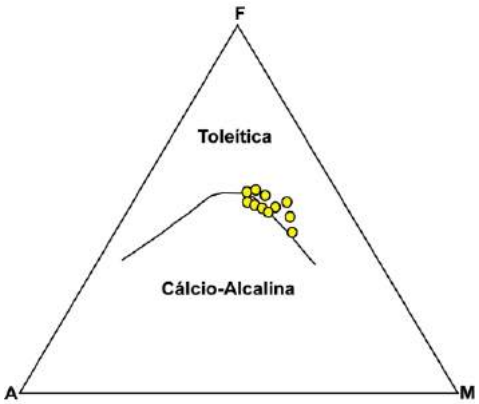


Figura 3. Diagrama AFM de Irvine & Baragar (1971), aplicado para os basaltos da Formação Arrias, no Grupo Araí. **A**: Na_2O+K_2O; **M**: MgO; **F**: FeOt.

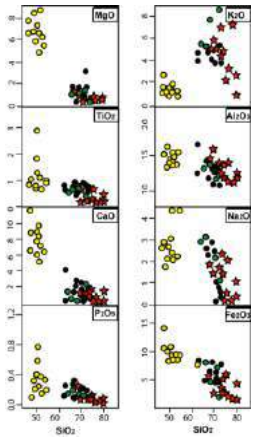


Figura 4. Diagrama Harker (SiO_2 *Versus* maiores), aplicado para as rochas vulcânicas efusivas da Formação Arrias, no Grupo Araí. Os círculos amarelos, verdes e pretos correspondem aos basaltos, dacitos e riodacitos, respectivamente, e as estrelas representam os riolitos.

Ao plotar os dados dos basaltos do Grupo Araí no diagrama discriminante Ti-Y-Zr (Pearce & Can, 1973), observa-se que o conjunto de rochas apresenta características intermediárias entre as séries dos basaltos toleíticos e alcalinos, sendo distribuídos nos campos dos basaltos intraplaca e basaltos alcalinos (Fig.5).

Os basaltos quando lançados no diagrama Nb/Y *versus* P_2O_5 alocam-se exclusivamente no campo dos Basaltos Toleíticos Continentais (Fig.6). Para as rochas mais evoluídas, utilizou-se o diagrama Rb *versus* Y+Nb de Pearce (1984), neste diagrama as todas as amostras exibem afinidade com aqueles granitos gerados em ambiente intraplaca (Fig.7).

O diagrama multielementar normalizado pelo MORB (Pearce 1983) mostra espectros distintos para as rochas básicas e félsicas, com enriquecimento de ETRleves em relação aos ETRPesados e anomalias negativas de Ta, P, Ti e Nb e anomalias positivas de Y, Zr e Ce (Fig. 8).

Pimentel e Botelho (2001) obtiveram composições isotópicas de Nd para cinco amostras de rochas vulcânicas do Grupo Araí, sendo três delas félsicas e as outras duas de basaltos. O conjunto de amostras apresentam valores de εNd (T) variando de -1.5 até -5.9, e idades modelo de 2,59 e 2,22 Ga.

O caráter bimodal do vulcanismo, a ocorrência de lavas ricas em ferro e titânio, altos conteúdos de LILE, altas razões Y/Nb e enriquecimento de ETRLeves, além da presença de hiperstênio normativo são características diagnósticas para as suítes toleíticas (Sial & McReath, 1984, Houseman & England, 1986). Os baixos valores de εNd para as rochas básicas e félsicas, sugerem uma forte contaminação crustal durante a geração ou gênese desses magmas característico de magmatismo intracontinental.

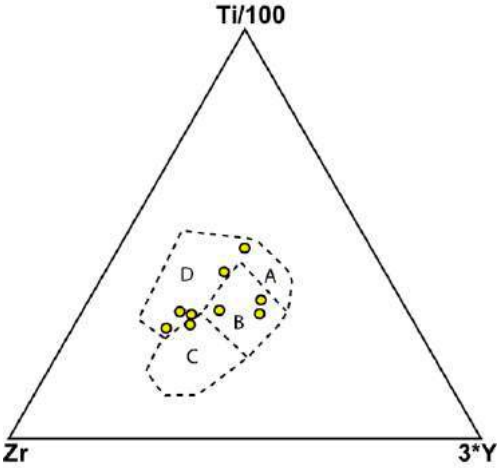


Figura 5. Diagrama Ti-Zr-Y de Pearce & Cann (1973) aplicado aos basaltos da Formação Arrias, no Grupo Araí. **A**: Basalto Toleítico de Arcos de Ilha; **B**: Basalto de Cordilheira Meso-Oceânica, Basalto Toleítico de Arcos de Ilha, Basalto Alcalino Continental; **C**: Basalto Alcalino Continental; **D**: Basalto Intraplaca.

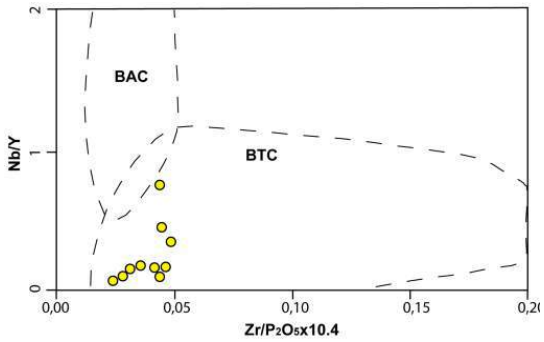


Figura 6. Diagrama discriminante Nb/Y vs Zr/P_20_5 de Floyd & Winchester (1975) aplicado para os basaltos da Formação Arraias, Grupo Araí**. BTC**: Basaltos Toleíticos Continentais; **BAC**: Basaltos Alcalinos Continentais.

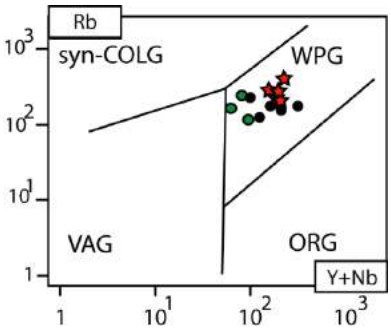


Figura 7. Diagrama para classificação dos ambientes geotectônicos de Pearce *et al.* (1984), com as amostras mais evoluídas. Granito.Intraplaca (WPG),Granito de Arcos vulcânicos (VAG) e Granito de cadeias meso-oceânicas (ORG). Os círculos, verdes e pretos correspondem aos dacitos e riodacitos, respectivamente, e as estrelas representam os riolitos.

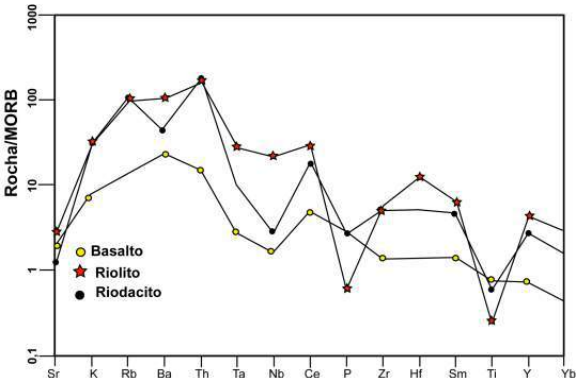


Figura 8. Diagrama Multielementar de variação normalizado pelo MORB de Pearce (1983).

Agradecimentos: Universidade de Brasília e MCTI/CNPq

Referências Bibliográficas

Alvarenga, C. J. S., Botelho, N. F., Dardene, M. A., Lima, O. B., Machado, M. A. 2007. Cavalcante- SD.23-V-C-V, escala 1:100.000. Nota explicativa integrada com Monte Alegre de Goiás e Nova Roma. Goiás: UnB/CPRM. 67p

Floyd, P. A. and Winchester, J. A. 1975. Magma type and tectonicsetting discrimination using immobile elements. *Earth planet*. Sci Lett. **27**, 211-218

Fuck, R.A., Pimentel M.M., Soares J.E.P., Dantas E.L. 2005. Compartimentação da Faixa Brasília. *In*: SBG, Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, 9, Atas, p. 26-27

Houseman,G. & England, P.: 1986. A dynamic model of continental extension and sedimentary basin formation. - *J.Geophys.Res*., **91**, B1719-B1729.

Irvine, T.N.; Baragar W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of commons volcanic rocks. *Canadian of Journal of Earth science.*,**8**, p. 523-548.

Maniar P.D., Piccoli P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of American Bulletin*, **101:** 635 – 643

Pearce, J. A. and Cann, J. R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks using trace element analysis. Earth planet. Sei. Lett. 19.

Pearce J.A. Trace. 1983. element characteristics of lavas destructive plate boundaries *In*: Thorper R.S. (Ed), Andesites. Willey, Chichester, p. 525-548.

Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, **25**: 956 - 983

Pimentel, M. M. & Botelho, N. F. 2001. Sr and Nd isotopic characteristics of 1,77-1,58 Ga rift related granites and volcanics of the Goiás tin province, Central Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **73**: 263 – 276

Sial, A.N. & McReath, I. 1984. *Petrologia Ígnea*. Ed. SBG, 177 p.

Winchester J.A.; Floyd P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*,**20**, p. 325-343.

PETROLOGIA DO GNAISSE TRIUNFO: COMPLEXO METAMÓRFICO SERRA DO BAÚ, TERRENO PARAGUÁ, SW DO CRÁTON AMAZÔNICO

Débora Almeida FARIA[1]; Amarildo Salina RUIZ.[2]; Moacir José Buenano MACAMBIRA[3], João Batista MATOS[4]; Diego Couto do NASCIMENTO[5]; Maria Zélia Aguiar de SOUSA [6]

[1]Departamento de Recursos minerais, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, e-mail: defaal.debora@gmail.com;
[2] Departamento de Geologia Geral, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, e-mail: asruiz@gmail.com
[3]Laboratório de Geologia Isotópica - Pará-Iso, Universidade Federal do Pará - UFPA, e-mail: moamac@ufpa.br;
[4]Departamento de Recursos Minerais, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, e-mail: jmatos@ufmt.br;
[5]Instituto de Engenharia – Universidade Federal de Mato Grosso, e-mail: newtongeologia@hotmail.com;
[6]Departamento de Recursos Minerais, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, e-mail: prof.mzaguiar@gmail.com.

Resumo

O Gnaisse Triunfo aflora no sudoeste do Estado de Mato Grosso, na região da Serra de Santa Bárbara, imediações da Vila Triunfo, fronteira Brasil-Bolívia, e está inserido no Terreno Paraguá-Complexo Metamórfico Serra do Baú. Os dados geológicos, petrográficos e geoquímicos demonstram que essas rochas são ortoderivadas, de composição granodiorítica a granítica. Geoquimicamente, essas rochas constituem uma sequência félsica formada a partir de um magmatismo subalcalino, do tipo cálcio-alcalino de alto potássio, metaluminoso a peraluminoso. No contexto tectônico do Terreno Paraguá, os dados obtidos indicam que o Gnaisse Triunfo é correlato aos gnaisses do Complexo Gnáissico Chiquitania descritos em território boliviano.
Palavras-chave: SW do Cráton Amazônico, Terreno Paraguá, Gnaisse Triunfo.

Abstract

The Triunfo Gneiss occurs on the southwestern of Mato Grosso state, in the region of the Santa Barbara range, vicinity of Vila the Triunfo, Brazil-Bolivia boundary, and is inserted into the Paragua Terrane- Serra Baú Metamorphic Complex. Geological, petrographic and geochemical data show that these rocks are ortoderivated and of granodiorite to granitic in composition. Geochemically, these rocks are a felsic sequence formed from a subalkaline magma, high potassium calcium-alkaline type metaluminous to peraluminous. In the Paragua Terrane tectonic context, the data indicate that the Triunfo Gneiss is correlate to rocks of the Chiquitania Gneissic Complex described in Bolivia.
Keywords: SW Amazonian Craton, Paraguá Terrane, Triunfo Gneiss.

1. Introdução

No sudoeste do Estado de Mato Grosso, na região da Serra de Santa Bárbara, imediações da Vila Triunfo, fronteira Brasil-Bolívia, o embasamento pré-cambriano encontra-se encoberto por rochas metassedimentares dos grupos Sunsás e Aguapeí, além de extensa cobertura sedimentar das bacias de retroarco andinas (Chaco Boliviano, Pantanal Matogrossense e Alto Guaporé). Nesta região, ocorrências de rochas pré-cambrianas pertencentes ao Terreno Paraguá são reportadas desde Almeida *et al.* (1976), entretanto

ainda existe grande carência de dados geológicos, devido principalmente a poucas exposições desse embasamento.

Para região do oriente boliviano, Litherland *et al.* (1986) propuseram um empilhamento estratigráfico composto por rochas do Complexo Granulítico Lomas Manechis (>1,9 Ga), intercaladas com gnaisses migmatíticos do Complexo Gnáissico Chiquitania e com rochas metassedimentares do Grupo Xistos San Ignácio. Por sua vez, Boger *et al.* (2005) sugeriram que o Complexo Granulítico Lomas Manechis e o Complexo Gnáissico Chiquitania fossem contemporâneos e formados em orogêneses anteriores às San Ignácio e Sunsás.

No Brasil, os trabalhos mais recentes (Bettencourt *et al.* 2010; Ruiz *et al.*, 2011; Figueiredo *et al.*, 2013; Faria *et al.*, 2014; França *et al.*, 2014), sugerem um empilhamento litológico para o Terreno Paraguá correlato ao proposto para as unidades descritas em território boliviano. Este trabalho tem o objetivo de apresentar as principais características geoquímicas do Gnaisse Triunfo, incluído no Complexo Metamórfico Serra do Baú (correlato ao Complexo Gnáissico Chiquitania) buscando contribuir para a evolução do conhecimento geológico do Terreno Paraguá.

2. Materiais e Métodos

Para realização desta pesquisa foram feitas análises químicas em rocha total no *Acme Analytical Laboratories LTD.* (Vancouver, Canadá). Os conteúdos de elementos maiores e menores expressos em óxidos (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3t, MgO, CaO, Na_2O, TiO_2, Cr_2O_3, P_2O_5 e PF), foram dosados por ICP-ES e os elementos-traço (Zn, Cu, Ni, Au, Pb, Ba, Be, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, W, Zr e Bi), incluindo terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) foram determinados por ICP-MS. O tratamento dos dados de química de rocha contou com a utilização do *software GCDkit 3.0* e a interpretação dos resultados das análises buscou a caracterização litoquímica, a natureza do magmatismo e sua ambiência tectônica.

3. Resultados e Discussão

As rochas do Gnaisse Triunfo constituem uma série félsica pouco expandida, com valores de SiO_2 entre 63,9 e 72,8 %. Apresentam correlações lineares negativas entre SiO_2 e TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 MgO, CaO e P_2O_5, (diagramas de Harker), indicam um provável fracionamento de plagioclásio e de minerais máficos primários, tais como biotita e titanita, durante a diferenciação magmática dos protólitos do Gnaisse Triunfo.

As rochas classificam-se quimicamente como granodioríticas e graníticas da Série Subalcalina (diagrama sílica *versus* álcalis). Da mesma forma, os pontos representativos das amostras localizam-se nos campos do quartzo monzonitos e granodioritos no diagrama Q-P(Debon & Le Fort, 1983).

Os resultados analíticos sugerem que o magmatismo que originou os protólitos do Gnaisse Triunfo possuía afinidade intermediária entre cálcio-alcalina e cálcica (diagrama Na_2O+K_2O-CaO *versus* SiO_2; Frost *et al.* 2001), com variação para alto potássio (K_2O *versus* SiO_2; Peccerillo & Taylor 1976), além de apontar para uma natureza essencialmente metaluminosa (A/CNK *versus* A/NK; Maniar & Piccoli 1989).

Quanto à ambiência tectônica de formação do protólito do Gnaisse Triunfo, foram utilizados os diagramas Rb *versus* Y+Nb e Hf–Rb–Ta propostos, respectivamente, por Pearce *et al.* (1984) e Harris *et al.* (1986), que sugerem um magmatismo gerado em arco magmático.

O padrão de Elementos Terras Raras, quando normalizados pelo condrito de Nakamura (1977), demonstra o enriquecimento dos elementos terras raras leves em relação aos pesados demonstra o enriquecimento dos terras raras leves em relação aos pesados evoluídos a partir da anomalia de Eu, decorrente do fracionamento de plagioclásio.

4. Conclusões

O Gnaisse Triunfo faz parte dos ortognaisses que compõem o Complexo Metamórfico Serra do Baú e aflora em pequenas porções descontínuas. É intrudido pelos granitos Tarumã e Betel e apresenta xenólitos de anfibolitos pertencentes ao Complexo Metamórfico Ricardo Franco.

Os dados geoquímicos obtidos para as rochas aqui estudadas indicam uma sequência félsica formada por um magmatismo subalcalino, do tipo cálcio-alcalino de alto potássio, aumento da peraluminosidade e, segundo o diagrama AFM, com um conteúdo na série cálcio-alcalina. Essas características podem ser evidencias de mecanismos de cristalização fracionada associado à contaminação crustal.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos Grupos de Pesquisa em Evolução Crustal e Tectônica – Guaporé – UFMT e Geologia Isotópica - UFPA, ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia de Geociências da Amazônia (GEOCIAM), a Universidade Federal do Pará (UFPA) e a Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT) pelo apoio prestado e a primeira autora agradece ao CNPq pelo período de concessão da bolsa de doutorado.

Referências

Almeida F.F.M., Hasui Y., Brito Neves B.B. - 1976 - *The upper Precambrian of South America*.Bol. Inst. Geoc., USP, 7: 45-80.

Bettencourt J. S, Leite Jr W. B., Ruiz A. S., Matos R., Payolla B. L., Tosdal R. M. 2010. The Rondonian-San Ignácio Province in the SW Amazonian Craton: an overview. *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 29, Issue 1, Pags. 28-46.

Boger S.D., Raetz M., Giles D., Etchart E., Fanning C.M. 2005. U-Pb age data from the Sunsas region of Eastern Bolivia, evidence for the allochthonous origin of the Paraguá Block. *Precambrian Research*, 139: 121-146.

Debon F. e Le Fort P. (1983): A chemical mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Science*, **73**: 135-149.

Faria D.A., Ruiz A.S., Matos J.B., Sousa M.Z.A., Lima G.A., Macambira M.J.B. 2014. Geology, Geochemistry, and Geochronology (U-Pb) of the Rio Fortuna Gneiss – Serra do Baú Intrusive Suite – Paraguá Terrane – SW Amazonian Craton. *Brazilian Journal of Geology*, **44**(1): 139-154.

Figueiredo F.L.P., Ruiz, A.S., Sousa M.Z.A., Macambira M.J.B. 2013. Ortognaisse Turvo – registro de magmatismo Paleoproterozóico no Terreno Paraguá - SW do Cráton Amazônico. *Brazilian Journal of Geology*, **43**(2):401-422.

França O., Ruiz A.S., Sousa M.Z.A., Batata M.E.F., Lafon J.M. 2014. Geology, petrology, U-Pb (SHRIMP) geochronology of the Morrinhos granite – Paraguá terrane, SW Amazonian Craton: implications for the magmatic evolution of the San Ignácio orogeny. Brazilian Journal of Geology, 44 (3): 215-432.

Frost B. R., Barnes C. G, Collins W. J., Arculus R. J., Ellis D. J., Frost C. 2001. A geochemical classification for granitic rocks. Journal of Petrology 42, 2033–2048.

Harris N.B.W., Pearce J.A, Tindal A.G. 1986. *Geochemical characteristics of collision-zone magmatism*. In: M.P. Coward & A.C. RIES (ed.) Collision Tectonics. London. The Geol. Soc. Spec. Bull., 19:67-81.

Maniar P. D. & Piccoli P. M. 1989. *Tectonic discrimination of granitoids*. Geol. Soc. Amer. Bull., 101:635-643.

Nakamura K. 1977. *Volcanoes as a possible indicator of tectonic stress orientation: principle and proposal.* J. Volcanol. Geotherm. Res., 2:1-16.

Peccerillo, R. & Taylor, S. R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. Contributions to Mineralogy and Petrology 58, 63-81.

Pearce J. A., Harris N. B. W., Tindle A. G. 1984. *Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks*. J. Petrol., 25(4):956-983.

Ruiz A. S., Sousa M. Z. A., Matos J. B., Macambira M.J.B., Lima G.A. 2011. Cráton ou Terreno Paraguá? Uma discussão baseada em novos dados geológicos e geocronológicos do SW do Cráton Amazônico em território brasileiro. *In*: XIII SNET, Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, Campinas, *Short Paper*, p. 239-242.

Mineralogia e química mineral do minério da mina de Bonfim, Rio Grande do Norte

Eduardo V. SANTOS[1], Nilson F. BOTELHO[1], Claudinei G. OLIVEIRA[1], Eduardo H. Rodrigues Pereira[1,2]

1 - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, Brazil. E-mail: eduardovalentindossantos@gmail.com, gouveia@unb.br, nilsonfb@unb.br.

2- Mineração Nosso Senhor do Bonfim.

Resumo: Análises de química mineral detalhadas foram realizadas visando a caracterização do minério da mina de tungstênio e ouro do Bonfim, usando microscópio de luz polarizada transmitida e refletida, microssonda eletrônica e microscópio eletrônico de varredura. Além da scheelita, que não foi estudada, foram identificados os minerais metálicos joseíta, bismuto nativo, ouro nativo, hedleyita, molibdenita, gersdorffita, bismutinita, calcopirita e pirrotita. Os minerais de ganga dos escarnitos são diopsídio, tremolita-actinolita, epidoto, zoizita-clinozoizita, titanita, muscovita, plagioclásio, K-feldspato-, clorita, apatita e calcita/dolomita. A associação mineralógica encontrada nas amostras estudadas é semelhante às descrições da literatura, entretanto, os minerais gersdorffita e hedleyita são descritos pela primeira vez no depósito Bonfim.

Palavras chaves: Bonfim, escarnito, ouro, bismuto.

Abstract: Chemical and petrological analyses were performed to characterize the gangue and ore minerals of the Bonfim tungsten-gold mine, using transmitted and reflected polarized light microscope, electron probe and scanning electron microscope. In addition to scheelite, which has not been studied, the metallic minerals identified were joseite, native bismuth, native gold, hedleyite, molybdenite, gersdorffite, bismuthinite, chalcopyrite and pyrrhotite. The gangue minerals in the skarn are diopside, tremolite-actinolite, epidote, zoisite-clinozoisite, titanite, muscovite, plagioclase, K-feldspar-sericite, chlorite, apatite and calcite/dolomite. The mineralogic association found in the studied samples resembles that described in the literature, however, the minerals gersdorffite and hedleyite are described for the first time in the Bonfim deposit.

Keywords: Bonfim, skarn, gold, bismuth.

1.Introdução:

A Faixa Móvel Seridó (FMS), representa o segmento nordeste da Província Borborema[1]e é localizada à norte do lineamento de Patos. Ela consiste de um embasamento gnáissico Arqueano a Paleoproterozóico, uma sequência metassedimentar, constituída de quartzitos e mármores, e uma suíte ígnea do Brasiliano. Ela é conhecida por conter diversos escarnitos notórios por serem ricos em tungstênio emolibdênio, cuja exploração se dá desde a década de 1940. O escarnito da mina do Bonfim só foi descoberto posteriormente e é diferente de todos os outros da FMS por conter mineralização não só de tungstênio e molibdênio, mas também de ouro e bismuto. O modelo metalogenético do depósito do Bonfim é relacionado a escarnitos reduzidos que ocorrem no contato entre mármores e xistos, próximos a intrusões graníticas Brasilianas[2][3], porém, a origem dos metais ainda é tema de discussão. O trabalho aqui descrito é focado na caracterização do ouro, bem como dos demais minerais metálicos da paragênese do minério.

2.Materias e Métodos:

Lâminas polidas e seções polidas foram analisadas por meio de microscópio de luz polarizada transmitida e refletida, visando a identificação dos diferentes minerais e entendimento de suas relações texturais. Dessa maneira, alvos foram selecionados para posteriores análises. As análises de química mineral foram feitas usando uma microssonda eletrônica modelo JEOL JXA-8230 equipada com cinco espectrômetros WDS no Laboratório de Microssonda Eletrônica da Universidade de Brasília. As condições analíticas implementadas foram 20kV de voltagem de aceleração e 20nA de feixe de corrente. O tempo de contagem para todos os elementos no pico e background foram 10 e 5 segundos, respectivamente.

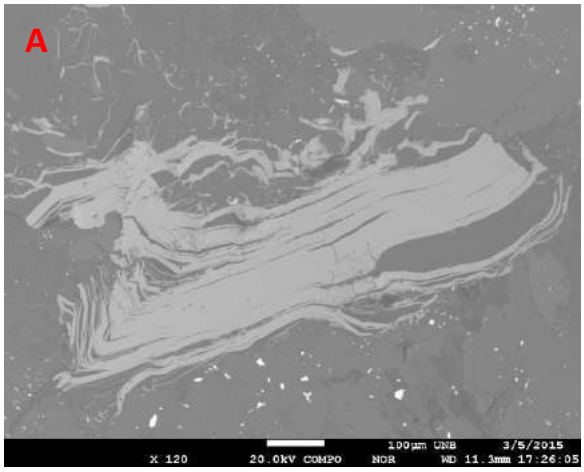
3.Resultados:

Mais de mil análises foram realizadas, permitindo a idenficação dos minerais metálicos joseíta, bismuto nativo, ouro nativo, hedleyita, molibdenita, gersdorffita, bismutinita, calcopirita e pirrotita (Tabelas 1 e 2) e dos minerais de ganga diopsídio, tremolita-actinolita, epidoto, zoizita-clinozoizita, titanita, muscovita, plagioclásio, K-feldspato-sericita, clorita, apatita e calcita, que não serão detalhados nesse trabalho. O minério do escarnito ocorre de maneira disseminada, e em termos de composição modal, cerca de 90% corresponde aos minerais bismuto nativo, bismutinita e joseíta, e os 10% restantes divididos entre molibdenita, pirrotita, calcopirita, hedleyita, gersdorffita e ouro nativo. Os minerais joseíta e bismuto nativo apresentam características ópticas muito similares, são ambos altamente reflectantes, apresentam cores creme-amareladas e ocorrem em agregados com mais fases minerais, ou em grãos individuais sem nenhum hábito característico. Já o mineral bismutinita, tem menor reflectância e apresenta-se com cores mais róseas, tal mineral aparece tanto em agregados poliminerálicos, juntamente com joseíta, bismuto nativo e ouro nativo, ou na forma de grãos individuais. Os minerais hedleyita e gersdorffita têm ocorrência restrita, a hedleyita apresenta características ópticas similares às da bismutinita e ocorre tanto em agregados com bismuto nativo e calcopirita, quanto em grãos isolados, o mineral gersdorffita geralmente ocorre como grãos isolados e apresenta baixa reflectância e cor cinza. O mineral molibdenita é amplamente encontrado no escarnito do Bonfim, apresentando frequentemente grãos milimétricos e hábito foliado. O ouro nativo no Bonfim apresenta alta concentração de prata, alterando suas características ópticas. Dessa maneira, ele apresenta cor amarelada menos intensa, podendo ser confundido com o bismuto nativo e a joseíta, ocorrendo tanto em aglomerados minerais, quanto em grãos isolados.

4.Discussões:

A natureza polimetálica e o modelo metalogenético do depósito de Bonfim podem ser usados como importantes guias para a exploração de escarnitos na Faixa Móvel Seridó. Os resultados obtidos de química mineral podem ser usados para auxiliar no processamento do minério.

Referências Bibliográficas: [1] Almeida FFM, Hasui Y, Brito Neves BB, Fuck RA (1981) Brazilian structural provinces: an introduction. Earth Sci Rev 17:1–29 [2] Souza Neto J.A., Legrand J.M., Vonfinger M., Pascal M.L & Sonnet P. 2008. W–Au skarns in the Neo-Proterozoic Seridó Mobile Belt, Borborema Province in northeastern Brazil: an overview with emphasis on the Bonfim deposit. Mineralium Deposita, 43: 185-205. [3] Souza Neto JA (1999) Genesis of the Bonfim and Itajubatiba gold skarn deposits, northeastern Brazil: a study based on isotopes, trace elements and fluid inclusions. DrSc thesis, Univ Catholique de Louvain, Belgium.



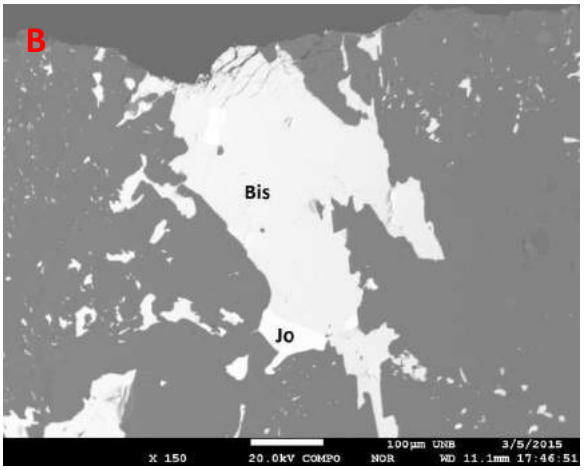
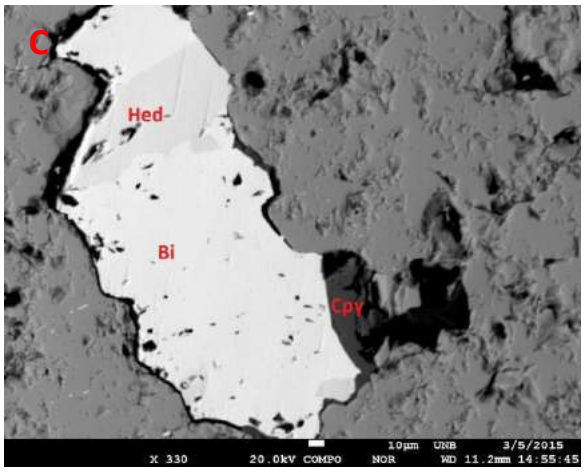


Figura A - Cristal individual de molibdenita (MEV). Figura B - Aglomerado mineral de bismutinita e joseíta (MEV).



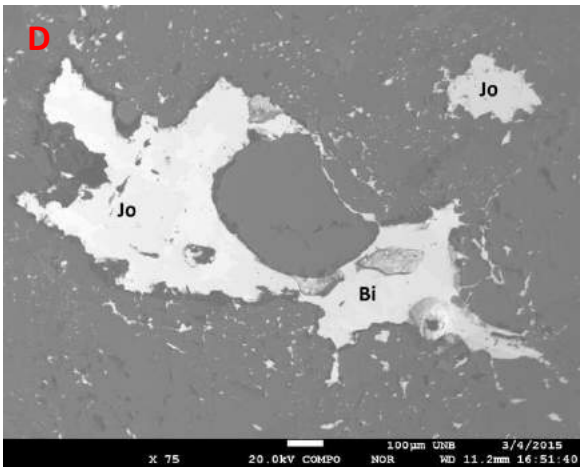


Figura C - Aglomerado mineral com bismutinita, calcopirita e hedleyita (MEV). Figura D- Agloramerado mineral de Bi nativo e joseíta(MEV).

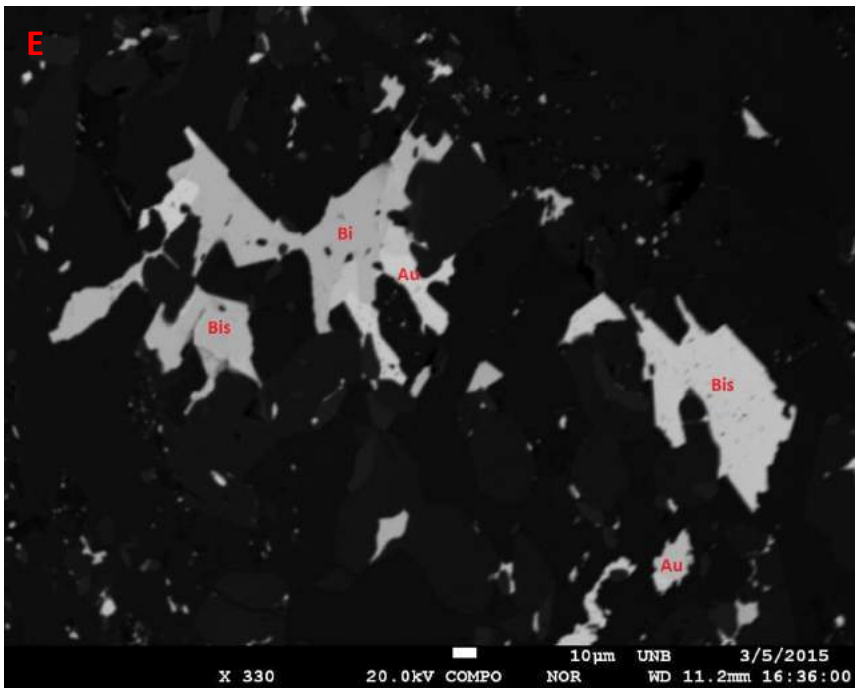


Figura E - Aglomerado mineral com Bi nativo, bismutinita e Au nativo e grãos individuais de bismutinita e Au nativo (MEV).

Análises Minerais	Bi	Joseíta	Bismutinita	Hedleyita	Molibdenita	Gersdorffita	Calcopirita	Pirrotita
Bi (wt%)	99,66	82,94	80,41	77,42	0,61	0,04	0,32	0,11
Fe	0,00	0,12	0,00	0,03	0,00	6,91	29,26	58,83
Cu	0,04	0,00	0,16	0,00	0,00	0,04	33,61	0,02
Pb	0,00	0,10	0,00	0,00	0,18	0,00	0,20	0,10
Ni	0,01	0,00	0,06	0,00	0,02	28,40	0,00	0,12
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,22	0,06	0,10
Ag	0,05	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
Se	0,21	0,38	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,03
Te	0,00	9,66	0,00	21,42	0,00	0,05	0,03	0,00
As	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	47,26	0,00	0,00
S	0,00	6,39	18,73	0,00	40,18	17,92	34,98	39,98
Mo	0,00	0,00	0,37	0,00	59,88	0,00	0,04	0,00
Au	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	99,96	99,61	99,75	99,25	100,88	100,84	98,49	99,28
Bi (at%)	1,00	4,01	1,97	6,82	nc	nc	0,00	nc
Fe	0,00	nc	0,00	nc	0,00	0,20	0,97	1,35
Cu	nc	0,00	0,01	0,00	0,00	nc	0,98	nc
Pb	0,00	nc	0,00	0,00	nc	0,00	nc	nc
Ni	nc	0,00	nc	0,00	nc	0,80	0,00	nc
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	nc	nc	nc	nc
Ag	nc	0,00	nc	0,00	nc	nc	0,00	0,00
Se	nc	0,20	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	nc
Te	nc	0,76	0,00	3,09	0,00	nc	nc	0,00
As	nc	nc	0,00	nc	0,00	1,05	0,00	0,00
S	nc	2,01	2,99	0,00	2,00	0,93	2,03	1,59
Mo	nc	0,00	0,02	0,00	0,99	0,00	nc	0,00
Au	nc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	1,00	6,98	5,00	9,99	2,99	2,98	3,98	2,94

Tabela 1- Análises químicas dos minerais metálicos, exceto Au nativo (nc: não calculado).

Análises Minerais	Au1	Au2	Au3	Au4	Au5	Au6	Au7	Au8	Au9	Au10	Au11	Au12
Bi (wt%)	0,00	0,00	0,22	0,44	0,37	0,33	0,20	0,37	0,18	0,40	0,39	0,31
Fe	0,20	0,10	0,06	0,00	0,01	0,00	0,04	0,02	0,02	0,05	0,05	0,07
Cu	0,07	0,08	na	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
Ag	15,41	15,50	16,09	15,79	15,82	15,67	15,42	15,12	14,98	15,57	15,70	15,75
Te	0,00	0,06	0,06	0,07	0,00	0,04	0,16	0,07	0,06	0,06	0,03	0,09
S	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,04
Mo	0,24	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Au	80,92	81,36	83,33	81,90	81,93	83,44	82,68	83,20	83,20	81,67	82,15	82,35
Total	97,03	97,35	99,77	98,25	98,15	99,68	98,62	98,91	98,48	97,89	98,39	98,65
Bi (at%)	0,00	0,00	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Fe	nc	nc	nc	0,00	nc	0,00	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Cu	nc	nc	na	nc	nc	nc	nc	0,00	0,00	0,00	nc	0,00
Ag	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,24	0,26	0,26	0,26
Te	0,00	nc	nc	nc	0,00	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
S	nc	0,00	nc	0,00	nc	nc	nc	0,00	0,00	nc	nc	nc
Mo	nc	nc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	nc
Au	0,73	0,73	0,74	0,74	0,74	0,74	0,75	0,75	0,75	0,74	0,74	0,74
Total	0,98	0,98	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00

Tabela 2- Análises químicas de Au nativo (nc: não calculado)(na: não analisado).

Geoquímica dos paragnaisses neoproterozoicos do Grupo Palmital, no Domínio Tectônico do Cabo Frio (SE do Brasil) – evidências de uma margem continental ativa

Gabriel G. CAPISTRANO[1], Renata da S. SCHMITT[1], Silvia R. de MEDEIROS[1]

1Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

E-mail: godinhoetal@gmail.com; schmitt@geologia.ufrj.br; silvia@geologia.ufrj.br

Resumo

Os paragnaisses da unidade Palmital do Domínio Tectônico Cabo Frio, o alvo principal deste estudo, compuseram uma porção de uma bacia sedimentar depositada nessa área durante o fim do Neoproterozoico. Com o interesse na caracterização dessa bacia, acrescenta-se aqui neste trabalho dados de geoquímica e de análises Sm-Nd nestas rochas, fornecendo mais evidências para um cenário de margem tectonicamente ativa na região onde se localiza o contato entre o Terreno Oriental e o Domínio Tectônico Cabo Frio do Orógeno Ribeira. Através da análise desses dados, chegou-se a algumas conclusões a respeito do protólito sedimentar (um litoarenito, de origem ígnea félsica), do ambiente tectônico em que os paragnaisses foram formados (uma margem continental ativa).

Palavras-chave: Paragnaisses, geoquímica, análise Sm-Nd, protólito sedimentar, ambiente tectônico, unidade Palmital.

Abstract

Paragneisses from the Palmital unit of the Cabo Frio Tectonic Domain, the main target of this study, were an integrant part of a sedimentary basin deposited in this area during the end of the Neoproterozoic. Geochemical and Sm-Nd analysis data of these rocks are being added in this work to develop a characterization of the basin, providing more evidences for a scenery of active tectonic margin in the area delimited by the contact between the Oriental Terrane and the Cabo Frio Tectonic Domain of the Ribeira Orogen. The results of this analysis indicated a litharenite as a sedimentary protolith for the paragneisses and they were formed in active continental margin.

Keywords: Paragneiss, geochemistry, Sm-Nd analysis, sedimentary protolith, tectonic environment, Palmital unit.

1. Introdução

A unidade Palmital é caracterizada por ser uma sequência supracrustal, constituída principalmente por paragnaisses e subordinariamente por níveis de quartzitos e rochas calcissilicáticas ocorrendo de forma secundária. Ocorre no contato entre o Terreno Oriental e o Domínio Tectônico Cabo Frio, integrantes da porção sudeste do Orógeno Ribeira no Estado do Rio de Janeiro. Nesse contexto tectônico, tem sido como uma sequência sedimentar depositada num ambiente marinho durante o final do Neoproterozoico (Schmitt et al., 2004). A idade máxima desta bacia é ca. 590 Ma, obtida através das datações de zircões detríticos (Fernandes et al., 2015). Considerando que o evento tectono-metamórfico

subsequente, a Orogenia Búzios, ocorreu há 530 Ma (Schmitt et al., 2004), observa-se que o intervalo deposicional foi de no máximo 60 Ma. A fim de caracterizar esta bacia sedimentar, acrescentamos aqui dados de geoquímica e de análises Sm-Nd nestes gnaisses, trazendo mais evidências para a configuração de uma margem tectonicamente ativa no final do Neoproterozoico e início do Cambriano para esta área.

2. Materiais e Métodos

As amostras foram coletadas em afloramentos localizados na Rodovia Amaral Peixoto (RJ-106), entre os bairros de Ponta Negra (em Maricá, RJ) e Sampaio Correa (em Saquarema, RJ). Para a seleção das amostras, optou-se por níveis com pouca ou nenhuma evidência de fusão parcial, distante dos veios leucossomáticos para se evitar que a mobilidade dos elementos químicos da rocha alterasse as assinaturas primárias. Posteriormente foram escolhidas treze amostras para a confecção de lâminas e descrição petrográfica (LGPA, UERJ), sendo que em oito destas foram realizadas análises geoquímicas (Laboratório Actlabs, Canadá) e de geoquímica isotópica Sm-Nd (Laboratório do IAG, USP). Estes dados foram interpretados e são aqui discutidos.

3. Geologia

Na área de estudo, as rochas da unidade Palmital são sillimanita-biotita gnaisses quartzo-feldspáticos, com níveis centimétricos a métricos de rochas calcissilicáticas e porções migmatíticas. Apresentam uma foliação tectônica paralela ao bandamento composicional dobrada em estruturas reviradas com eixos de mergulho de 45° para SW. Os paragnaisses são leucocráticos e mesocráticos, com granulação fina a média e são fortemente migmatíticos em alguns pontos. A composição mineralógica principal das amostras é a seguinte de acordo com a análise modal: quartzo (40%), k-feldspato (microclina, ortoclásio) (30%), biotita (15%), plagioclásio (10%), sillimanita (2%), muscovita (1%), granada (1%) e opacos (1%), com apatita e zircão (menos de 1%) aparecendo como acessórios.

4. Geoquímica

Foram confeccionados diagramas geoquímicos com o objetivo de se identificar o protólito dos paragnaisses, bem como o ambiente tectônico em que essas rochas se formaram. Gráficos com valores de discriminantes envolvendo elementos maiores desenvolvidos por Roser & Korsch (1988) para se determinar o se protólito era ígneo ou sedimentar foram utilizados e quase todas as amostras se encontram plotadas no campo de proveniência quartzosa sedimentar. Em diagramas de discriminação envolvendo sedimentos

terrígenos (Pettijohn et al., 1972; Herron, 1988, fig. 1A) as amostras encontram-se plotadas em sua maioria no campo do litoarenito. Três gráficos foram selecionados para se identificar o ambiente tectônico (Bhatia, 1983; Roser & Korsch, 1986; Bhatia & Crook, 1986, fig. 1B), e neles a maior parte das amostras está situada no campo de margem ativa continental. Uma tabela com valores de elementos traços foi desenvolvida para se determinar o ambiente tectônico e o tipo de rocha que deu origem ao protólito sedimentar (Cullers, 1994; Taylor & McLennan, 1995; Basei et al., 2005) (tab. 1), e a média das amostras estudadas neste trabalho combina com os valores para protólito derivado de rochas félsicas e formadas em ambiente de crosta continental superior. Foram realizadas análises de geoquímica isotópica utilizando o método Sm-Nd (fig. 1C) para as mesmas amostras (T_{DM} com valor médio de 1,8 Ga) e estas foram comparadas com os valores obtidos por Schmitt et al. (2008) (T_{DM} com valor médio de 1,2 Ga), com os valores observados de ε_{Nd} neste trabalho menores do que os de Schmitt et al. (2008), como pode ser observado na figura 1C.

	Máficas[1A]	Félsicas[2A]	CCS[3B]	CCI[4B]	CO[5B]	Palmital[6]
La/Sc	0,4–1,1	2,5–16	2,7	0,3	0,1	4,09449
Sc/Th	20–25	0,05–1,2	1	34	1,7	0,76757
Co/Th	7,1–8,3	0,22–1,5	0,9	33	214	2,23403

Tabela 1 - Tabela inspirada em Basei et al. (2005), construída através dos dados fornecidos pelos trabalhos de Cullers (1994, letra A) e Taylor & McLennan (1995, letra B). (1) Arenitos derivados de rochas máficas; (2) Arenitos derivados de rochas félsicas; (3) Rochas originadas em crosta continental superior; (4) Rochas originadas em crosta continental inferior; (5) Rochas originadas em crosta oceânica; (6) Valores baseados em análises realizadas em cima de amostras coletadas neste trabalho.

5. Considerações Finais

Com base nos dados obtidos por este trabalho, pode-se concluir que os sedimentos (do tipo litoarenito, de origem ígnea félsica) que deram origem a unidade Palmital se depositaram em um ambiente de margem ativa continental. Em relação aos dados de geoquímica isotópica, nota-se que os dois grupos de amostras descritos no tópico anterior possuem padrões de misturas de áreas fontes com idades tectônicas diferentes, com os menores valores de ε_{Nd} para as amostras deste trabalho em comparação ao outro grupo mostrado na figura 1C, indicando que as rochas do primeiro grupo possuem uma origem mais crustal do que as do segundo grupo.

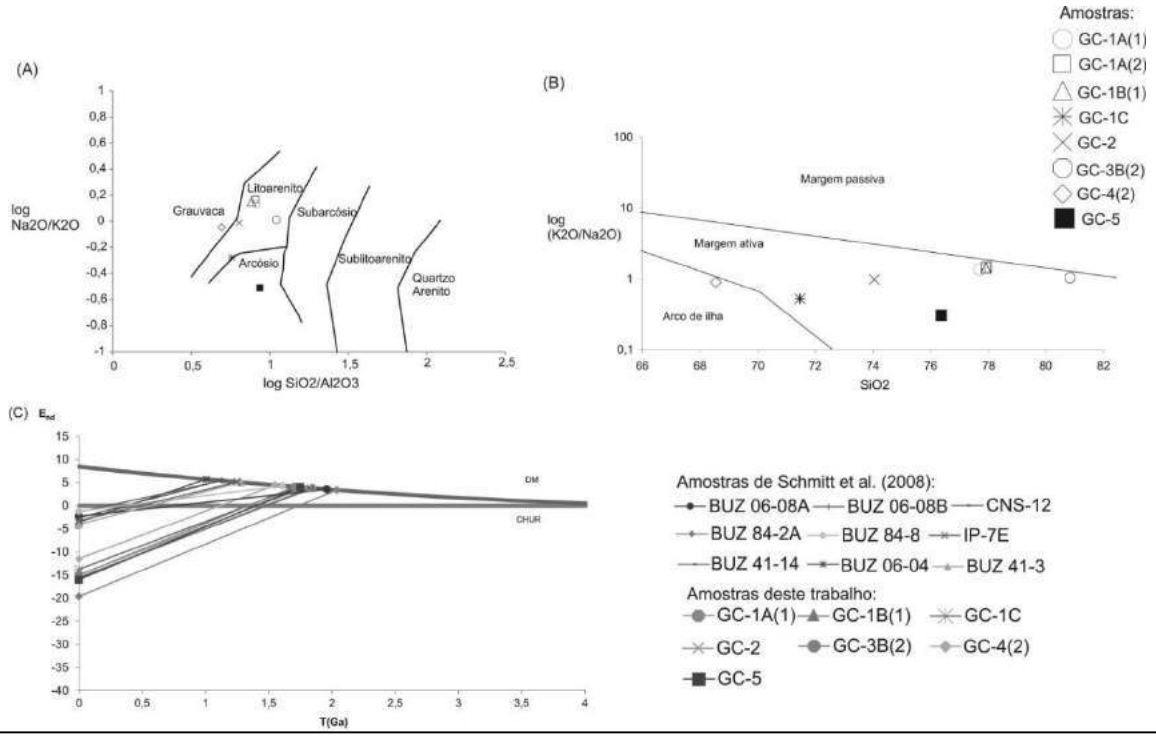


Figura 1 – (A) Diagrama de classificação de wackes e arenitos terrígenos para a determinação de um tipo de protólito sedimentar (Pettijohn et al., 1972). (B) Gráfico de discriminantes de elementos maiores para a determinação de ambientes tectônicos (Bhatia & Crook, 1986). (C) Curva evolutiva de Nd de metabasitos e metapelitos das unidades Búzios e Palmital (Schmitt et al., 2008) e dos paragnaisses estudados neste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

Basei, M.A.S.; Frimmel, H.E.; Nutman, A.P.; Preciozzi, F. & Jacob, J. 2005. A connection between the Neoproterozoic Dom Feliciano (Brazil/Uruguay) and Gariep (Namibia/South Africa) orogenic belts - Evidence from a reconnaissance provenance study. Precambrian Research, 139: 195–221.

Bhatia, M.R. 1983. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. F. Geol, 91, 611-627.

Bhatia, M.R.; Crook, K.A.W. 1986. Trace elements characteristics of greywackes and tectonics and tectonic discrimination of sedimentary basins. Mineral Petrology 92, 181-193.

Cullers, R.L., 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian/Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 4955–4972.

Fernandes, G.L. de F.; Schmitt, R. da S.; Bongiolo, E.M.; Basei, M.A.S; Mendes, J.C. 2015. Unraveling the tectonic evolution of a Neoproterozoic-Cambrian active margin in the Ribeira Orogen (SE Brazil): U-Pb and Lu-Hf provenance data. Precambrian Research 216: 337-360.

Herron, M. M. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. 1988. Journal of Sedimentary Geology, 58, 820-829.

Pettijohn, F.J., Potter, P.E. e Siever, R. 1972. Sand and sandstones. Springer-Verlag, New York. 618 p.

Roser, B.P. & Korsch, R.J. 1986. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO2 content and K2O/Na2O ratio. J. Geol, 94, 635-650.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312 pp.

Schmitt, R.S., Trouw, R.A.J., Van Schmus, W.R., Pimentel, M.M. 2004. Late amalgamation in the central part of West Gondwana: new geochronological data and the characterization of a Cambrian collisional orogeny in the Ribeira Belt (SE Brazil). Precambrian Research, 133: 29-61.

Schmitt, R. S., Trouw, R. A.J., Medeiros, S.R., Dantas, E. L. 2008. Age and geotectonic setting of a Late-Neoproterozoic amphibolite and paragneiss association from southeastern Brazil based on geochemistry and Sm-Nd data. Gondwana Research, 13: 502-515.

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DA ESCARPA CACIMBA – FORMAÇÃO TAMENGO, GRUPO CORUMBÁ, EDIACARANO

Gabriella FAZIO[1], Edi Mendes GUIMARÃES[2] Lucieth Cruz VIEIRA[3]

[1] Universidade de Brasília (UnB), faziogabriella@gmail.com; [2] UnB, rxedi@unb.br; [3] UnB, lucieth@gmail.com

RESUMO. A escarpa do Ecoparque Cacimba, nos arredores de Corumbá-MS expõe parte da sequência carbonática da Formação Tamengo (Grupo Corumbá), caracterizada pelo conteúdo paleontológico, que inclui formas atribuídas ao Ediacarano. Na base desta escarpa ocorrem fósseis de Corumbella nas lâminas argilosas de coloração cinza escura, enquanto nas camadas de calcário da porção média da unidade são encontrados formas esqueletais de Cloudinas. Amostras desta escarpa foram analisadas por petrografia, difração de raio-x (DRX) e fluorescência de raio-x (FRX) a fim de entender melhor o paleoambiente como condicionante da ocorrência e preservação do conteúdo fossilífero, bem como as condições diagenéticas impostas à Formação Tamengo. Os resultados das análises mostraram que os carbonatos são totalmente calcíticos, contendo eventualmente lâminas de calcita pseudomorfas sobre gipsita, sendo esta eventualmente associada aos pelitos. Os resultados de DRX da fração argila informam a predominância da esmectita, em distintas associações com illita, clorita, quartzo e calcita. Palavras-chave: Corumbá, Cacimba, petrografia, FRX, DRX.

ABSTRACT. Escarpment of Cacimba Ecopark, near the city of Corumbá (MS), exposes a carbonatic sequence of Tamengo Formation (Corumbá Group), characterized by its Ediacaran paleontological content. There are fossil of Corumbella in dark grey clay levels at the base of the escarpment, while in carbonate levels, there are Cloudinas forms. Samples from the escarpment were analyzed by petrography, X-Ray diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF) to better understand the paleontological condition of occurrence and preservation of these fossils, as well as the diagenetic conditions in the Tamengo Formation. The results show that the carbonates are formed by calcite and eventually there are some levels with calcite pseudomorphic over gypsite. XRD results of clay fractions indicate the distinct and complex assembly of clay minerals: ilite, smectite and chlorite, in coexistence, with predominance of smectite. Key-Words: Corumbá, Cacimba, petrography, RXF, RXD.

1. INTRODUÇÃO

A região de Corumbá (MS) possui inegável relevância geológica pelo conteúdo paleontológico da Formação Tamengo (Grupo Corumbá). Trata-se de metazoários de corpo mole (*Corumbella*) e outros de composição carbonática (*Cloudina*) (Walde *et al*, 1982; Boggiani *et al*, 2010). Essas ocorrências fossilíferas, estudos isotópicos e litoestratigráficos (Alvarenga e Trompette 1992, Babinsky *et al* 2008) posicionam a Formação Tamengo na transição do Neoproterozóico ao Cambriano. Na escarpa do Ecoparque Cacimba estão expostas camadas de calcários com delgadas intercalações pelíticas, sobre e subjacentes a níveis síltico-argilosos.

Tendo como objetivo contribuir para a compreensão do contexto deposicional e da evolução diagenética desta sequência, este trabalho apresenta tanto a composição mineral, quanto química destas rochas, determinadas por microscopia, difração e fluorescência de raios-X.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras coletadas, sistematicamente, na escarpa do Ecoparque Cacimba, foram preparadas para análises nos laboratórios de Difração de Raios-X e de Fluorescência de Raios-X do IG/UnB.

As lâminas petrográficas foram descritas em microscópio ótico Zeiss AxioCam ICc.. Amostra total e fração argila foram analisadas por difração de raios-x (DRX) em difratômetro DRX Rigaku-Ultima IV, equipado com tubo de cobre, filtro de níquel sob 35Kv e 15mA e detector DTEX/ULTRA. As análises por fluorescência de raio-x (FRX) foram analisados a partir de pastilhas de pó prensado.

3. GEOLOGIA

A Formação Tamengo é posicionada entre as Formações Bocaina (abaixo) e Guaicurus (acima), é exposta em escarpas (Cacimba e Sobramil) e frentes de lavra (Corcal e Laginha) na região de Corumbá (MS). Juntamente com as Formações Cadiueus e Cerradinho constituem o Grupo Corumbá, inserido no contexto geotectônico da Faixa de Dobramentos Paraguai (Boggiani e Alvarenga, 2004).

A escarpa Cacimba (figura 1A) expõe mais de 16 m de rochas carbonáticas, com intercalações de pelitos, nos quais base e topo são constituídos de pelitos com diferença de que a camada fossilífera de *Corumbella werneri* se localiza na camada pelítica da base (figura 1B).

4. RESULTADOS ANALÍTICOS: PETROGRAFIA E MINERALOGIA

As descrições de lâminas delgadas permitem a descrição da escarpa como uma sucessão de camadas carbonáticas intercaladas com camadas pelíticas. As camadas carbonáticas possuem granulação fina, algumas com contribuição siltítica, com estruturas de fraturas preenchidas por calcita, estilólitos e microfalhas. São observáveis microfósseis em alguns níveis (figura 1D-MP1612). As camadas pelíticas são em geral siltitos a folhelhos, com laminação marcante (figura 1D-MP1597) ou maciças, presença de fraturas preenchidas por calcita (em geral), e em algumas, presença de gipsita ou calcita pseudomorfa sobre gipsita (figura 1D-MP1616).

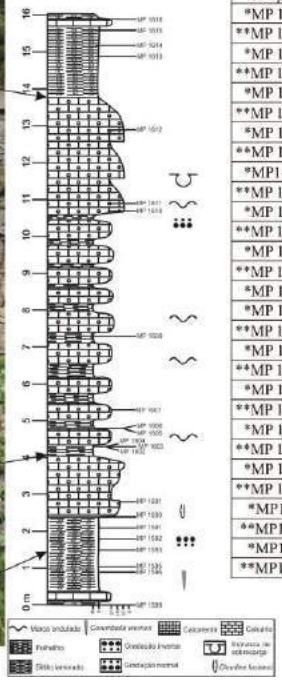
As análises por DRX permitem observar as contribuições carbonáticas nas amostras pelíticas e o inverso, já que as análises de amostra total possuem como maiores constituintes essencialmente quartzo, calcita. Já na fração argila, os maiores constituintes em quase todas as amostras são ilita e/ou esmectita.

Comparando esses resultados com a fluorescência de raios-x (FRX) (figura 2), observam-se, no perfil estratigráfico de Cacimba, amostras destoantes: MP 1616, MP1615, MP1606 e M1594.

A



B



C

Sample	Sm	Cl	Mu	Il	Gy	Qz	Cc
*MP 1616	m	m	M			M	M
**MP 1616	M	m		M		tr	tr
*MP 1615	m	m	m			M	M
**MP 1615	M	m		M		tr	
*MP 1614	tr	m	M			tr	M
**MP 1614	tr	m		M		tr	
*MP 1610	m			m		m	M
**MP 1610	m	m		M		m	tr
*MP1608		tr	M			M	
**MP 1608	M	m		M		tr	
*MP 1607	m	m		tr		m	M
**MP 1607	M	tr		M		m	tr
*MP 1604	m	m	M		M	M	M
**MP 1604	m	m		M		m	
*MP 1601				tr		tr	M
*MP 1600				tr		tr	M
**MP 1600						m	M
*MP 1590	tr	m	M			M	
**MP 1590	M	m		M		tr	
*MP 1591	m	m	M			M	
**MP 1591	M	tr		M		tr	
*MP 1592	m	m	M		m	m	M
**MP 1592	M	m		M		M	
*MP 1593	tr	tr		m	M	m	M
**MP 1593	M	m		M		M	
*MP1598	tr	m	M			M	
**MP1598	m	m		M		M	
*MP1599		tr	M			M	M
**MP1599	m			m		M	M

D

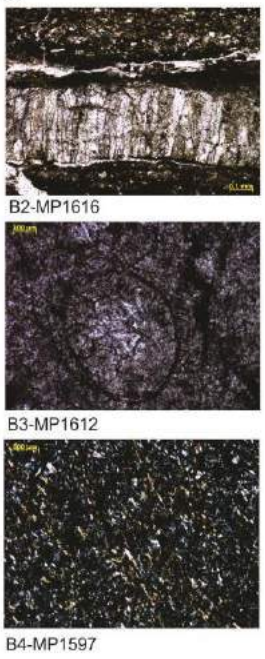


Figura 1 – **(A)** Foto da escarpa estudada no Ecoparque Cacimba. **(B)** Perfil estratigráfico da escarpa Cacimba. **(C)** Resultados de DRX: * amostra total, ** fração argila, M, m, tr: constituinte maior, menor e traço, respectivamente, Sm: esmectita, Cl: clorita, Um: muscovita, Il: illita, Gy: gipsita, Qz: quartzo, Cc calcita. **(D)** Fotomicrografias de lâminas delgadas: B2 (MP1616): Intercalação de lâminas de pelito e calcita pseudomorfa sobre gipsita; B3 (MP1612): calcário com molde de metazoário de gênero *Cloudina* preenchido por calcita espática; B4 (MP1597): pelito mostrando orientação de palhetas detríticas paralelas ao acamamento.

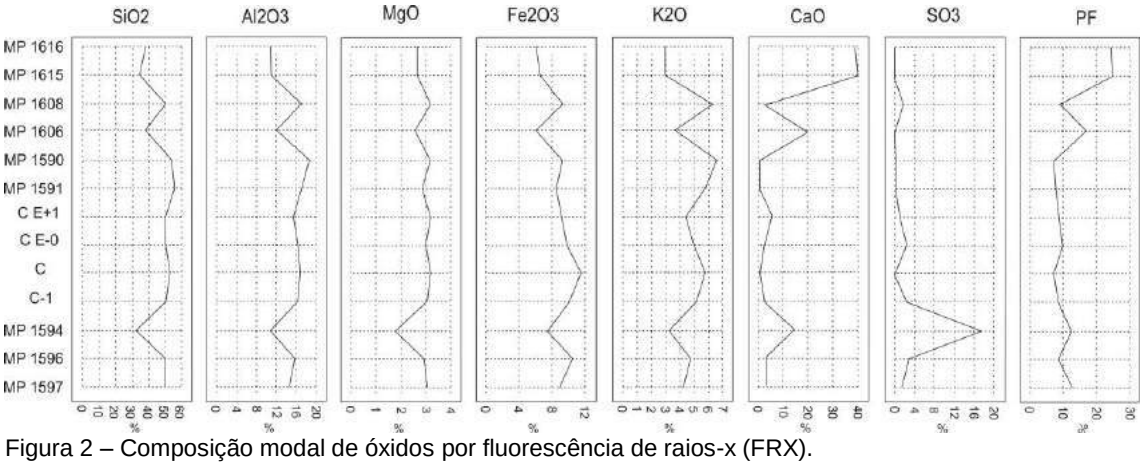


Figura 2 – Composição modal de óxidos por fluorescência de raios-x (FRX).

As amostras, em geral, possuem percentagens em torno de 50-60% de SiO2, 20% de Al2O3, 10% de FeO, 2% de MgO, 5% de K2O, em torno de 10% de Perda ao Fogo (PF) e traço de SO3 e de CaO. As amostras MP 1615, MP 1616, MP1606 e MP1594 possuem percentagens significativas de CaO, sendo as duas primeiras em torno de 40%, carbonatos, e as duas últimas em torno de 15%, carbonatos com grande contribuição de sílica. Os teores de SiO2 das amostras destoantes são em torno de 35%. Por fim, a amostra MP1594 possui uma característica distinta das outras: alta percentagem de SO3 (~17%), possivelmente rica em gipsita.

4. CONCLUSÕES

Com os resultados preliminares de petrografia, DRX e FRX, pode-se observar uma variação nas condições de deposição gerando a intercalação litológica observada nas figuras 1A e 1C. A presença de gipsita, em algumas amostras, indica ambiente de elevada evaporação. Vale ressaltar que a gipsita foi substituída em alguns níveis, como o MP 1616, mantendo as feições evaporíticas (figura 1B-MP1616).

Observando os dados de DRX (figura 1B1), nota-se a presença de quartzo como maior constituinte da fração argila nas amostras basais (MP 1592, MP 1593, MP 1598 e MP 1599, figura 1B1), esmectita como maior constituinte na amostra total e presença de clorita no perfil. Esses resultados podem indicar que ocorreu deposição de material fino e instável, como cinza vulcânica.

A ocorrência de esmectita como maior e menor componente pode ter duas interpretações: a preservação durante a diagênesis foi favorecida pelo sistema pobre em álcalis e potássio, ou, ocorrência de telodiagenesis, responsável pela formação de gipsita (amostra MP 1594), comum nos siltitos basais da escarpa Cacimba, juntamente com a camada fossilífera (amostras C, C-1, C E-0, C E+1, nos resultados de FRX).

Em termos de argilominerais, ocorrem ilita, esmectita e clorita, em coexistência (Guimarães *et al*, 2013) (figura 1C). Cada um desses argilominerais indica uma condição diagenética distinta e, portanto, essa assembleia de minerais sugere uma história diagenética complexa.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Alvarenga, C. J. S.; Trompette, R. Glacially influenced sedimentation in the Late Proterozoic of the Paraguai belt (Mato Grosso, Brazil). Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 92 (1992): 85-105.

Babinski, M., Boggiani, P. C., Fanning, C. M., Fairchild, T. R., Simon, C. M., Sial, A. N. 2008. U-PB SHRIMP geochronology and isotope chemostratigraphy (C, O, Sr) of the Tamengo Formation, Southem Paraguay Belt, Brazil. In: VI South American Symposium on Isotope Geology, Book of Abstracts, San Carlos de Bariloche, p.160.

Boggiani, P. C., Alvarenga, C. J. S. 2004. Faixa Paraguai. V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B.B. Neves (Org.). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Fávio Marques de Almeida. Beca Produções Culturais Ltda., São Paulo, pp.: 113-120.

Boggiani, P. C., Gaucher, C., Sial, A. N., Babinski, M., Simon, C. M., Riccomini, C., Ferreira, V. P., Fairchild, T. R. 2010. Chemostratigraphy of the Tamengo Formation (Corumba Group, Brasil): A contribution to the calibration of the Ediacaran carbon-isotope curve. Precambrian Research. 182. 382-401.

Guimarães, E. M., Sampaio, L. F., Walde, D. H., do Carmo, D. A. 2013. Clay Minerals of the Ediacarian fosseliferrous beds from Tamengo Formation (Corumbá Group, Brazil). In: Corumbá Meeting 2013: The Neoproterozoic Paraguai Fold Belt (Brazil): glaciation, iron-manganese formation and biota. Book of Abstracts. Campo Grande and Corumba (MS, Brazil). 4-9 August.

Walde, D. H. G., Leonardos, O. H., Hahn, G., Gahn, R., Pflug, H. D. 1982. The first Precambrian megafossil from South America: *corumbella werneri*. An. Acad. Brasil. Cienc. 54 (2): 461, Rio de Janeiro.

Caracterização Química e Mineralógia de Argilas utilizadas na Indústria Cerâmica de Cascavel (CE)

Wilkson Jardim FREIRE[1], Joel Pedrosa SOUZA[2], Irani Clezar MATTOS[3], José de Araújo NOGUEIRA NETO[3]

1wilksonjardim@gmail.com AMPLA Engenharia Rua Sousa Carvalho, 375 CEP 60541646 Fortaleza - CE; 2joelppedrosa1@gmail.com Pós Graduação em Geologia Departamento de Geologia (DEGEO); 3irani.mattos@ufc.br ; 3 nogueira@ufc.br Departamento de Geologia (DEGEO); Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici, Bloco 912, CEP 60.455-780 – Fortaleza - Ceará.

RESUMO

O presente trabalho apresenta as caracterizações mineralógicas e tecnológicas da argila vermelha, de Cascavel/CE. As argilas foram analisadas por meio da Difração de raio X (DRX) e Fluorescência de raio X (FRX). As análises permitiram qualificar a argila, pela denominação inglesa, de Fire-Clay. Os resultados tecnológicos, químicos e mineralógicos mostraram que a argila apresenta excelente qualidade para a produção de blocos cerâmicos de revestimento para a construção civil.

Palavras Chaves: Depósito Aluvionar, Argila, Argilo minerais.

ABSTRACT

The present paper presents the mineralogical characterizations and technological of red clay, from Cascavel/CE. The clay were analyzed through the Diffraction of X-rays (XRD) and X-ray Fluorescence (FRX). The analyzes made it possible to qualify the clay, the English name of Fire-Clay. The technological results showed that the clay presents good quality for the production of ceramic blocks to the civil construction.

Keywords: Alluvial deposit, Clay, Clay minerals

1. Introdução

A utilização de argilas, devido ao crescente desenvolvimento e verticalização das grandes cidades, vem aumentando a cada ano. Segundo Gomes (2002) argila é um sedimento natural de comportamento plástico, granulometria muito fina, constituída por argilo minerais, podendo conter quartzo, mica, pirita, hematita, matéria orgânica e impurezas. A composição e a proporção mineralógica são muito importantes na previsão do comportamento físico mecânico da argila. As argilas pesquisadas foram depositadas ao longo do curso do rio Choró, distrito de Guanacés, município de Cascavel. O presente trabalho visa caracterizar mineralógica e quimicamente argilas explotadas exclusivamente como matéria prima na produção de blocos (tijolos). Desta forma apresentam-se aqui dados geoquímicos ainda inéditos da área de pesquisada.

2. Geologia

A área de estudo abrange rochas sedimentares que pertencem ao grupo Barreira (arenitos, conglomerados, siltitos e folhelhos), formando extensas coberturas. Depósitos aluviais e eólicos (areias e argilas) ocorrem na forma de vales (depósitos aluviais) ou ao longo da costa (depósitos litorâneos). A análise da exposição subaérea do grupo Barreira permitiu integrá-las como parte de sedimentação típica de leques aluviais, relacionada à reativação de falhas paralelas à linha de costa atual, de acordo com Cavalcante (1998).

Os depósitos das planícies aluviais se constituem em intercalações de camadas e lentes de diversas granulometrias, desde fração argilosa até conglomerática. Quando há alto fluxo d'água, os sedimentos tendem a ser pouco selecionados e pouco trabalhados. Em médio e baixo curso tendem a serem bem selecionados, como a argila pesquisada na área, cujos sedimentos mobilizados foram depositados em meandros abandonados do Rio Choró, o qual pertence à bacia hidrográfica da Região Metropolitana de Fortaleza.

3. Métodos

A caracterização químico-mineralógica foi realizada no Laboratório de Raios X do Departamento de Física (Centro de Ciências) da UFC. As argilas foram secas a 60 °C até massa constante, trituradas à mão e peneiradas em malha de 0,074 mm. Após lavagem com peróxido de hidrogênio e secagem, a argila foi novamente macerada e fixada a uma lâmina para os ensaios em laboratório. Nas análises de Difração de Raios X (DRX) a amostra foi seca e desagregada por ligeira moagem, de onde foi adicionada 1g ao porta amostras do Difratômetro modelo DMAXB – Rigaku gerador de raios X de 2 KW equipado com tubo de Cu. Para determinação da porcentagem dos óxidos e alguns elementos maiores (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, K_2O, Na_2O_3, MgO, CaO, MnO e Cl) foi utilizado o equipamento de Fluorescência de Raios X, (modelo ZSX minill, da Rigaku, condições de operação de 40KV e 1,2 mA, tubo de Pb) que produz análises qualitativas e semi qualitativas dos elementos de massa atômica, maior ou igual à massa atômica do Flúor, cujo os resultados foram obtidos como gráficos de excitação. Os resultados das análises foram tratados através do programa XPert *High Score Plus.*

4. Resultados

Os difratogramas (figuras 1, 2, 3 e 4) apresentam as posições dos picos de difração característicos dos minerais presentes nas argilas das amostras A, B, C e D: caulinita, quartzo, muscovita, ortoclásio, tosudita (interestratificado: clorita e esmectita), anortita, albita, quartzo, microclínio e sanidina. Difratogramas gerados pelo XPert *High Score Plus.*

Figura 1 – Difratograma da amostra A – minerais presentes: tosudita, caulinita, quartzo, muscovita e ortoclásio

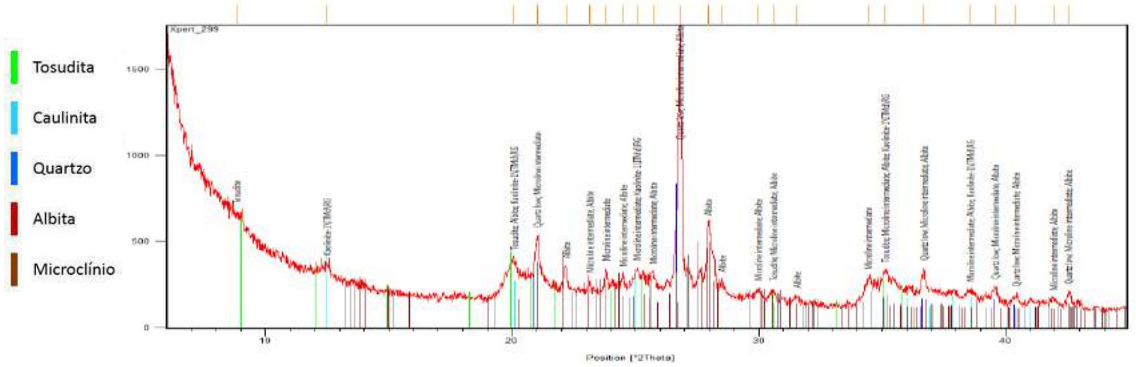


Figura 2 – Difratograma da amostra B – minerais presentes: caulinita, quartzo, anortita e albita

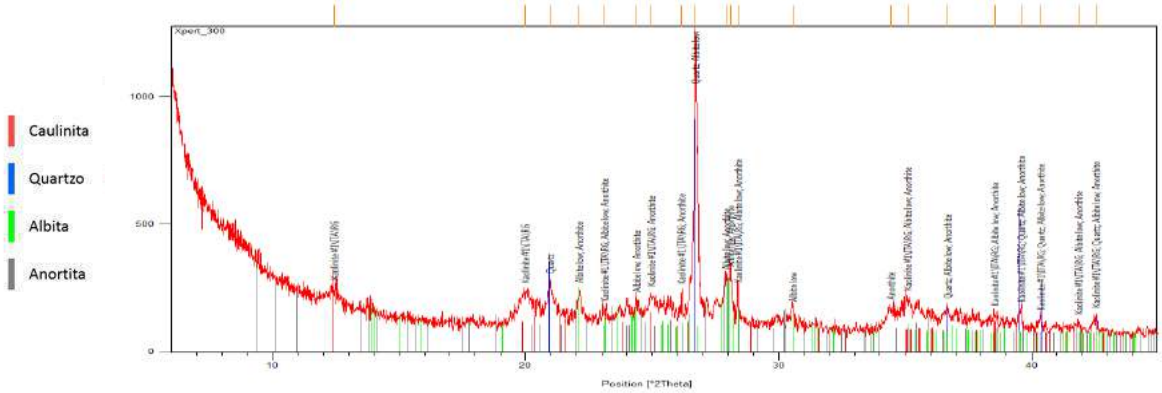


Figura 3 – Difratograma da amostra C – minerais: dickita, quartzo, ortoclásio e albita.

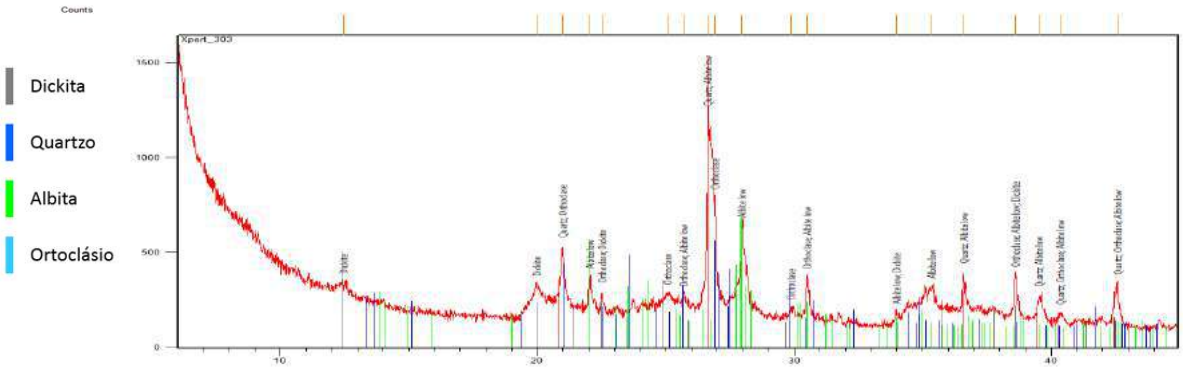
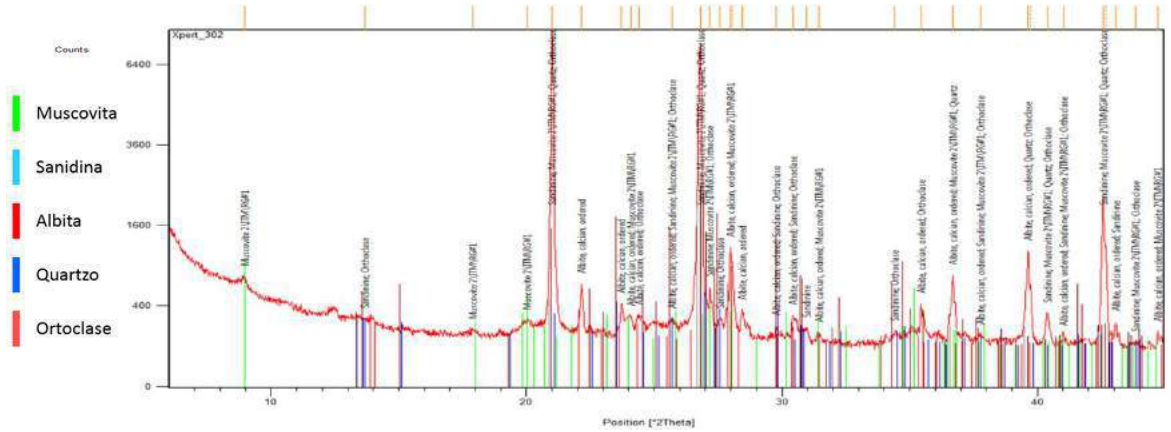


Figura 4 – Difratograma da amostra D – muscovita, ortoclásio, sanidina e quartzo



A mineralogia da amostra C (quartzo e ortoclásio) reflete o resultado da análise granulométrica de 39,47% de finos, enfatizando a ausência de silte e elevado percentual de grossos (areia + cascalho = 60,53%). A forte presença de caulinita e muscovita nas amostras A, B e D está correlacionada ao alto percentual de finos (95,16%), refletindo no desempenho dos testes de plasticidade, perda ao fogo e absorção d'água.

De acordo com a tabela 02 observa-se que as amostras possuem um teor de Fe_2O_3 variando de 17,30% na amostra C (menor teor) à 32,49% na amostra A (maior teor), evidenciada pela ocorrência de Tosudita e justificando a cor mais vermelha após a queima.

Tabela 02. Resultados de Análise Semi-Quantitativa de Florescência de raios X (em %)

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO	Na_2O	MnO	Cl	SrO	Rb_2O
A	40,45	13,13	32,49	4,82	3,43	-	-	0,32	0,44	0,12	0,14
B	48,88	12,17	22,72	6,16	4,80	-	0,81	0,46	0,22	0,12	0,06
C	54,81	11,15	17,30	5,76	5,77	0,70	-	0,34	0,18	0,08	-
D	43,03	14,21	28,80	5,50	3,74	0,35	-	0,35	0,61	0,13	0,06

Fonte – Elaborado pelo autor

Os óxidos dominantes das argilas são SiO_2 e Al_2O_3. A amostra C apresenta o maior percentual de SiO_2 (54,81%) enquanto a amostra A, o menor percentual (40,45 %) corroborando com a granulometria e seu comportamento plástico. Correlacionando análises mineralógica e quantitativa (tabela 02) observa-se que o percentual de Al_2O_3 é proveniente da albita, e muscovita com uma porcentagem maior na amostra D (14,21%).

A porcentagem de K_2O é semelhante entre as amostras, refletindo a presença constante de minerais ricos em potássio como: microclínio, ortoclásio, sanidina, caulinita e dickita. A presença de CaO mais expressiva nas amostras B e C se deve pela presença da anortita nas argilas conforme registrada na análise de difração (figuras 2 e 3).

5. CONCLUSÃO

As argilas examinadas, com base nas caracterizações físicas e químicas podem ser denominadas de argila *Fire-Clay,* pois são refratárias, plásticas, ricas em Al_2O_3, com Fe_2O_3, além de avermelhadas após a queima e composições químicas semelhantes. A química e mineralogia interferem diretamente no comportamento físico mecânico, podendo melhorar a queima e a resistência física: ex. amostra C, cujos maiores percentuais de SiO_2 e Al_2O_3, devido ao quartzo, anortita, albita e caulinita. Os resultados tecnológicos, químicos e mineralógicos mostraram que a argila apresenta excelente qualidade para a produção de blocos cerâmicos de revestimento para a construção civil.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAVALCANTE, I. N. Fundamentos hidrogeológicos para gestão integrada dos recursos hídricos na região metropolitana de Fortaleza, CE. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo 164 p. 1998.
- GOMES, C.F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 2000.

Caracterização mineralógica de argilas utilizadas para cerâmica vermelha, Crato (CE)

Joel Pedrosa SOUZA[1], Agnaldo Freitas FILHO[1]; Irani Clezar MATTOS[2], José de Araújo NOGUEIRA NETO[2]

1 joelppedrosa1@gmail.com; 1 agnaldoffreitas@yahoo.com.br - Pós Graduação em Geologia - Departamento de Geologia (DEGEO); 2 irani.mattos@ufc.br ; 2 nogueira@ufc.br Departamento de Geologia (DEGEO); Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici, Bloco 912, CEP 60.455-780 – Fortaleza - Ceará.

RESUMO

As argilas utilizadas para a produção de blocos cerâmicos foram caracterizadas por meio da análise granulométrica, composição química, difração de raios X, e análise térmica diferencial e gravimétrica. Nos blocos queimados a 800, 900 e 1000 ^{0}C determinou-se absorção d'água. As amostras são constituídas basicamente por caulinita, quartzo, mica e feldspatos, algumas apresentam goetita e hidróxido sílico-aluminoso. A caracterização demonstra que as argilas são adequadas para a produção de blocos cerâmicos, mas a adição de K-feldspato favorece a formação da fase vítrea e reduz a retração linear e a porosidade.

Palavras chaves: argilas, cerâmica vermelha, indices físicos; caracterização mineralógica

ABSTRACT

The clays used for the production of ceramic blocks were characterized by the granulometric analysis, chemical composition, X-ray diffraction and differential thermal gravimetric analysis. In blocks burned 800, 900 and 1000 ^{0}C was determined water absorption. The samples are composed maily by kaolinite, quartz, mica and feldspar, with some presenting goethite and silica-alumina hydroxide. The characterization shows that the clays are appropriate for producing ceramic blocks, but the addition of K-feldspar favors the formation of the glass phase and reduces the linear contraction and porosity.

Key words: clays, ceramic, physical indices; mineralogical characterization

1. Introdução

O polo ceramista da região do Cariri apresenta cerca de vinte empresas. O trabalho tem como foco estudar a utilização de um controle na preparação de misturas de argilas oriundas de três áreas distintas, localizada no município do Crato/CE. Visando garantir a qualidade do produto cerâmico, buscou-se otimizar o uso da argila encontrada, contribuindo assim, para uma maior eficiência das etapas de produção. Tais argilas estudadas pertencem à Fm. Rio da Batateira, Bacia do Araripe e foram analisadas em laboratórios da UFC: Geotécnica (Depto. Geologia), Difração de Raios-X (Depto.de Física) e Laboratório de Materiais Cerâmicos (Depto. Eng. Metalúrgica e Materiais).

2. Geologia

A Bacia do Araripe enquadra-se no contexto das bacias interiores do Nordeste do Brasil, e destaca-se como a mais representativa das exposições de rochas cretáceas. A área de estudo pertence Formação Rio da Batateira (Bacia do Araripe), que inicia na base com conglomerados e bancos espessos de arenitos médios, culminando em folhelhos cinza escuros, calcíferos, laminados, sotopostos aos calcilutitos do Membro Crato, base da Fm. Santana. Baseado em desconformidades estratigráficas regionais, Assine (2007) considera as Formações Santana e Rio da Batateira, pertencentes ao estágio Pós Rifte, o qual registra um ciclo deposicional completo, transgressivo-regressivo. A Fm. Santana localiza-se logo acima do início do "último ciclo granodecrescente" da Fm. Rio da Batateira.

3. Métodos

A metodologia utilizada consiste nas seguintes etapas: Confecção dos corpos de prova utilizando amostras de 3 cerâmicas. Nestas três, foram realizados: (i) Ensaios físicos, como Granulometria, testes de queima à 800 ºC, 900 ºC,1000 ºC e 1100 ºC, Absorção d'água, Retração Linear e Termogravimetria. (ii) Análises químicas: Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X. Os difratogramas foram tratados utilizando o Software X'pert High Score Plus e a base de Dados PDF-2 do ICSD.

4. Resultados

No levantamento granulométrico realizado, os resultados demonstram um percentual de material com diâmetro maior que 0,025 mm próximo a 50%. Nas amostras A 50,75% B 58,57% e C 54,65% considerando a massa total de cada amostra em 100g.

Na análise de Absorção d'água e Porosidade, o aumento da temperatura de queima reduz a absorção d'água, devido à sinterização do material cerâmico, diminuindo também a permeabilidade das peças, devido à formação de fases vítreas que restringem a comunicação entre poros. Na análise de Retração Linear (RL) as medidas foram realizadas à 900°C. Os resultados mostram que além da influência da temperatura sobre a retração linear a adição de componentes não plásticos às argilas possibilita visível redução da RL.

A termogravimetria mostra que a água de umidade evapora por volta de 100°C e a água estrutural é eliminada entre 550°C e 600°C e a plasticidade perdida irreversivelmente. Acima de 600°C inicia a sinterização. Entre 560°C e 580°C ocorre variação dimensional pela presença de sílica livre (quartzo), podendo surgir trincas durante o resfriamento. Entre 850ºC e 1000ºC ocorre a decomposição dos carbonatos, que se transformam em óxido de cálcio e não reagem com os silicatos. Acima de 900°C os fundentes (K_2O, Na_2O e Fe, entre outros) formam fase líquida, que solidifica formando "pontos de solda" entre os cristais.

Os difratogramas (Figura 1) mostram características semelhantes das massas cerâmicas. O difratograma da amostra utilizada pela Cerâmica "A" indicou a presença dos minerais Esmectita (Sme), Ilita (ILL), Caulinita (kln), Quartzo (Qtz) e Magnetita (Mag).

Figura 1 – Difratogramas de massa cerâmica: utilizada pela Cerâmica "A" Esmectita (Sme), Ilita (ILL), Kaolinita (kln), Quartzo (Qtz) e Magnetita (Mag). em vermelho (CA) cerâmica A, em azul (CC) cerâmica B e em verde (CB)

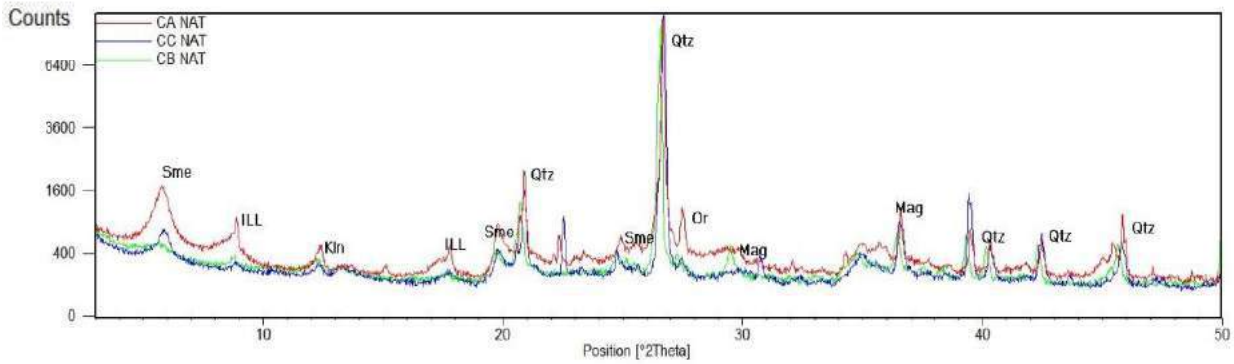


Figura 2 – Difratogramas da cerâmica “B” na fração argila com mineralogia: Nont-Nontronita, ILL-Ilita, FeO- Óxido de Ferro, Qtz -Quartzo e Or-Ortoclásio. Azul Natural e vermelho glicolada

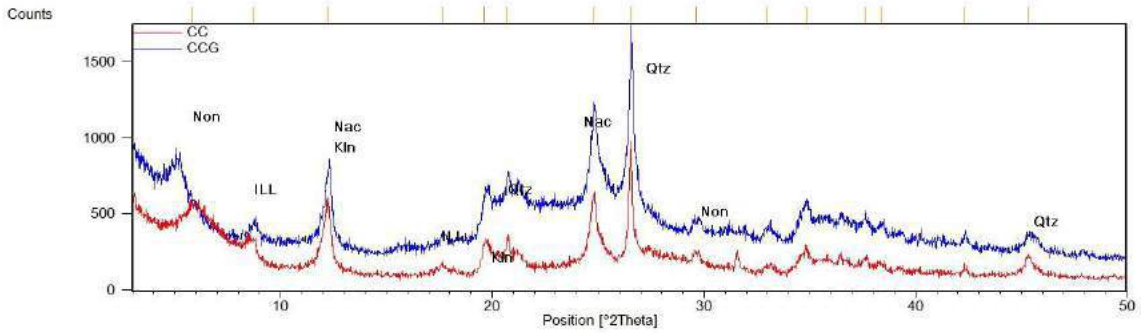
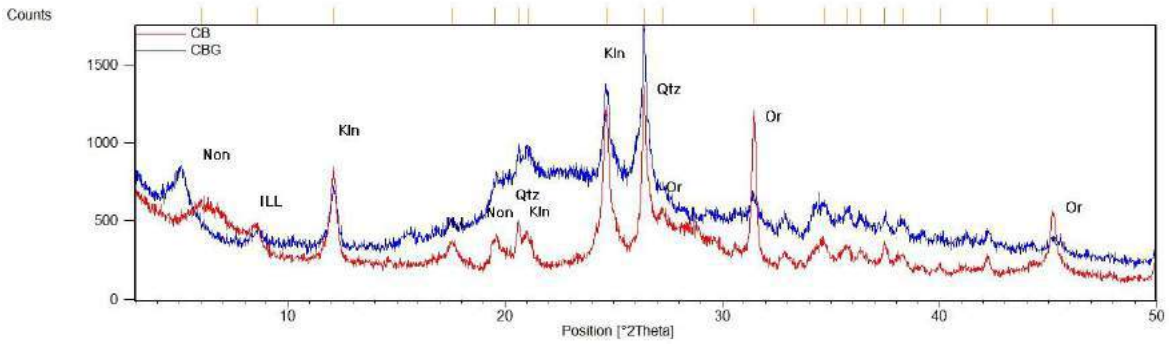


Figura 3 - Difratogramas da cerâmica “C” na fração argila com mineralogia identificada: Non-Nontronita, ILL-Ilita, FeO-Oxido de Ferro, Qtz -Quartzo e Or-Ortoclásio. Azul Natural e vermelho glicolada



Os argilo minerais encontrados nas três amostras foram: caulinita, ilita ,nontronita. Os minerais não argilosos encontrados foram: quartzo e microclina. A caulinita aparece, geralmente, sob forma 2M (sistema monoclínico), com fórmula química expressa por $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, com d = 7,1Å e às vezes associada ao quartzo. A ilita aparece em algumas porções, (sistema monoclínico), com fórmula química expressa por $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$, e

com d ≈ 10Å. No grupo das Esmectitas a notronita ocorre sob a formula química $(CaO_{0.5},Na)_{0.3}Fe^{3+}{}_2(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ e sofre interações com a solvatação por etileno glicol deslocando o pico característico (001) devido à expansão de d=15,4 Á para d=17,5 Å (d=distância dos planos cristalográficos). Quando submetida à aquecimento sofre retração com sua distância interplanar final em torno 10 Á.

Foi realizada ainda, a análise do componente experimental adicionado às massas cerâmicas estudadas: K-feldspato, composto por ortoclásio ($KAlSi_3O_8$), microclina ($KAlSi_3O_8$) e quartzo. O potássio tem propriedades fundentes e comportamento não plástico, e quando inserido na mistura, favorece a formação da fase vítrea reduzindo a retração linear.

De acordo com a Fluorescência de Raios-X (FRX) foi identificado a ocorrência de óxidos fundentes como CaO e K_2O. O baixo teor em Al_2O_3 pode ser justificado pela adição de material não plástico à massa cerâmica, a fim de melhorar a trabalhabilidade das peças e reduzir a formação de trincas e empenos durante a secagem na etapa pré-queima. Os teores de óxidos de ferro são suficientes para fornecer à massa cerâmica a coloração vermelha característica.

5. CONCLUSÃO

Considerando características como granulometria, retração linear, perda de massa ao fogo, absorção d'água, porosidade aparente, além de aspectos físicos e mineralógicos foi possível determinar melhores temperaturas de queima para cada uma das cerâmicas, além de uma proposta para a adição de feldspato potássico, com intuito de reduzir a absorção de água e retração linear. A faixa de temperatura ótima de queima para redução da absorção d'água é de 1000°C para as três cerâmicas. Outro fator determinante para redução na absorção d'água é a mineralogia: um aumento no teor de fundentes favoreceu a formação de fases vítreas. Isto indica que a adição de 15% de K-feldspato à mistura, contribui favoravelmente à diminuição da retração linear.

Com base nas análises químicas, foi possível caracterizar as argilas, que apresentaram uma mineralogia composta por: kaolinita, illita, nontronita, quartzo, ortoclásio e muscovita. Portanto, já que as amostras apresentaram características semelhantes, propõem-se a partir dos resultados obtidos neste trabalho que sejam realizados testes em escala industrial para confecção de blocos com a proposta de inserção de 15% em massa de K-feldspato para o traço de massa cerâmica utilizada atualmente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSINE, M. L. Bacia do Araripe. In: Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 15, n. 2, p. 371-389, 2007.

GOMES, C.F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 2000.

O que os terrenos paleoproterozóicos da Faixa Brasília têm em comum?

SOUSA,I.M.C.[1], FILGUEIRAS, B.C. [1], OLIVEIRA, C.G. [1], DELLA GIUSTINA, M.E,S. [1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília

Resumo

O Paleoproterozóico na Faixa Brasília é representado pelas suítes Conceição do Tocantins e Aurumina, pela sequência Campinorte e intrusivas associadas, pelo Domínio Artulândia, pela sequência Silvânia e intrusivas associadas e pelos greenstone belts do Maciço de Goiás. Todas as rochas descritas nessas áreas se formaram em um intervalo de tempo de cerca de 300 Ma e a semelhança entre associações geológicas desses domínios é inegável. Comparando dados de litogeoquímica de rocha total, é possível questionar se todo o conjunto representa um orógeno paleoproterozóico escondido sob os sedimentos meso-neoproterozóicos da Faixa Brasília.

Palavras-chave: Paleoproterozóico, Faixa Brasília, Cráton São Francisco

Introdução

A Faixa Brasília integra a Província Tocantins (Almeida *et al*., 1981), um sistema orogênico desenvolvido entre os paleocontinentes Amazônico, São Francisco e Paranapanema. Na Faixa Brasília, rochas paleoproterozóicas afloram em meio ao cinturão de rochas sedimentares dobradas, ora como janelas, hora como fragmentos imbricados junto a rochas mais jovens (Filgueiras, 2015). No extremo norte da Faixa Brasília, rochas paleoproterozóicas são interpretadas como a borda retrabalhada do cráton do São Francisco e o embasamento das rochas sedimentares meso-neoproterozóicas da faixa. Neste trabalho, comparamos alguns aspectos litogeoquímicos de rochas paleoproterozóicas do extremo norte da Faixa Brasília, com rochas de outras porções.

Geologia

Ao menos cinco áreas distintas são reconhecidas por exibir afloramentos de rochas paleoproterozóicas na Faixa Brasília. São elas: o embasamento no extremo norte da faixa; a sequência Campinorte; o topo de *greenstone belts* do Maciço de Goiás; o domínio Artulândia; e a sequência Silvânia, no segmento sul da Faixa Brasília (Figura 1).

O embasamento no extremo norte da Faixa Brasília é caracterizado por duas suítes magmáticas. A suíte Conceição do Tocantins é composta por tonalitos e granodioritos intrusivos em rochas vulcano-sedimentares do Grupo Riachão do Ouro (Cruz & Kuyumjian, 1998). A suíte Aurumina tem granitos de assinatura de retrabalhamento crustal, é ligeiramente mais jovem que a suíte Conceição do Tocantins e intrusiva em xistos e

paragnaisses grafitosos da Formação Ticunzal (Botelho et al., 2006). A suíte Conceição do Tocantins tem idades entre 2.16 e 2.30 Ga (Sousa, 2015), enquanto a suíte Aurumina varia entre 2.16 a 2.12 Ga (Botelho et al., 2006).

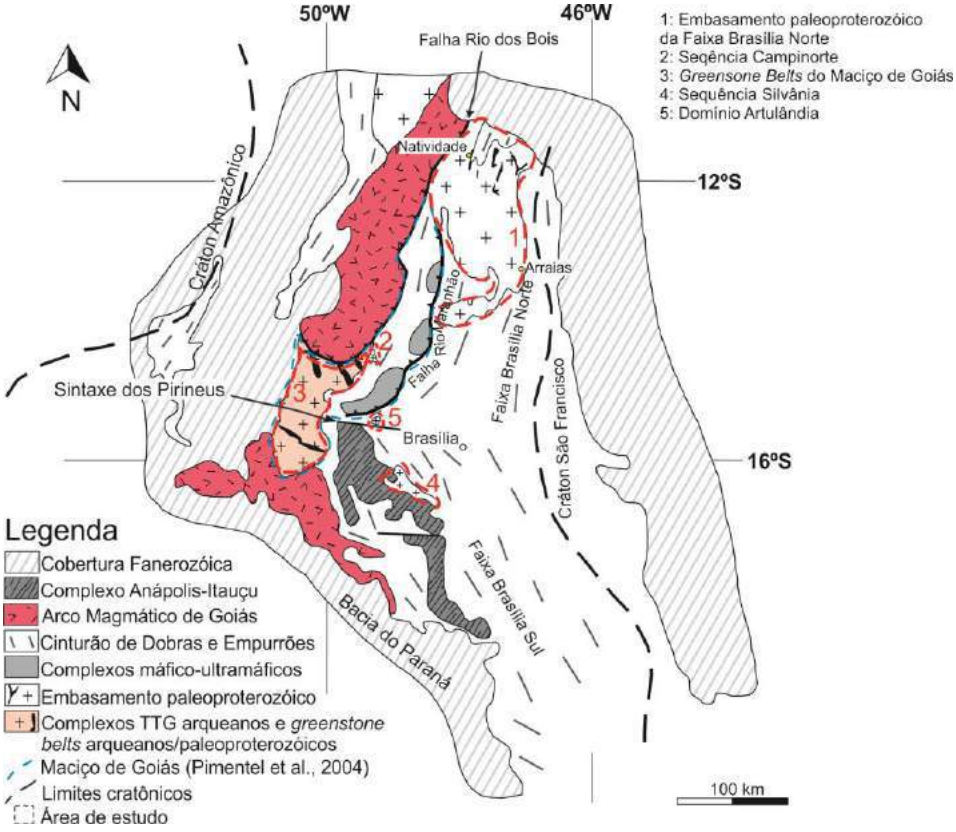


Figura 1: Mapa esquemático da Faixa Brasília mostrando terrenos paleoproterozóicos (modificado de Pimentel et al., 2006).

A sequência Campinorte consiste em metapsamitos e metapelitos, eventualmente intercalados com gonditos e metacherts, riolitos e depósitos piroclásticos. Tonalitos, granodioritos e granitos da suíte Pau de Mel são intrusivos na e datam de 2.18 a 2.16 Ga (Della Giustina *et al*., 2009; Cordeiro *et al*., 2014).

Dentro do Maciço de Goiás, o bloco arqueano-paleoproterozóico é composto por seis complexos ortognáissicos, entre os quais ocorrem as faixas *greenstone*. Os complexos são francamente arqueanos (Jost *et al*., 2005), mas os *greenstone belts* têm mostrado idades mais jovens (Tassinari *et al*., 2006).

A sequência Silvânia, aflora nas proximidades da cidade homônima, é caracterizada por uma faixa estreita de rochas metavulcânicas félsicas de 2.11 Ga, anfibolitos e rochas metassedimentares. O Granito Jurubatuba é intrusivo na sequência Silvânia (Piuzana, 2002). Análise U-Pb em SHRIMP em zircão do Granito Jurubatuba indica idade quase concordante em 2089 ± 14 Ma (Piuzana, 2002). Por fim, o Domínio Artulândia foi caracterizado por Filgueiras (2015) como uma área de rochas vulcano-sedimentares, incluindo vulcânicas ácidas, nas quais são intrusivos tonalitos de idade 2.14 Ga.

Dados de litogeoquímica estão disponíveis para rochas plutônicas de todos os domínios, com exceção do Granito Jurubatuba. Também estão disponíveis dados de rochas vulcânicas do Domínio Artulândia e da sequência Campinorte.

Materiais e Métodos

Dados apresentados são litogeoquímica de rocha total, e nos gráficos estão indicados os trabalhos que os apresentaram.

Resultados

As amostras são enquadradas em três ambientes tectônicos distintos (Pearce et al., 1984). Existem rochas de arco vulcânico, rochas sin-colisionais e rochas de assinatura intraplaca. Com exceção da suíte Aurumina, as demais evoluem segundo o trend calci-alcalino (Figura 2). Isso ocorre porque a suíte Aurumina é produto de fusão crustal e incorpora altos teores de K na fusão parcial.

Conclusões

É possível reconhecer rochas formadas em arco magmático (suítes Pau de Mel e Conceição do Tocantins) e rochas sin-colisionais, resultantes de retrabalhamento crustal (suíte Aurumina). Cordeiro et al. (2014) e Filgueiras (2015) sugerem que as rochas de assinatura intraplaca se formaram em ambiente extensional adjacente a um arco magmático, algo semelhante a uma bacia de *backarc.* Estudos futuros são necessários para verificar se realmente é possível que as associações paleoproterozóicas da Faixa Brasília se desenvolveram em um mesmo contexto orogenético.

Referências

Alvarenga, C.J.S., Dardenne, M.A., Botelho, N.F., Lima, O.N.B., Machado, M.A., Almeida, T., 2007. Nota Explicativa das folhas SD.23-V-C-III (Monte alegre de Goiás), SD.23-V-C-V (Cavalcante) , SD.23-V-C-VI (Nova Roma). CPRM, 2007. 65 pp.

Botelho, N.F.; Fuck, R.A.; Dantas, E.L.; Laux, J.H.; Junges, S.L. 2006. The Paleoproterozoic peraluminous Aurumina granite suite, Goiás and Tocantins, Brazil: geological, whole rock geochemistry and U-Pb and Sm-Nd isotopic constraints. *In*: Alkmin, F.F. & Noce, C.M. The Paleoproterozoic record of the São Francisco Craton, Ouro Preto, Brasil, *Field Guide and Abstracts*, pp. 92

Cordeiro, P.F.O., Oliveira, C.G., Della Giustina, M.E.S., Dantas, E.L., Santos, R.V. The Paleoproterozoic Campinorte Arc: Tectonic evolution of a Central Brazil pre-Columbia orogeny. Precambrian Research, v. 251, p. 49-61, 2014.

Cruz, E.L.C.C. & Kuyumjiam R.M. 1998. The geology and tectonic evolution of the Tocantins granite-greenstone terrane: Almas-Dianópolis region, Tocantins State, Central Brasil. Rev. Bras. Geoc., 28(2):173-182.

Della Giustina, M.E.S., Oliveira, C.G., Pimentel, M.M., Melo, L.V., Fuck, R.A., Dantas, E.L., Buhn, B. U-Pb and Sm-nd constraints on the nature and evolution of Paleoproterozoic juvenile crust in the Tocantins Province, Central Brazil. Geological Society Special Publication, v. 323, p. 255-269, 2009.

Filgueiras, B.C. Depósito Vulcanogênico Polimetálico (Zn, Pb, Cu ± (Ag-Bi)) Artulândia, Arco Magmático Paleoproterozóico Campinorte, Brasil CentralUniversidade de Brasília, Instituto de Geociências, Dissertação de Mestrado em Geologia.

Irvine, T. N. & Baragar, W. R. A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian Journal of Earth Sciences 8, 523–548.

Jost, H., Dussin, I. A. ; Chemale Jr, F., Tassinari, C.C.G., Junges, S.L. U-Pb and Sm-Nd constraints for the Paleoproterozoic age of the metasedimentary sequences of the Goiás Archean greenstone belts. In: VI South American Symposium on Isotope Geology, 2008, San Carlos de Bariloche. Proceedings of the VI South American Symposium on Isotope Geology, 2008. p. 1-4.
Pearce, J. A., Harris, N. W. & Tindle, A. G. (1984). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. Journal of Petrology 25, 956–983.
Peccerillo, A. & Taylor, S. R. (1976). Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. Contributions to Mineralogy and Petrology 58, 63–81.
Piuzana, D. 2002. Contribuição à Evolução Crustal da Porção Central da Faixa Brasília: Estudos Isotópicos no Complexo Anápolis-Itauçu, Grupo Araxá, Sequência Vulcano Sedimentar de Silvânia e Granitóides Associados. Tese de Doutorado nº55. Instituto de Geociências. UnB. Brasília.
Tassinari, C.C.G., Jost, H., Santos, J., Nutman, A., Bennell, M.R. Pb and Nd isotope signatures and SHRIMP U-Pb geochronological evidence of paleoproterozoic age for Mina III gold mineralizations, Crixás District, Central Brasil. In: 5h South American Symposium on Isotope Geology, 2006, Punta Del Este. Short Papers Volume, 2006. p. 527-529.
Valeriano, C.M., Pimentel, M.M., Heilbron, M., Almeida, J.C.H., Trouw, R.A.J. 2008. Tectonic evolution of the Brasília Belt, Central Brazil, and early assembly of Gondwana. *In*: Pankhurst, R.J., Trouw, R.A.J., Brito Neves, B.B., De Wit, M.J. (Eds.) West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region. Geological Society, London, Special Publications, 294, 197-210.
Sousa, I.M.C. O embasamento granítico paleoproterozóico em Natividade, Faixa Brasília Norte. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Dissertação de Mestrado em Geologia, nº 340.
Streckeisen, A.L., 1976. To each plutonic rock its proper name. Earth Sci. Rev. 12, 1–33.

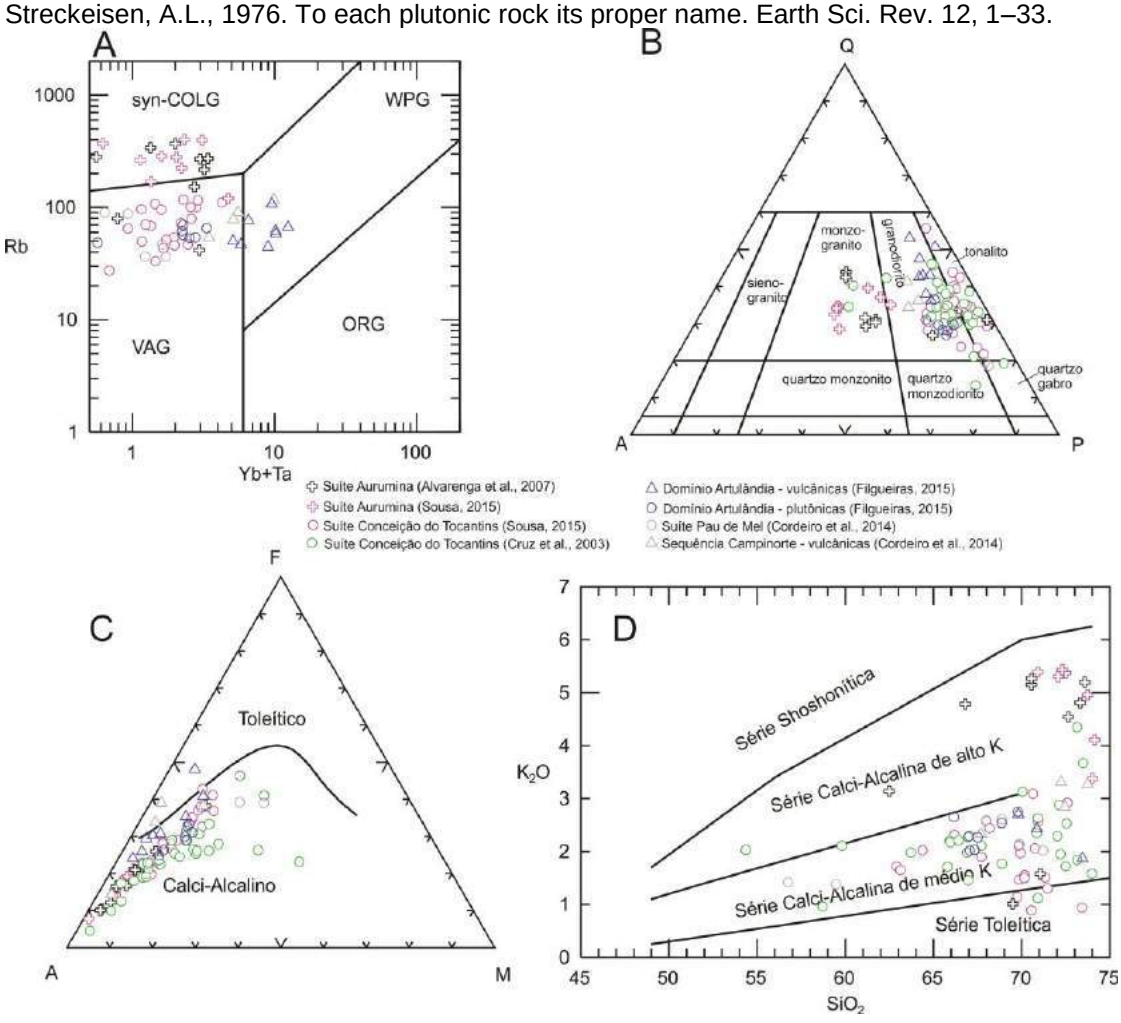


Figura 2: A) Tectonic discriminant diagram (Pearce et al., 1984); B) Diagrama QAP (Streckeisen, 1976); C) : AFM (Irvine & Baragar, 1971); D) diagrama SiO_2 vs K_2O (Peccerillo & Taylor, 1976).

Caracterização geoquímica do Plúton Pilõezinhos- Province Borborema, NE Brasil

Jefferson Valdemiro de LIMA[1], Ignez GUIMARÃES[2], Lucilene SANTOS[1]

1- PPGEOC - UFPE (jefferson1901@hotmail.com, lucilene.santos01@gmail.com)
2- Docente/Pesquisador do Depto de Geologia– UFPE (ignez@ufpe.br)

RESUMO

O Pluton Pilõezinhos compreende granitóides intrudidos em rochas supracrustais e ortognaisses Neoproterozóicos ao longo Zona de Cisalhamento Remígio- Pocinhos, que constitui o segmento leste da Zona de Cisalhamento Patos. Esta zona de cisalhamento limita os domínios Norte e Central da Província Borborema. Compreende monzogranitos e sienogranitos equigranulares a porfiríticos, metaluminosos a fracamente peraluminosos, ferrosos e álcali-cálcicos. Os granitoides estudados apresentam assinatura geoquímica de granitos intraplacas pós-colisionais. Datação utilizando U-Pb em zircões por Laser Ablation forneceu idade de 567 ± 3 Ma, interpretada como a idade de cristalização. Os dados geoquímicos caracterizam os granitoides estudados como ferrosos, tipo A_2 e, sugerem que o alojamento crustal ocorreu durante evento extensional, pós-colisional na Província Borborema.

Palavras-Chave: granitoides, Província Borborema, geoquímica, pós-colisionais

ABSTRACT

The Pilõezinhos Pluton comprises granitoids intruded into supracrustal rocks and Neoproterozoic orthogneisses along the Remígio – Pocinho Shear Zone, which constutes the east branch of the Patos Shear Zone. This shear zone limits the North and Central domains of the Borborema Province. The Pilõezinhos Pluton comprises equigranular to porphyritic syenogranite and monzogranite, metaluminous to peraluminous, ferroan and alkali-calcic. The studied granitoids show geochemical signature of within plate post-collisional granitoids. U-Pb zircon laser Ablation defined an age of 567 ± 3 Ma, interpreted as the crystallization age. The geochemical data characterize the studied granitoids as A_2 - type and that their emplacement occurred during a post collision extensional event, in the Borborema Province.

Keywords: Granitoids, Pot-Collision, Borborema Province, Geochemistry

1. INTRODUÇÃO

Os granitoides estudados encontram-se intrudidos em rochas metassedimentares de idade neoproterozóica e ortognáisses de idade toniana ao longo do limite entre os domínios Norte e Central da Província Borborema, através da Zona de Cisalhamento Remígio-Pocinhos.

A Orogênese Brasiliana na Província Borborema é caracterizada por intenso magmatismo granítico (Almeida, 1967; Guimarães & Da Silva Filho,1995; Neves & Mariano, 1997), associada muitas vezes a zonas de cisalhamento, incluindo a dos principais lineamentos da Província (Lineamentos Pernambuco e Patos), e suas

ramificações (Archanjo et al., 1994; Neves et al., 2000), e metamorfismo em condições de fácies anfibolito de alta temperatura (Jardim de Sá, 1994, Guimarães et al., 2004).

2. CONTEXTO GEOLÓGICO E PETROGRAFIA

O Pluton Pilõezinhos compreende uma intrusão alongada com o eixo maior orientado paralelo a Zona de Cisalhamento Remígio – Pocinhos, que limita a intrusão a norte, e área de aproximadamente 100 Km^2. A Zona de Cisalhamento Remígio-Pocinhos apresenta direção ENE-WSW e cinemática destral, e compreende o ramo leste da Zona de Cisalhamento Patos. Dados de U-Pb em zircões forneceram idade de 567 ± 3 Ma, interpretada como a idade de cristalização destas rochas.

Petrograficamente foram observadas duas fácies principais: 1) sienogranito a monzogranito porfirítico contendo raros enclaves dioríticos e xenólitos das encaixantes, e 2) sienogranitos equigranulares de granulação fina. Biotita e anfibólio são as principais fases ferromagnesianas observadas. A mineralogia acessória é composta por titanita, allanita, epidoto, apatita, ilmenita, magnetita e zircão.

3. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

Os granitoides do Pluton Pilõezinhos são caracterizados por teores de SiO_2 variando de 64% a 71% e altos teores de álcalis total ($Na_2O + K_2O + CaO > 9$), com razão $K_2O/Na_2O > 1$ e razão $FeO/(FeO+MgO) > 8$, sendo pertencentes a séries ferrosa de Frost et al. (2001)(Fig.1a), com exceção dos enclaves, que por apresentarem razão de FeO/(FeO+MgO) menor, caem no campo da série magnesiana. Estes enclaves são peraluminosos, contento moscovita e possivelmente representam fragmentos da encaixante. Os granitoides estudados são metaluminosos a peraluminosos, de acordo com os índices de Shand, são da série alcalina segundo Sylvester (1989) (Fig.1b) e álcali- cálcicos segundo Frost e Frost (2008) (Fig.1c)

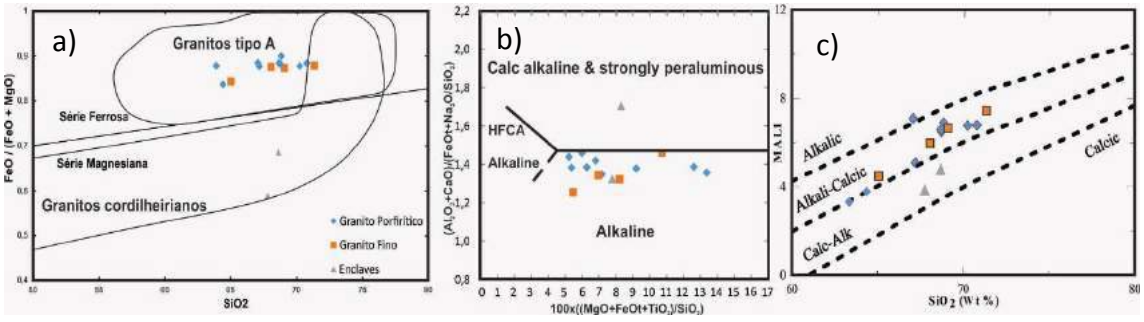


Figura 1 – a) Diagrama Fet/Fet+Mg vs SiO_2 com as séries ferrosa e magnesiana segundo Frost et al. (2001), b) Amostras plotadas no diagrama de Sylvester (1989) e c) Diagrama SiO_2 vs MALI ($MALI=Na_2O+K_2O–CaO$) para os granitoides estudados

Os padrões dos elementos Terra Raras dos granitoides estudados (Fig.2a), normalizados em relação aos valores do condrito de Nakamura (1974), são similares e fracionados, com razões $(Ce/Yb)_N$ variando de 15,8 a 68,2 e, caracterizados por anomalias negativas de Eu, com razão Eu/Eu* variando de 0,21 a 0,77.

Os *spidergrams* normalizados em relação aos valores do condrito sugeridos por Thompson (1982) são caracterizados por depressões em Ba, Nb, Ta, Sr, P e Ti (Fig.2b). Essas depressões são características de granitos alcalinos, e similares a *spidergrams* de granitos tipo A. Os enclaves apresentam padrões de ETR e *spidergrams* similares entretanto, mostram menor conteúdo dos referidos elementos quando comparados às rochas graníticas hospedeiras.

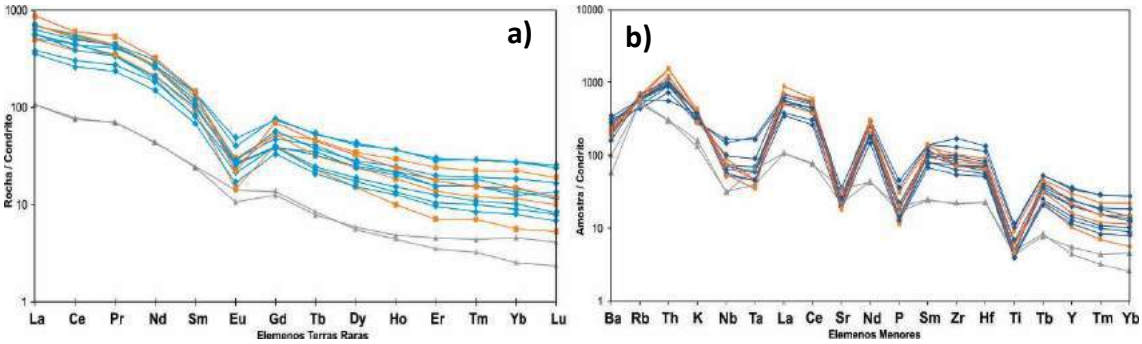


Figura 2 – a) Padrões de ETR para os granitoides estudados; b) *Spidergrams* para os granitoides estudados. Simbolos como na Fig. 1

Os granitoides estudados são classificados como granitos tipo A (Fig.3a,b). nos diagramas Zr+Nb+Ce+Y *versus* FeO/MgO e $(K_2O+Na_2O)/CaO$ (Whalen et al., 1987). Nos diagramas discriminantes de ambiente tectônicos de Pearce et al. (1996) (Fig.3c) e Pearce et al. (1984), os granitoides do Pluton Pilõezinhos se projetaram no campo de granitos intraplaca e pós-colisionais.

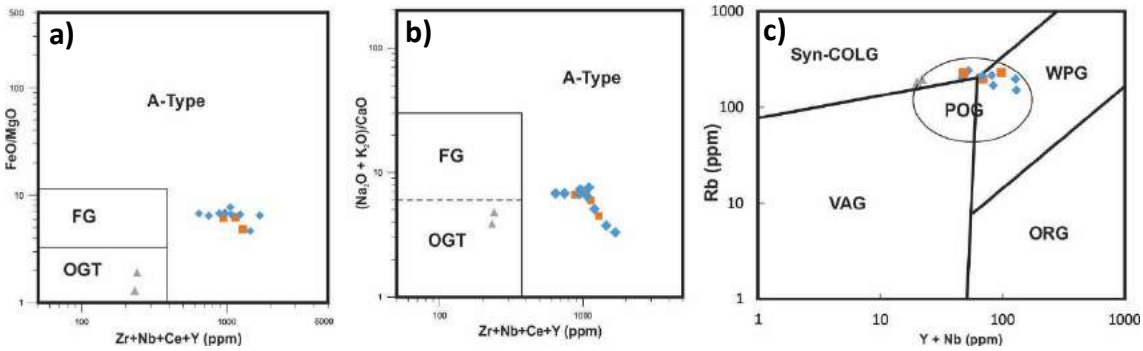


Figura 3 – Granitoides plotados nos diagramas discriminantes de: a) e b) Whalen et al. (1987); e (c) de Pearce et al. (1996). Simbolos como na Fig. 1.

Nos diagramas ternários Ce-Nb-Y e Zr/4-Nb-Y de Eby, 1992 (Fig.4), os granitoides estudados são classificados como granitos tipo A_2, os quais são derivados de fonte litosférica subcontinental ou da crosta inferior.

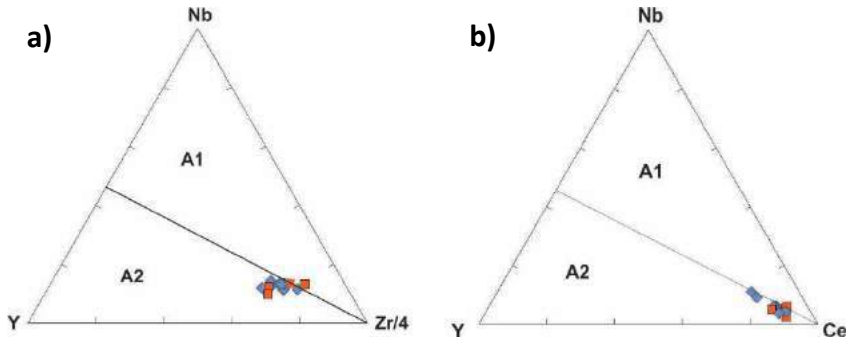


Figura 4 – a) e b) Diagramas ternários para classificação de granitos tipo A (Eby 1992). Símbolos como na figura 1.

4. CONLUSÕES

Os granitoides estudados, representam magmatismo granítico ferroso, álcali-cálcico, metaluminoso a fracamente peraluminoso, tipo A_2, intrudido ao longo da Zona de Cisalhamento Remígio-Pocinhos, ramo leste da Zona de Cisalhamento Patos. Os dados de campo, associados aos dados geoquímicos e a ocorrência de granitoides com idade de 618 Ma (Pluton Curral de Cima – Ferreira et al., 2011), intrudidos ao longo da mesma zona de cisalhamento, sugerem que a Zona de Cisalhamento Remígio-Pocinhos permaneceu ativa por mais de 50 Ma.

5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.F.M. de. A origem e evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro: DNPM, 1967. Bol. 241, 36p.

ARCANJO, C.J., Bouchez, J.L, Corsini, M and Vauchez, A. The Pombal granite pluton: magnetic fabric, emplacement and relationships with the Brasiliano strike-slip setting of Ne Brazil (Paraíba State). Struct. Geol, 1994, p.323-335.

Eby, G.N. Chemical subdivision of the A-type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. Geology, 1992, v 20, p. 641-644.

Ferreira, V.P.; Sial, A.N., Pimentel, M.M., Armstrong R., Spicuzza M.J., Guimarães, I.P, Silva Filho, A.F. Contrasting sources and P-T crystallization conditions of epidote-bearing granitic rocks, northeastern Brazil: O, Sr, and Nd isotopes. Lithos, 121, 2011, 189-201.

Frost; B.R.; Barnes, C.; Collins, W.; Arculus, R; Ellis, D.; Frost, C. A chemical classification for granitic rocks. Journal of Petrology, 42(11), 2001, p.2033-2048.

Guimarães, I.P., Da Silva Filho, A.F. An example of in situ granite formation in the northern boundary of the Proterozoic Sergipano fold belt, NE Brazil: the Xingó Complex. J. South Am. Earth Sci. 8 (3/4),1995, p.341–354.

Guimarães, I.P., Da Silva Filho, A.F., Almeida, C.N., Van Schmus, W.R., Araújo, J.M.M., Melo, S.C., Melo, E.B. Brasiliano (Pan-African) granite magmatism in the Paje´u-Para´ıba belt, Northeast Brazil: An isotopic and geochronological approach. Precambrian Res, 2004, p.23–53.

Jardim de Sá, E.F. A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na cadeia Brasiliana/Pan-Africana. Brasília-DF: Tese de Doutorado, IGc - Universidade de Brasília,1994, 804 p

Neves, S.P.& Mariano, G. 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. International Geology Review, 1997, v. 39, p.621-638.

Neves, S.P.,Vauchez, A., F´eraud, G. Tectono-thermal evolution, magma emplacement, and shear zone development in the Caruaru area (Borborema Province, NE Brazil). Recife-PE: Precambrian Re, 2000, 99, p.1-32.

Pearce, J.; Harris, N.B.W.; Tindle; A.D. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. Journal of Petrology, 1984, 25, p.956-983.

Pearce, J.Sources and setting of granitic rocks. Episodes 19, 1996, p.120-125

Sylvestre, J.P.,1989. Post-collisional alkaline granites. J.Geol., 97:261-280

Thompson, R.N., 1982. Scottish Journal of Geology 18: 50-107

Origem e índice de intemperismo das rochas metassedimentares do *Greenstone Belt* de Faina (Goiás, Brasil)

BORGES, C.C.A.[1], SILVA, R.G.[1]; GUIMARÃES, E.M.[1]; JOST, H.[1]; TOLEDO, C.L.B.[1]; SILVA, A.M.[1]; GARNIER, J.[1]

[1] Instituto de Geociências–Universidade de Brasília, Brasília-DF, 70910-900

1- Resumo

O *Greenstone Belt (GB)* de Faina está situado na porção sudeste do Bloco Arqueano-Paleoproterozóico de Goiás. Este *greenstone belt* está limitado a nordeste e a sudoeste pelos complexos granito-gnaissicos Caiçara e Uvá, respectivamente, e a sudeste pelo *greenstone belt* de Santa Rita. O *GB* de Faina é constituído por termos máficos a ultramáficos (metabasaltos e metakomatiitos) sobrepostos por uma sequência metassedimentar (ortoquartzitos, metapelitos, xistos carbonosos, mármores dolomíticos e formações ferríferas bandadas); todos submetidos a metamorfismo em fácies xisto verde. A sequência metassedimentar foi interpretada como fruto de distintos ambientes paleogeográficas e regimes deposicionais. Baseado nas propriedades litológicas e geoquímicas, nos registros estratigráficos e nos aspectos estruturais, esta sequencia foi dividida em dois grupos (A e B), que correspondem, respectivamente, ao primeiro e segundo ciclo deposicional. Segundo Resende, dados geoquímicos de proveniência, de química mineral, de modelamento de área fonte e ETR indicam que os protólitos do primeiro ciclo do *greenstone belt* de Faina foram construídos a partir de uma área fonte dominantemente ultramáfica a máfica, ao passo que durante o segundo ciclo, a área-fonte foi dominada por granitóides do tipo TTG. As idades modelo dos pacotes sedimentares inferiores varia entre 3.0 e 2.8 Ga, enquanto a dos superiores entre 2.7 e 2.6 Ga. Diferentes litotipos foram sobrepostos devido à ação de falhas regionais e empurrões, o que dificultou a compreensão estratigráfica original da região e o estudo de correlação estratigráfica. O presente trabalho tem por objetivo comparar as composições químicas das rochas da sequência metassedimentar do *GB* de Faina, e discutir a proveniências dos sedimentos.

Palavras chave: sedimento, proveniência, Cromo, Níquel, Faixa Brasília.

2- Introdução

O Bloco Arqueano-Paleoproterozóico de Goiás é representado por um fragmento alóctone de crosta arqueana a paleoproterozóica compreendido em sua maioria por complexos granitos-gnaisses e sequencias do tipo *greenstone belts* (Pimentel *et al*., 2004; Jost *et al*., 2014). Os complexos granito-gnaissicos são compostos por ortognaisses tonalíticos, granodioríticos, e raramente graníticos e foram denominados de complexos Anta, Caimar, Moquém, Hidrolina, Uvá e Caiçara. Os cinco *greenstone belts* do são: Crixás, Guarinos e Pilar de Goiás, a norte, e Faina e Santa Rita, a sul.

O *greenstone belt* (*GB*) de Faina tem direção N60W e limita-se a nordeste pelo Complexo Caiçara e a sudoeste pelo Complexo Uvá (Resende *et al*., 1998; Pimentel *et al.,* 2004; Jost *et al*., 2014). O GB é constituído por termos máficos a ultramáficos (metabasaltos e metakomatiitos) sobrepostos por uma sequência metassedimentar (ortoquartzitos, metapelitos, xistos carbonosos, mármores dolomíticos e formações ferríferas bandadas); todos submetidos a metamorfismo em fácies xisto verde (Resende, 1999). Os diferentes litotipos foram sobrepostos devido à ação de falhas regionais e empurrões, o que dificultou a compreensão estratigráfica da região e o estudo de correlação litológica. Com base nas propriedades litológicas e geoquímicas, nos registros estratigráficos e nos aspectos estruturais, a sequência foi dividida em dois ciclos sedimentares plataformais transgressivos distintos (A e B), encerradas com deposição de rochas sedimentares químicas. Na base do Grupo Furna Rica, a Formação Fazenda Tanque é composta por ortoquartzitos com lentes

conglomeráticas e clastos de rochas máficas e ultramáficas, sobrepostos por metapelitos, xistos carbonosos e formações ferríferas no topo. A Formação Serra de São José repousa em discordância sobre este pacote sedimentar inicial e é composto por ortoquartzitos inferiores e metapelitos subsequentes. Em seguida, a Formação Córrego do Tatu é composta por mármores e formações ferríferas. Segundo Resende *et al*. (1999), dados geoquímicos de proveniência, de química mineral, modelamento de área fonte e ETR indicam que os protólitos do primeiro ciclo (grupo A) do *greenstone belt* de Faina foram construídos às custas de uma área fonte dominantemente ultramáfica a máfica, ao passo que durante o segundo ciclo (grupo B), a área-fonte foi dominada por granitóides do tipo TTG. As idades modelo dos pacotes sedimentares inferiores varia entre 3.0 e 2.8 Ga, enquanto a dos superiores entre 2.7 e 2.6 Ga. O contato brusco entre metabasaltos e metapsamitos do membro Inferior da Formação Fazenda Tanque indica que a sedimentação na bacia iniciou-se após o fim do vulcanismo. Da mesma forma, os metaconglomerados com abundância de clastos de rochas máficas e ultramáficas em meio aos metapsamitos (Formação Fazenda Tanque), ainda que não em posição basal, indicam que a deposição ocorreu sobre uma superfície erosiva.

Em julho de 2014, o curso de graduação em Geologia da Universidade de Brasília realizou em seu Trabalho Final um mapeamento em escala 1:25.000 dos *greenstone belts* de Faina e Santa Rita, designado Projeto Faina-Goiás (TF-2014). Este trabalho permitiu realizar um estudo geoquímico dos sobre os sedimentos dos grupos A e B, com objetivo de contribuir na discussão sobre a proveniência de ambos os dos diferentes ciclos metassedimentares do BG de Faina.

3- Materiais e Métodos

Foram coletadas mais de 30 amostras da sequência metassedimentar do *Greenstone Belt* de Faina com objetivo de observar a heterogeneidade litológica e espacial destas rochas. Cada amostra foi moída e homogeneizada para realização de digestão seguindo um protocolo de múltiplos passos (H_2O_2, HNO_3, HF, HCl). As soluções obtidas foram analisadas por ICP-AES, ICP-MS e AA. O índice do grau de intemperismo da área-fonte dos sedimentos foi empiricamente estimado pela expressão:

$$IAQ = [Al_2O_3/(Al_2O_3+Ca)+Na_2O+K_20]*100.$$

4- Resultados e Discussão

As observações e levantamentos de campo confirmaram as principais características da sequência metassedimentar. O contato brusco entre as rochas ultramáficas da Formação Digo-Digo e os metapsamitos do membro Inferior da Formação Fazenda Tanque, e a estratigrafia da sequencia estão de acordos com a literatura.

Por um processo de tratamento de dados geoquímicos, foram construídos diversos diagramas para discutir as condições de formação e proveniência destes sedimentos. A Figura 1 apresenta os dois diagramas mais relevantes. Os índices do grau de intemperismo dos sedimentos analisados da maioria das amostras estão altos, variando de 80 a 100, como mostrado por Resende (1999). Podemos notar que ao contrario do grupo B a totalidade dos sedimentos classificados como pertencentes ao grupo A apresentam um IAQ elevado (Figura 1a). No grupo B podemos definir três subgrupos de sedimentos: i. com IAQ baixo correspondendo aos metacarbonatos (origem química), ii. com IAQ médio representado por quartzitos feldspáticos e quartzitos ferruginosos, e iii. com IAQ elevado

referente aos quartzitos e xistos. Este resultados sugerem que a área-fonte dos sedimentos do grupo A foi submetida a intemperismo químico moderado a elevado, enquanto os sedimentos do grupo B apresentam uma maior variabilidade de condições de intemperismo.

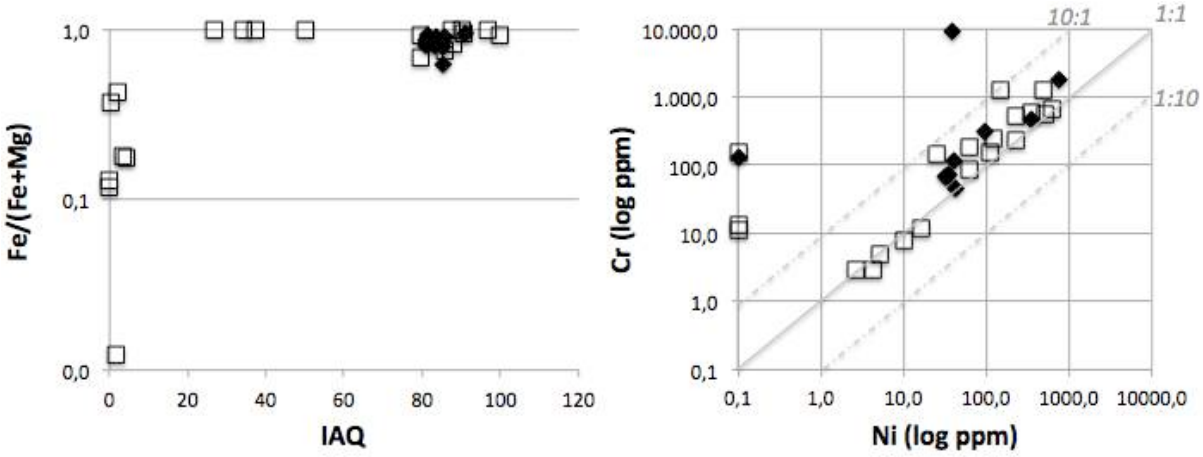


Figura 1: Diagrama IAQ x Fe/(Fe+Mg) e Ni x Cr das rochas metassedimentares do *Greenstone Belt* de Faina (símbolo preenchido – grupo A e símbolo vazio – grupo B).

Os teores de Cr e Ni das amostras variam de dezenas de ppm a milhares de ppm. Com base na razão Ni/Cr, Resende *et al*. (1999) concluiu a existência de diferentes taxas de contribuição de fontes máficas-ultramáficas. A Figura 1B apresenta os resultados obtidos com as amostras coletadas durante o TF-2014 e a qual mostra uma correlação positiva do Ni com o Cr da maioria das amostras analisadas. As amostras do grupo A são todas ricas em Ni e Cr enquanto as do grupo B apresentam uma grande variabilidade de teores de Ni e Cr. Isso sugere os sedimentos do grupo A apresentam uma contribuição importante de rochas ultramáficas e máficas, como mostrado por Resende *et al*., (1999). No entanto, ao contrário dos resultados obtidos por aqueles autores, este estudo mostra que os sedimentos do grupo B ora foram e ora não alimentadas por rochas ultramáficas.

5- Conclusões

Com estes resultados litogeoquímicos foi possível confirmar a presenças de vários tipos de fontes para os dois ciclos sedimentares do *Greenstone Belt* de Faina. A interpretação dos resultados sugere um grau de intemperismo moderado a severo e uma importante contribuição de área-fonte com rochas ultramáficas nas rochas metassedimentares do grupo A, como descrito por Resende et al (1999). Além, os presentes resultados sugerem que essa contribuição ainda se manteve durante uma parte da sua carga clástica durante sedimentação do Grupo B.

6- Referências

Jost, H.; Carvalho, M. J.; Rodrigues, V. G. & Martins, R. 2014. Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras: *Greenstone belts* de Goiás.

Pimentel M. M.; Jost H. & Fuck R. A. 2004. O Embasamento da Faixa Brasília e o Arco Magmático de Goiás. V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B.B. Neves (Org.) Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Fávio Marques de Almeida. Beca Produções Culturais Ltda., São Paulo, pp.: 356-368.

Resende, M.G.; Jost, H.; Osborne, G.A. & Mol, A.G. (1998). Stratigraphy of the Goiás and Faina *greenstone belts,* Central Brazil: A new Proposal. Revista Brasileira de Geociências. 28 (1): 77-94.

Resende, M.G. (1999). Evolução das supracrustais metassedimentares arqueanas da região de Goiás-Faina, GO, Tese de doutorado N°25, UnB-IG.

Litogeoquímica dos enclaves félsicos e rochas félsicas hospedeiras do Grupo Iriri e Suíte Intrusiva Rio Dourado, porção sul da Província Amazônia Central – dados preliminares

João TARELOW NETO[1,2,3], Ronaldo PIEROSAN[1,3,4], Márcia Ap. de S. BARROS[1,2,3,4], Fernanda S. SANTOS[3,5], Guilherme M. A. PRIMO[3,5], Luisa G. BRAGA[3,5]

(1) Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Ciências Exatas e da Terra – (ICET), Universidade Federal de Mato Grosso – (UFMT), E-mail: tarelow@yahoo.com.br;
(2) Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Geociências da Amazônia (GEOCIAM);
(3) Grupo de Pesquisa Magmatismo de Mato Grosso – (MAGMATO), UFMT;
(4) Departamento de Recursos Minerais, ICET, UFMT, e-mail: ronaldo.pierosan@yahoo.com.br, mapabrros@yahoo.com;
(5) Curso de Graduação em Geologia, UFMT, fernandasantos.geo@gmail.com.

Resumo

O presente trabalho compreende o estudo litogeoquímico preliminar dos enclaves félsicos e rochas hospedeiras compostas por granitos da Suíte Intrusiva Rio Dourado e vulcânicas do Grupo Iriri que ocorrem no nordeste de Mato Grosso. Os enclaves félsicos apresentam características geoquímicas semelhantes as rochas hospedeiras, ambos também de composições félsicas. Os enclaves e as rochas hospedeiras são de caráter predominantemente ácido e de afinidade subalcalina. Variam de metaluminosos a peraluminosos e possuem padrões de (ETR) semelhantes.

Palavras-chave: Suíte Intrusiva Rio Dourado, Grupo Iriri, enclaves.

1. Introdução

A área de estudo situa-se no extremo sudeste da Província Amazônia Central, Cráton Amazônico, nordeste do estado de Mato Grosso. Os principais litotipos encontrados na área de estudo são riolitos e ignimbritos do Grupo Iriri (GI), sienogranitos e monzogranitos da Suíte Intrusiva Rio Dourado (SIRD), além da ocorrência de enclaves félsicos ocorrem também na região enclaves de composições máficas. Os enclaves félsicos apresentam dimensões centimétricas a métricas (de até 1,3 metro) em contatos sinuosos a retos com as rochas hospedeiras. O termo enclave é empregado neste trabalho para descrever um corpo de rocha incluso em outra rocha, que se distinguem por aspectos texturais e composicionais. Barbarin & Didier (1992) sugerem que os enclaves

microgranulares félsicos tratam-se de autólitos, ou seja, fragmentos das porções inicialmente diferenciadas e cristalizadas das bordas dos plútons.

2. Materiais e Métodos

Para o estudo litogeoquímico dos enclaves félsicos e das rochas hospedeiras foram selecionadas 12 amostras mais representativas, sendo 2 da SIRD, 3 do GI e 7 de enclaves félsicos. Após a seleção das amostras, elas foram britadas, homogeneizadas, quarteadas e pulverizadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Recursos Minerais da Universidade Federal de Mato Grosso, estas amostras foram enviadas a Acme Analytical Laboratories (Acmelab) -Vancouver/Canadá para análises através dos métodos ICP-ES e ICP-MS para elementos maiores, menores e elementos traço, incluindo terras raras.

3. Resultados

Os conteúdos de SiO_2 para as rochas hospedeiras da SIRD variam entre 69,90% a 73,25%, enquanto as vulcânicas do GI variam entre 66,08% a 69,73%. Já os enclaves félsicos apresentam teores de SiO_2 entre 61,18% a 70,93% e subordinadamente com teor elevado de SiO2 de 84,55%. No diagrama TAS proposto por Cox *et al.* (1979) ambos os litotipos félsicos, enclaves e rochas hospedeiras, predominam no campo de rochas de caráter ácido e subordinadamente intermediário, ambos de série subalcalina (Fig. 1 B e 1 C). De acordo com o diagrama classificatório R1-R2, proposto por La Roche *et al.* (1980) (Fig.1 A) as rochas graníticas da SIRD caem predominantemente no domínio dos sienogranitos. Os litotipos do GI caem nos campos dos monzogranitos e tonalitos, sendo seus equivalentes vulcânicos: riolitos e dacitos respectivamente. Os enclaves félsicos apresentam composições granodioríticas a tonalíticas. Com relação à saturação em alumina de acordo com os índices de Shand modificado por Maniar e Piccoli (1989) (Fig. 1 D) as rochas da SIRD apresentam-se levemente peraluminosas, enquanto as rochas do GI são metaluminosas. Os enclaves félsicos são predominantemente metaluminosos a levemente peraluminosos. A partir de Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo condrito de Nakamura (1977) (Fig. 1 E) pode-se observar que os enclaves félsicos e rochas hospedeiras possuem padrões de elementos terras raras semelhantes, caracterizados pelo enriquecimento de ETR leves sobre pesados e anomalias negativas de Eu. Por fim, os enclaves félsicos e rochas hospedeiras ocupam o mesmo campo, pós-colisionais, (Fig. 1 F) a partir do diagrama de determinação de ambiência tectônica de granitos Rb versus Y+Nb proposto por Pearce *et al.* (1984, 1996).

4. Conclusões

As características químicas das amostras analisadas mostram que os enclaves félsicos possuem características geoquímicas semelhantes aos granitos da SIRD e vulcânicas do GI, ou seja, magmas de composições similares: de caráter predominantemente ácido, de série subalcalina, metaluminosos a peraluminosos, com padrões de (ETR) semelhantes, e de ambiente pós colisional. Futuramente com a integração de novos dados geológicos, geoquímicos e geocronológicos será possível a classificação destes enclaves, verificando a possibilidade de serem autólitos ou não como também o aprofundamento na discussão quanto as suas origens e seus significados.

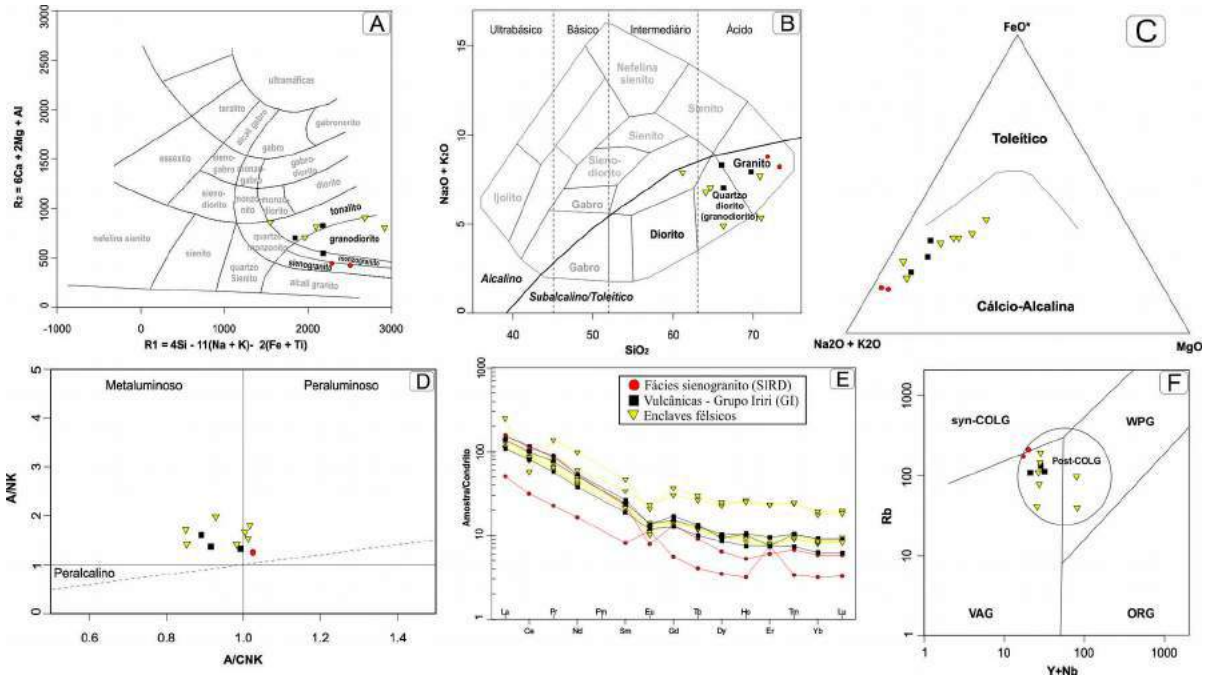


Figura 1: Diagramas aplicados aos enclaves félsicos e rochas hospedeiras (SIRD e GI). A) diagrama R1=4Si-11(Na+K)-2(Fe+Ti) vs R2=6Ca+2Mg+Al de La Roche et al. (1980); B) diagrama TAS (Na2O+K2O) vs SiO2 (Cox et al., 1979); C) diagrama AFM (Na2O+K2O-FeOt-MgO) adaptado de Irvine & Baragar (1971); D) Diagrama A/NK vs A/CNK (Maniar & Piccoli 1989); E) padrões de elementos terras raras normalizados ao condrito de Nakamura (1974); F) diagrama discriminante de ambiente tectônico Rb vs Y+Nb (Pearce et al. 1984, 1996).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro através do Projeto Universal (Proc. nº 481327/2013-4), ao INCT/GEOCIAM pelo apoio logístico durante a realização das atividades de campo e ao auxílio financeiro do primeiro autor para participar deste evento, à UFMT pelo apoio logístico, ao DRM-UFMT pelo suporte administrativo e pela pulverização das amostras junto ao Laboratório de Preparação de Amostras, ao Grupo de Pesquisa Magmatismo de Mato Grosso (MAGMATO) pelo apoio intelectual e científico e a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado do primeiro autor.

6. Referências Bibliográficas

Barbarin B. & Didier J. 1992. Genesis and evolution of mafic microgranular enclaves through various types of interaction between coexisting felsic and mafic magmas. Trans. Royal Soc. Edinb.: Earth Scie., 83: 145-153.

Cox, K.G., Bell, J.D., Pankhurst, R.J. 1979. The Interpretation of Igneous Rocks. George, Allen and Unwin, London.

Irvine, I. N. & Baragar W. R. A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanics rocks. Canadian Journal Earth Science, v. 8, p. 523-548.

La Roche (de) H. 1980. Granites chemistry through multicationic diagrams. Sciences de la Terre, Série Informatique Géologique, 13:65-88.

Maniar P.D. & Piccoli P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. Geol. Soc. Amer. Bull.,101:635-643.

Nakamura K. 1977. Volcanoes as a possible indicator of tectonic stress orientation: principle and proposal. Journal of Volcanology Geothermal Research, 2:1-16.

Pearce, J. A., Earce, J. A., Harris, N. B. W., Tindle, A. G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol., v.25, n.4, p.956-983.

Pearce, J. 1996. Sources and settings of granitic rocks. Episodes, v.19, p. 120-125.

GEOQUÍMICA DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS DA REGIÃO A OESTE DE SENADOR ELÓI DE SOUSA. MACIÇO SÃO JOSÉ DO CAMPESTRE. RIO GRANDE DO NORTE.

Eduardo Antonio ABRAHÃO FILHO[1], Elton Luiz DANTAS[1]
eduard0_abraha0@yahoo.com.br , elton@unb.br
[1]Universidade de Brasília

Resumo

O tipo de formação ferrífera e seus ambientes de formação relacionam-se com as condições de oxi-redução do oceano e composição da água do mar na época de sua deposição. Isso reflete-se nos resultados geoquímicos em determinados padrões e comportamentos de ETR, elementos traços e maiores. Foram coletas e analisadas 23 amostras de formação ferrífera contendo médias de 51,60% de Fe_2O_3 e 45,16% de SiO_2, além de 0,84% de Al_2O_3, 1,16% de MgO, 0,77% de CaO, 0,01% de Na_2O, 0,03% de K_2O, 0,05% de TiO_2 e 0,08% de P_2O_5. A partir da correlação dos dados geoquímicos foi possível dividir as amostras em três grupos distintos de FFs: o Grupo A com anomalias positivas de Eu (Eu/Eu* = 1,26 a 2,27), representaria o mais proximal às fumarolas hidrotermais; o grupo B com ausência ou discretas anomalias de Eu (Eu/Eu* = 0,92 a 1,22), reflete distância intermediária; e o grupo C desprovido de anomalias de Eu (Eu/Eu* = 0,83 a 1,12), sugere deposição distal às fontes. Espacialmente, a relação de distância e proximidade das amostras com as áreas fontes pode ser demonstrada. Comparando as relações Pr/Pr* e Ce/Ce* os grupos demonstram ter anomalias negativas verdadeiras de Ce. Pelos conteúdos e razões de Y e Ho, todos os grupos sugerem ter sofrido alguma contribuição sedimentar. A cartografia executada corrobora geograficamente Os teores de sílica, ferro, alumina e álcalis, sugere que as FFs tendem a campos de depósitos hidrotermais marinhos profundos, nas imediações de cadeias meso-oceânicas proximais a arcos de ilha e margem continental ativa.

Palavras-chave: Formações, ferríferas, ETR, maiores, ambientes, tectônicos.

1. INTRODUÇÃO

O Maciço São José do Campestre (MSJC) trata-se de um núcleo arqueano circundado por terrenos gnaissico-migmatíticos paleoproterozóicos, posicionado na porção NE da Província Borborema (Dantas et al., 2004). Na área de trabalho selecionada na porção central do MSJC, imediações do município de Senador Elói de Sousa, focou-se a cartografia e amostragem de formações ferríferas (FFs) para fins geoquímicos e petrográficos. As FFs apresentam associação litológica com rochas máfico-ultramáficas, calcossilicáticas e mármores impuros, sendo embasadas por ortognaisses TTG e granada gnaisses de idade Arqueana.

A gênese de FFs está intimamente ligada à distancia em que o ferro pode percorrer a partir da sua fonte hidrotermal, segundo Klein & Beukes (1989). Caso as condições fisioquímicas do fluido hidrotermal sejam suficientes para superar o estado redox do oceano, o ferro é depositado distalmente em relação às fontes; caso contrário o ferro deposita-se proximal. O tipo de FF e seus ambientes relacionados com as condições de oxi-redução refletem em diferentes padrões de ETR e distintos comportamentos de elementos traços, como Y e Ho, que indicam contribuição sedimentar; bem como a anomalia de Eu que pode ser relacionada com a temperatura das fumarolas hidrotermais, ou Ce que é diretamente relativo às condições de oxi-redução das águas oceânicas (Bau & Dulski, 1996 apud. Klein, 2005; Alexander et al., 2008; dentre outros).

Os métodos empregados em tal pesquisa levam em conta as referências supracitadas e confirmam que as premissas desses autores são essenciais para a coerente análise genética de FFs, além de fornecer dados substanciais para o entendimento da geologia e geoquímica do MSJC.

2. PETROGRAFIA

As FFs estudadas evidenciam bandamentos que alternam camadas magnetíticas com quartzosas. A maioria das FFs tem textura granular fina a média com arranjos granoblásticos de cristais de magnetita (50%) e quartzo (40%), clinoferrossilita (2-3%), hedenbergita (1-2%), grunerita (3-8%) e hornblenda férrica (3-8%). Quando os silicatos atingem acima de 5% da composição modal recebem o nome de grunerita formação ferrífera ou hornblenda-grunerita formação ferrífera.

3. GEOQUÍMICA

Foram coletadas e analisadas 23 amostras de FF com uma média de 51,60% de Fe_2O_3 e 45,16% de SiO_2. A partir da correlação dos dados geoquímicos de elementos maiores, menores e, principalmente, ETR, foi possível dividir três grupos distintos de FFs (Figura 01). O Grupo A contém em média 49,18% de Fe_2O_3, 47,39% de SiO_2, 0,62% de Al_2O_3 e 0,12% de MgO. O Grupo B 55,16% de Fe_2O_3, 42,25% de SiO_2, 0,77% de Al_2O_3 e 1,65% de MgO, médios. O Grupo C apresenta médias de 52,25% de Fe_2O_3, 44,28% de SiO_2, 1,09% de Al_2O_3 e 1,33% de MgO.

As amostras apresentam somatórios de ETR variando com mínimo de 25,34 ppm e máximo de 522,30 ppm, apresentando média de 91,45 ppm. O Grupo A, com oito amostras, apresenta anomalias positivas de Eu (Eu/Eu* = 1,26 a 2,27), com média de 96,8 ppm de ΣETR. As quatro amostras que compõem o Grupo B evidenciam ausência ou discretas anomalias de Eu (Eu/Eu* = 0,92 a 1,22), com média 87,27 ppm

de ΣETR. O Grupo C contém onze amostras que são desprovidas de anomalias de Eu (Eu/Eu* = 0,83 a 1,12), com média de 88,20 ppm de ΣETR. Comparando as relações Pr/Pr* e Ce/Ce* os grupos demonstram ter anomalias negativas verdadeiras de Ce, sendo que o Grupo C é dotado de anomalias mais discretas.

Os grupos A e B contém anomalias positivas de Y, enquanto o C não demonstra essas anomalias, apesar de ser único que contém amostras nos campos de contribuição sedimentar pelo gráfico de Y/Ho x Y. Os ETR foram normalizados levando em conta o PAAS de Sun & McDonough (1989).

4. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

A distribuição das ocorrências de FFs na área de estudo mostra que elas estão alinhadas segundo uma estruturação regional E-W e NW-SE, mas com os três grupos geograficamente discriminados pelas evidências geoquímicas. Cada grupo encontra-se espacialmente bem organizado segundo zoneamentos que podem refletir relações de distância entre fontes hidrotermais e os sítios deposicionais.

A partir dos dados sugere-se que o Grupo A seria depositado mais próximo às fontes hidrotermais visto que preserva assinaturas que refletem maiores temperaturas de fumarolas denotadas pelas anomalias positivas de Eu e pelo baixo conteúdo de contaminantes terrígenos como alumínio e magnésio. O Grupo B seria pouco mais distal em relação ao primeiro já que as anomalias de Eu são nulas ou pouco realçadas e o conteúdo de Al_2O_3 e MgO é suavemente mais elevado. O Grupo C representa as amostras mais distalmente depositadas à partir de sua fonte quando relacionado aos outros dois grupos, pois não apresenta anomalias de Eu e contém relativos altos alumínio e magnésio. Os valores e relações de Y e Ho sugerem que essas amostras tiveram alguma contribuição sedimentar no momento da deposição, principalmente o Grupo C.

Correlacionando os resultados de ETR, elelmentos traços e maiores, as FFs estudadas podem ser interpretadas como formadas em ambientes marinhos profundos, concentrados nas imediações de cadeias meso-oceânicas proximais à arcos de ilha.

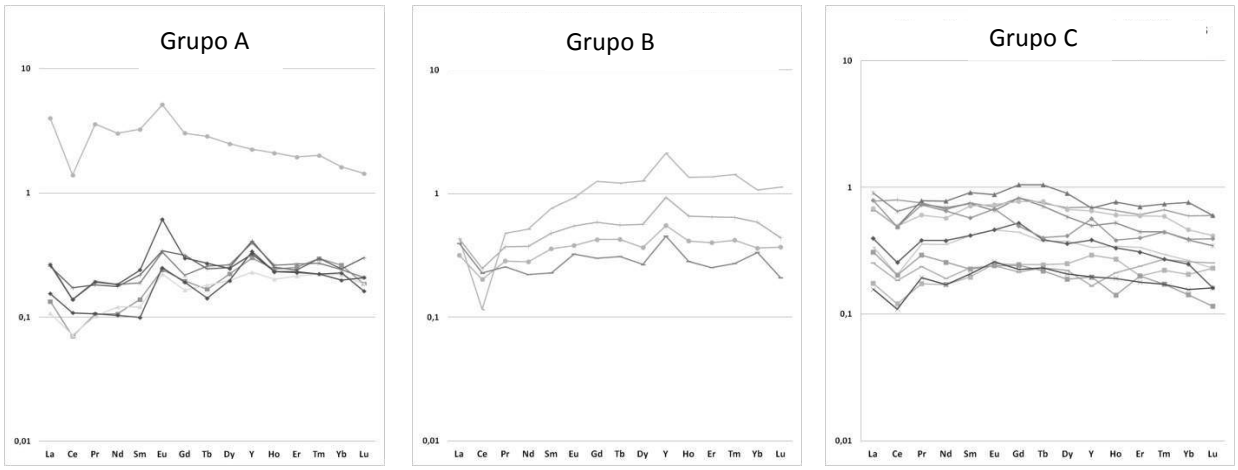


Figura 01. Gráficos mostrando padrões de ETR normalizados pelo PAAS dos Grupos A, B e C.

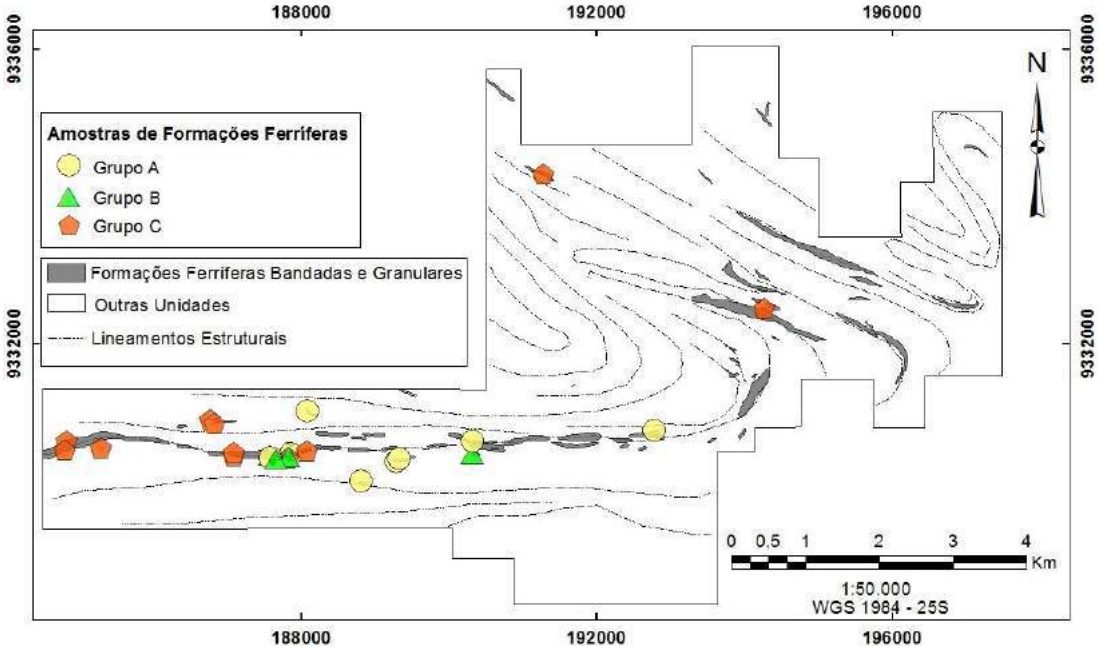


Figura 02. Mapa de ocorrências, distribuição areal de FFs e controle amostral.

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, B.; BAU, M.; ANDERSSON, P.; DULSKI, P. **Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9Ga Pongola Supergroup, South Africa.** Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(2), 2008.

DANTAS, E. L.; VAN SCHMUS, W. R.; HACKSPACHER, P. C.; FETTER, A. H.; BRITONEVES, B. B.; CORDANI, U.; NUTMANE, A. P.; WILLIAMS, I. S. **The 3.4–3.5 Ga São José doCampestre massif, NE Brazil: remnants of the oldest crust in South America.**Precambrian Research, v. 130, n. 1-4, p. 113-137, apr. 2004.

KLEIN, C. Some **Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin.** American Mineralogist, v. 90, n. 10, p. 1473-1499, 2005.

MCLENNAN, S. M. **Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes.** In: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (Eds. B.R. Lipin and G.A. McKay); Rev. Mineral., v. 21, p. 169-200, 1989.

CLORITAS DOS GREENSTONE BELTS FAINA E SERRA DE SANTA RITA (GOIÁS, BRASIL)

Silva, R.G.[1]; Guimarães, E.M.[1]; Borges, C.C.A.[1]; Silva, A.M.[1]; Toledo, C.L.B.[1] Garnier, J.[1]

[1] Instituto de Geociências–Universidade de Brasília, Brasília-DF, 70910-900
raquelguimaraes123@gmail.com

Resumo

Os *Greenstone Belts* de Faina e Serra de Santa Rita estão situados na porção sudeste do Bloco Arqueano de Goiás, localizado na da Faixa de Dobramentos Brasília, na porção leste da Província Estrutural do Tocantins. São constituídos por termos máficos a ultramáficos (metabasaltos e metakomatiitos) sobrepostos por uma sequência metassedimentar (ortoquartzitos, metapelitos, xistos carbonosos, mármores e formações ferríferas); todos submetidos a metamorfismo de baixo grau (Resende *et al.* (1998)). Estes *greenstones* estão estão limitados a norte e a sul pelos complexos granito-gnaissicos Caiçara e Uvá, respectivamente; a oeste, se limitam pela Zona de Cisalhamento Moiporá-Novo Brasil e a leste por uma melange ofiolítica e rochas do Grupo Araxá (Resende *et al.* (1998); Pimentel *et al.* (2004)). Diferentes litotipos foram sobrepostos devido à ação de falhas regionais e empurrões, o que dificultou a compreensão estratigráfica da região e o estudo de correlação litológica. O presente trabalho tem por objetivo comparar as composições e estruturas de cloritas provenientes de rochas máficas, ultramáficas e sedimentares dos *Greenstone Belts* em questão. A análise das diferentes feições destes minerais e a correlação com seu litotipo poderá então contribuir para um melhor entendimento estratigráfico de zonas tectonicamente deformadas. O estudo das cloritas vem sido realizado por meio de análises petrográficas, por geoquímica, difração de raios-x (XRD) e microssonda (EPMA) nos laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

Palavras chaves: microssonda, maficas, ultramaficas

Introdução

O Bloco Arqueano-Paleoproterozóico de Goiás é representado por um fragmento alóctone de crosta arqueana a paleoproterozóica compreendido em sua maioria por complexos granitos-gnaisses, uma cobertura proterozóica dobrada e metamorfizada, além de complexos acamadados máfico-ultramáficos associados a sequências vulcano-sedimentares (Valeriano et al., 2004; Jost et al., 2014; Pimentel et al.,2004; Jost et al., 2013). Os complexos granitos-gnaisse do Bloco são compostos por ortognaisses tonalíticos, granodioríticos e raramente graníticos e foram denominados Anta, Caimar, Moquém, Hidrolina, Uvá e Caiçara. Os cinco greenstone belts do bloco são: Crixás, Guarinos e Pilar de Goiás a norte, Faina e Serra de Santa Rita a sul.

Os greenstone belts de Faina e Santa Rita têm direção N60W e estão justapostos devido à Falha de Faina, dextral, de direção N30E. São limitados a norte pelo Complexo Caiçara e a sul pelo Complexo Uvá (Jost et al., 2014). O complexo Caiçara é composto por gnaisses tonalíticos a granodioríticos, com fácies porfirítica, injeções pegmatíticas e intrusões máficas. Já o Uvá, é compreendido basicamente por gnaisses tonalíticos e granodioríticos bandados e metadioritos além de pequenos corpos tabulares foliados de gnaisses não bandados (Jost et al.,2005; Jost et al., 2014). Os gnaisses do complexo sobrepõem os greenstones de Faina e Serra de Santa Rita devido a uma falha de empurrão N70W (Jost et al., 2005).

Os greenstone belts de Faina e Santa Rita apresentam componentes máficos e ultramáficos semelhantes, denominados Grupo Santa Rita, constituídos por metakomatiitos inferiores (Formação Manuel Leocadió) e metabasaltos intermediários (Formação Digo-Digo). Sobreposta ao Grupo, a sequência metassedimentar difere dentre os dois greenstones em litologia, ambiente deposicional e evolução (Teixeira (1981), in Jost *et al.*, 2014; Resende *et al*. (1998)). A sequência metassedimentar de Faina, Grupo Furna Rica, repousa em discordância com rochas metabasálticas da Formação Digo-Digo. O Grupo é interpretado proveniente de ambiente

plataformal, com dois ciclos transgressivos de profundidade crescente (Resende *et al*.1998). No greenstone belt de Santa Rita, o pacote metassedimentar, denominado Grupo Fazenda Paraíso, sobrepõe rochas metapiroclásticas félsicas da Formação Digo-Digo, ausentes em Faina. O ambiente deposicional do Grupo foi interpretado como profundo, com progressão para marinho raso segundo Resende *et al.*, 1998.

Tentou-se então, correlacionar os litotipos dos greentones estudados com a composição química e cristalográfica de cloritas, com o objetivo de identificar características ímpares dentre os minerais das diferentes rochas. Buscou-se observar algum padrão exclusivo de cada litotipo, para que se possa atribuir mais facilmente a petrografia das rochas da região à uma posição na coluna estratigráfica.

Materiais e Métodos

Este estudo se deu em cinco etapas distintas: análise bibliográfica, análise petrográfica, química, análise por microssonda eletrônica e por raios-x. Foram analisados quatro litotipos diferentes provenientes da região estudada: cloritito (TF-I-099), metamáfica (TF–XII-178), metaultramáfico (TF-komatiito) e por fim, metassedimentar (TF-VI-043).

A primeira etapa envolveu leitura de artigos relacionados à geologia da região do Bloco Arqueano-Paleoproterozóico de Goiás, dos greenstone belts em questão. Para a análise de dados anteriores, recorreu-se aos dados de raios-x e de geoquímica gerados pelos alunos envolvidos no Trabalho Final de Geologia da Universidade de Brasília do ano de 2014, do Projeto Faina-Goiás.

A segunda etapa envolveu estudo petrográfico de lâminas do cloritito, de um xisto máfico, de um metakomatiito e de um xisto de protólito sedimentar em microscópio de luz polarizada, no Instituto de Geociências da UnB, com o intuito de reconhecer as propriedades ópticas da paragênese mineral e para identificação de cloritas, foco deste trabalho. As lâminas foram fotografadas por câmera acoplada ao microscópio e assim pôde-se registrar precisamente a seção observada no momento da descrição, facilitando a confecção de desenhos esquemáticos.

As análises por microssonda foram realizadas com o equipamento JEOL JXA-8230, sob voltagem de 15kV, corrente de 1,5 mA, tempo de contagem de 10 a 20 segundos, com foco de 1 μm. As lâminas foram metalizadas com grafite, para aumentar o contraste das imagens e evitar o acúmulo de campos estáticos nas amostras; seções a serem analisadas foram remarcadas para maior facilidade de localização destas. A localização dos minerais para análise tanto por EDS quanto por WDS se deu com o auxílio das fotografias realizadas na etapa anterior. Pela análise quantitativa por WDS, foram analisados os óxidos: Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Ca, Na e K; assumiu-se o ferro como Fe^{2+}. Os resultados, em percentagem por peso de óxido, foram rearranjados para a fórmula estrutural da clorita, considerando-se o total de 56 cargas negativas.

As difrações de raio-X sobre rochas totais e frações argilas foram feitas com aparelho Rigaku Ultima IV, com tubo de Cu e filtro de Ni sob voltagem de 35 kV e corrente de 15 mA, à velocidade de 2°/min e ângulo 2Θ entre 2 e 80°. A interpretação dos difratogramas se deu com o auxílio do *software* MDI JADE 9.4.

Resultados e Discussão

A análise por microssonda mostra cloritas típicas, com total de álcalis menor que 0,01 e valores de Si entre 5,2 e 5,7. A soma dos íons dos octaedros em torno de 12 indica conteúdo de Al constante entre 2,2 e 2,8. A natureza magnesiana da clorita do cloritito é confirmada pelos valores de Mg maiores que 8 e de Fe menores que 2, com razão Fe/(Fe+Mg) em torno de 0,17. Já no metapelito, a clorita apresenta valores de Mg e Fe menores que 4 e maiores que 5, respectivamente, com Fe/(Fe+Mg) maior que 0,55. Este resultado está próximo da razão Fe/(Fe+Mg) em torno de 0,49 encontrada por Resende *et al.* 1998 em cloritas dos metapelitos da formação Serra de São José do greenstone de Serra de Santa Rita.

A clorita do metabasalto é levemente magnesiana, com Fe/(Fe+Mg) em torno de 0,3. Os resultados obtidos em DRX da fração total de rochas indicaram diferentes associações minerais dentre as rochas analisadas. Na amostra de cloritito, observou-se totalidade de clorita; no metabasalto, observou-se clorita, albita, actinolita e quartzo; no metakomatiito, observou-se clorita, talco e magnetita; por fim, na rocha metassedimentar, foram observados clorita, muscovita e quartzo. Os difratogramas mostram reflexões bem definidas e simétricas em torno de d ~ 14, 7, 4,7 e 3,6. A razão das intensidades (001) e (002) variam dentre as amostras, e confirmam que as cloritas das amostras do cloritito e do metapelito são as mais magnesianas e mais férricas, respectivamente; as cloritas do metabasalto e do metakomatiito apresentam composição intermediária.

Conclusões

Com esses resultados preliminares e de acordo com os difratogramas e análises de química mineral, pode-se estabelecer uma relação direta entre as intensidades de reflexão e a composição química de cloritas. Observou-se que a razão Fe/(Fe+Mg) das cloritas aumenta consideravelmente nos exemplares metassedimentares, em relação aos litotipos máficos e ultramáficos, com mais da metade do total Fe+Mg composto por Fe na amostra metassedimentar.

Pôde-se comparar também a análise da clorita de rocha metassedimentar com resultados previamente obtidos por Resende em outras rochas metassedimentares do greenstone belt de Faina. Segundo este autor, os minerais provenientes de metapelitos do primeiro ciclo sedimentar do greenstone belt apresentam razão Fe/(Fe+Mg) em torno de 0,27 enquanto que a razão daqueles provenientes do segundo ciclo sedimentar sobe para 0,49. Resende *et al.* 1998 ainda afirma que o pacote sedimentar do primeiro ciclo contém maior contribuição ultramáfica do que as rochas do segundo ciclo; estas contendo argilas interpretadas como provenientes de alteração de granitos potássicos e rochas máficas.

Estas observações podem ser úteis ao se identificar unidades estratigráficas em zonas tectonicamente deformadas e para melhor entender a geologia de Faina e Serra de Santa Rita.

Referências

Jost, H.; Carvalho, M. J.; Rodrigues, V. G. & Martins, R. 2014. Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras: *Greenstone belts* de Goiás.

Jost, H.; Chemale, F. Jr.; Fuck, R. A. & Dussin, I. A. 2013. Uvá Complex, The Oldest Orthogneisses of The Archean-Paleoproterozoic Terrane of Central Brazil. Jornal of South American Earth Sciences. 47: 201-212.

Pimentel M. M.; Jost H. & Fuck R. A. 2004. O Embasamento da Faixa Brasília e o Arco Magmático de Goiás. V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B.B. Neves (Org.) Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Fávio Marques de Almeida. Beca Produções Culturais Ltda., São Paulo, pp.: 356-368.

Resende, M.G.; Jost, H.; Osborne, G.A. & Mol, A.G. (1998). Stratigraphy of the Goiás and Faina *greenstone belts,* Central Brazil: A new Proposal. Revista Brasileira de Geociências. 28 (1): 77-94.

Valeriano, C. M.; Dardenne, M. A.; Fonseca, M. A.; Simões, L. S. A. & Seer, H.J. 2004. A Evolução Tectônica da Faixa Brasília. V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B.B. Neves (Org.) Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Fávio Marques de Almeida. Beca Produções CulturaisLtda., São Paulo, pp.: 575-592.

Geoquímica de elementos traço e terras raras das formações ferríferas bandadas (BIFs) do Complexo Granjeiro, NE do Brasil

Michele Zorzetti PITARELLO[1,2], Ticiano José Saraiva dos SANTOS[2]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM); [2]Universidade Estadual de Campinas. michele.pitarello@cprm.gov.br); ticiano@ige.unicamp.br

Resumo

A sequência metavulcanossedimentar do Complexo Granjeiro, associada a gnaisses TTG de 2,54 Ga, é composta por meta-BIFs, rochas metabásicas, metaultramáficas, mármores e quartzitos. As BIFs podem ser divididas em três fácies, de acordo com o mineral metamórfico dominante: magnetita meta-BIF, grunerita meta-BIF e granada meta-BIF. Com exceção das BIFs ricas em granada, concentrações de elementos imóveis como Al, Ti e HFSE são extremamente baixas. Em relação aos elementos terras raras normalizados ao *PAAS*, dois grupos distintos são identificados: I) baixa ΣETRY (magnetita meta-BIFs e parte das grunerita meta-BIFs) e; II) alta ΣETRY (granada meta-BIFs e parte das grunerita meta-BIFs). O grupo I apresenta características geoquímicas típicas de precipitados a partir da água do mar, como empobrecimento em ETRL e ETRM, anomalias positivas de La_{SN} e Gd_{SN}, e Y/Ho supercondríticos, além de anomalias ausentes a positivas de $Eu_{SN,}$ sendo as últimas características de fluídos hidrotermais de alta temperatura. O grupo 2 apresenta pouca ou nenhuma característica geoquímica de precipitados marinhos, em especial as BIFs ricas em grunerita. Estas apresentam enriquecimento em ETRL e ETRM, anomalias negativas ou ausentes de La_{SN} e Y/Ho subcondríticos, além de anomalias negativas a positivas de Eu. O padrão ETRY das granada meta-BIFs pode ter sido gerado por influência de uma componente terrígena, evidenciada pela alta quantidade de elementos imóveis em sua composição. Já para as grunerita meta-BIFs do grupo II, fontes sin-deposicionais de ETRY não são capazes de explicar, por si só, seu padrão geoquímico, e alterações pós-deposicionais como hidrotermalismo e enriquecimento supergênico devem ser levadas em conta.

Palavras chave: Granjeiro, BIF, Arqueano, Borborema

1. Introdução

As formações ferríferas vêm sendo estudadas com o objetivo de auxiliar na compreensão das mudanças ocorridas durante a evolução da Terra, em termos ambientais e tectônicos, já que sua composição mineralógica e geoquímica pode fornecer indícios acerca das condições existentes no momento em que foram depositadas (*e.g*. Planavsky *et al*., 2010).

Na Província Borborema, o Complexo Arqueano Granjeiro é composto por uma associação metavulcanossedimentar com presença de BIFs, além de gnaisses TTG, datados de 2540 Ma (TTG, Silva *et al*., 2002), idade próxima a da transição Arqueano-Paleoproterozóico e do chamado Grande Evento de Oxidação, quando acredita-se que a Terra deixou de apresentar condições predominantemente anóxicas para se tornar oxidante.

A fim de auxiliar no entendimento das condições ambientais dominantes no período e fornecer indícios acerca dos ambientes sedimentar e tectônico em que essas formações

ferríferas foram depositadas, realizou-se a análise geoquímica de elementos traço e terras raras das formações ferríferas bandadas do Complexo Granjeiro, a partir de técnicas de fluorescência de raio X e ICP-MS.

2. Materiais e métodos

15 amostras de formações ferríferas foram selecionadas, preparadas e analisadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp. As amostras foram britadas, quarteadas e moídas. Uma porção das alíquotas obtidas foi utilizada para a confecção de pastilhas prensadas e discos de vidros, que foram analisados por fluorescência de raio X para elementos maiores. Outra porção foi dissolvida em mistura de ácido nítrico e fluorídrico e analisada por ICP-MS para elementos traços e terras raras. Os resultados obtidos foram normalizados ao padrão "*Post Archean Average Shale*" (PAAS; Taylor & McLennan, 1985). As anomalias e índices foram calculados segundo os métodos de Bau & Dulski (1996) e Bolhar *et al*. (2004).

3. Resultados

As formações ferríferas do Complexo Granjeiro podem ser divididas em três fácies de acordo com o mineral metamórfico dominante: magnetita meta-BIF, grunerita meta-BIF e granada meta-BIF. A geoquímica de elementos maiores corrobora essa divisão, refletindo a mineralogia dominante. Em relação aos elementos imóveis, comumente relacionados a contribuição terrígena, as BIFs ricas em magnetita e grunerita apresentam valores extremamente baixos como, por exemplo, Al_2O_3 (<1%), TiO_2 (<0,07%) e Zr (< 5 ppm), além de outros elementos que não puderam ser detectados nas análises em grande parte das amostras (*e.g*., Hf, Th, Sc, entre outros). Nas granada meta-BIFs, ao contrário, esses elementos apresentam valores elevados, sugerindo que a contribuição terrígena foi mais intensa nessas rochas (e.g. Al_2O_3 > 2%; MnO > 10%; Zr > 26 ppm; entre outros) (Bau *et al*., 1993). No caso dos elementos terras raras e ítrio normalizados ao PAAS é possível observar a divisão das rochas analisadas em dois grandes grupos (Figura 1):

Baixa ΣETRY: composto por magnetita meta-BIFs (M) e parte das grunerita meta-BIFs (G1), apresenta características químicas típicas de sedimentos precipitados a partir da água do mar, como empobrecimento em elementos terras raras leves (ETRL) ((M: Pr/Yb_{SN} = 0,157-0,265), (G1: Pr/Yb_{SN} = 0,298 a 0,931)); empobrecimento em elementos terras raras médios (ETRM) ((M: Sm/Yb_{SN} = 0,695-0,324), (G1: Sm/Yb_{SN} = 0,443 a 1,025); valores de Y/Ho, em sua maioria, supercondríticos ((M: ~37); (G1: 23 a 44)); e anomalias positivas (com poucas exceções) de La_{SN} (M: 1,246-1,965; G1: 0,82 a 1,33) e Gd_{SN} (M= 1,192-1,187; G1=0,973 a 1,115). Anomalias de Eu são ausentes a positivas (M: 1,498-2,197; G1: 1,020 a

3,234) e anomalias de Ce são majoritariamente negativas (M: 0,471 a 1,184; G1: 0,158 a 0,835).

Alta ΣETRY: composto por parte das grunerita meta-BIFs e por granada meta-BIFs. As grunerita meta-BIFs não apresentam características de precipitados marinhos, sendo enriquecidas em elementos terras raras leves (Pr/Yb_{SN} = 1,11 a 2,18) e médios (Sm/Yb_{SN} = 1,45 a 2,90; GR: 0,572 a 0,882); não apresentam anomalias positivas de La (0,73 a 0,96) e Gd_{SN} (0,942 a 1,123); e tem razões Y/Ho subcondríticas (21 a 26). Além disso, apresentam anomalias negativas a positivas de Eu_{SN} (0,86 a 1,26) e negativas mais intensas de Ce_{SN} (0,12 a 0,4). As granada meta-BIFs, por sua vez, apresentam algumas características de precipitados marinhos, como empobrecimento em ETRM (Sm/Yb_{SN} = 0,882 e 0,572); anomalias positivas de La_{SN} (1,282 e 1,388) e Gd_{SN} (1,044-1,165) e Y/Ho supercondrítico (28-48). Entretanto, são enriquecidas em ETRL (Pr/Yb = 1,939 e 8,858). Possuem ainda anomalias positivas de Eu_{SN} (1,371 e 1,129) e negativas variáveis de Ce_{SN} (0,772 e 0,169)

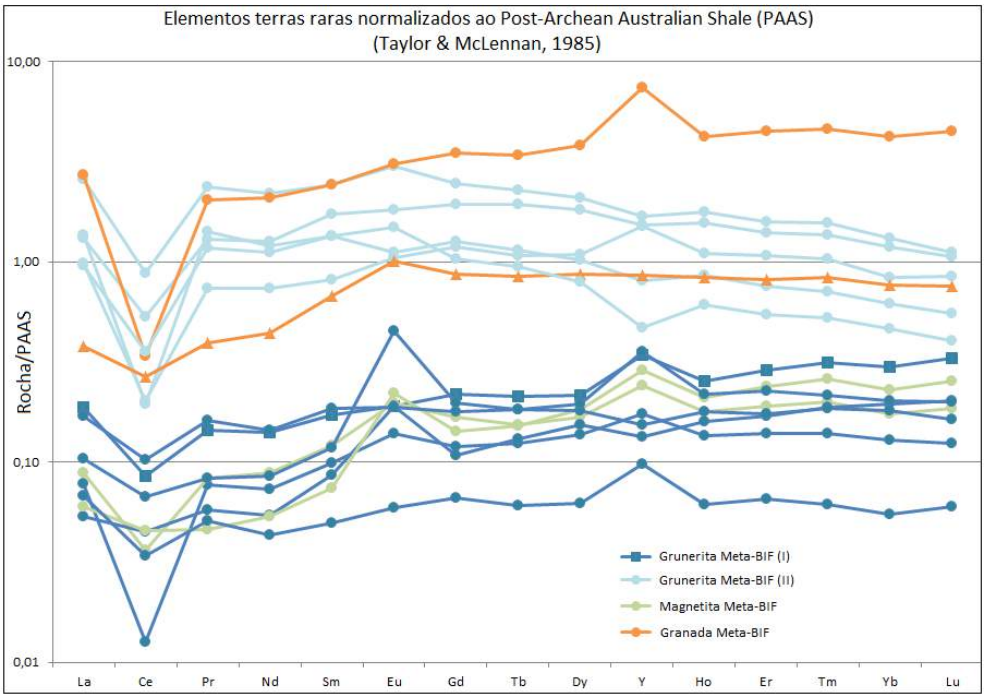


Figura 1: Gráfico de elementos terras raras e ítrio normalizados ao PAAS.

Através dos dados obtidos pode-se concluir que as formações ferríferas do grupo I foram depositadas em um ambiente com pouca ou nenhuma influência de sedimentação detrítica, com seu padrão de elementos terras raras refletindo somente a mistura de água do mar com fluídos hidrotermais evidenciados pela presença de anomalias positivas de Eu em algumas rochas (Bolhar *et al.,* 2004; Basta *et al.,* 2011). Já as granada meta-BIFs teriam uma maior contribuição terrígena em sua composição, sendo depositadas mais proximais ao

continente ou sob influência de eventos piroclásticos. As alterações no seu padrão de elementos terras raras em relação ao esperado para precipitados químicos provavelmente deve-se à contaminação clástica (Basta *et al.,* 2011). Por fim, as grunerita meta-BIFs do grupo II, que apresentam o padrão ETRY menos condizente com precipitados marinhos, provavelmente foram submetidas a alterações pós-deposicionais, como hidrotermalismo e enriquecimento supergênico, já que seu padrão de elementos terras não pode ser explicado por nenhuma fonte sin-deposicional isoladamente. Atribui-se as anomalias negativas de Ce mais intensas também a eventos secundários.

A geoquímica das BIFs do grupo I do Complexo Granjeiro está de acordo com os valores observados em outras formações ferríferas depositadas na transição Arqueano-Paleoproterozóico (Frei *et al*., 2008).

4. Bibliografia

BASTA, F.F., MAURICE, A.E., FONTBOTÉ, L., FAVARGER, P. Petrology and geochemistry of the banded iron formation (BIF) of Wadi Karim and Um Anab, Eastern Desert, Egypt: Implications for the origin of Neoproterozoic BIF. **Precambrian Research**, v. 187, p. 277-292, 2011.

BAU, M.; DULSKI, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. **Precambrian Research**, v. 79, n. 1-2, p. 37-55, 1996.

BAU, M. Effects of syn-depositional and postdepositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations. **Eur. J. Mineral**. V. 5,p. 257–267, 1993.

BOLHAR, R.; KAMBER, B. S.; MOORBATH, S.; FEDO, C. M.; WHITEHOUSE, M. J. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. **Earth Planetary Science Letters**., v. 222, n. 1, p. 43-60, 2004.

FREI, R.; DAHL, P. S.; DUKE, E. F.; FREI, K. M.; HANSEN, T. R.; FRANDSSON, M. M.; JENSEN, L. A. Trace element and isotopic characterization of Neoarchean and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9–1.9 Ga deposition bracketing the 2.4–2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. **Precambrian Res**., v. 162, n. 3-4, p. 441-474, 2008.

PLANAVSKY, N., BEKKER, A., ROUXEL., O.L., KAMBER, B., HOFMANN, A., KNUDSEN, A., LYONS, T.W. Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p.6387-6405, 2010.

SILVA, L.C., ARMSTRONG, R., PIMENTEL, M.M., SCANDOLARA, G.R., WILDNER, W., ANGELIM, L.A.A., VASCONCELOS, A.M., RIZZOTO, G., QUADROS, M.L.E.S., SANDER, A., ROSA, A.L.Z. Reavaliação da evolução geológica em terrenos pré-cambrianos brasileiros com base em novos dados U-Pb SHRIMP, parte III: Províncias Borborema, Mantiqueira Meridional e Rio Negro-Juruema. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32(4), p.529-544, 2002.

TAYLOR, S.R.,McLENNAN, S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. **Blackwell Scientific,** Oxford, 312 pp, 1985.

Petrografia, geoquímica e geocronologia do ortognaisseTinguí e diques associados, leste do Rio de Janeiro

Guilherme MARTINS[1], Julio MENDES[1], Renata SCHMITT[1], Richard ARMSTRONG[2]

1- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – guilhermemgeo@gmail.com, julio@geologia.ufrj.br, renatagondwana@uol.com.br; 2- Universidade de Canberra

Resumo

O presente trabalho propõe a caracterização litogeoquímica e geocronológica do ortognaisseTínguí e diques associados, que afloram entre Maricá e Saquarema, Rio de Janeiro. A composição do gnaisse Tinguí varia de quartzo-diorito a quartzo-monzonito, enquanto os diques possuem composição predominantemente de tonalito. A mineralogia essencial de ambas as rochas é plagioclásio, quartzo, biotita, hornblenda e microclina, tendo como acessórios titanita, apatita, opacos e allanita. Estudos litogeoquímicos apontam uma afinidade shoshonítica para essas rochas, caracterizadas pelos elevados teores de álcalis, Ba, Rb, Sr e Zr e baixo teor de Fe, assim como altos a variáveis valores de Al_2O_3, além de elevadas razões K_2O/Na_2O e ETRL/ETRP. As análises geocronológicas U-Pb demonstram que os zircões referentes ao gnaisse apresentam idades de cristalização concordantes próximas a 530 Ma, enquanto os diques possuem idades de até 500 Ma, definindo um intervalo de cristalização compatível com a orogênese Buzios, nos estágios finais de desenvolvimento da faixa Ribeira.

Palavras-chave: Gnaisse Tinguí, shoshonito, geoquímica, idade U-Pb, Domínio Costeiro

Abstract

This work aims the geochemical and geochronological characterization of ortogneisses and associated dikes of the Tinguí unit that outcrop among the towns of Saquarema and Maricá, Rio de Janeiro. The Tinguí gneiss is quartz-diorite to quartz-monzonite in composition, while the dikes are predominantly tonalities. Local partial melt of the gneiss results in monzogranitic composition for the mesossome. The lithotypes present plagioclase, quartz, biotite, hornblende, and microcline as essential minerals. Sphene, apatite, allanite, and opaques are the mains accessories. Whole rock geochemistry points out a shoshonitic affinity for these rocks, in which high alkalis, Ba, Rb, Sr, and Zr contents, and low Fe values besides variable to high Al_2O_3, and high K_2O/Na_2O and ETRL/ETRP ratios are typical for shoshonites. U-Pb data reveal that the gneiss shows preserved igneous zircons with concordant age of 530 Ma and for the dikes the zircons yield an age of c. 500Ma. The crystallisation age interval (530-500 Ma) is coeval to the continental collision in the Ribeira Orogen named Buzios Orogeny.

Keywords Tinguí gneiss, shoshonite, geochemistry, U-Pb age, Costeiro Domain

1 – Introdução Estudos geológicos de detalhe efetuados no contato entre os domínios tectônicos Costeiro e Cabo Frio, leste do estado do Rio de Janeiro, são muito importantes para a compreensão da evolução final da Faixa Ribeira. Tal relevância deve-se ao fato de

que a amalgamação do terreno Cabo Frio se deu no final do Cambriano (Orogenia Buzios, Schmitt et al., 2004), quando o orógeno Ribeira já se encaminhava rumo ao seu colapso. Através de ampla investigação isotópica em paragnaisses, Fernandes et al. (2015) deram nova luz à evolução das paleobacias pré-colisionais, anteriores à aglutinação da micro-placa/bloco (Domínio Cabo Frio) ao cinturão Ribeira. A continuidade dos trabalhos na área aponta para a premente necessidade de compreender do ponto de vista geoquímico e isotópico as várias unidades ortoderivadas e seu papel na evolução tectônica regional, no que concerne aos períodos pré, sin e pós colisional à amalgamação do terreno Cabo Frio.

Neste contexto, a unidade Tinguí (Ferrari et al., 1982) é uma das que representam as rochas magmáticas que estão em contato com os metassedimentos estudados por Fernandes et al. (2015), relacionando-se, portanto, a uma das etapas orogênicas acima mencionadas. Portanto, a sua precisa caracterização petrográfica-geoquímica-isotópica é de extrema importância para o refinamento do modelo geotectônico proposto por esses autores.

As rochas da unidade Tinguí são representadas por hornblenda-biotita ortognaisses por vezes migmatíticos e tonalitos/granodioritos que ocorrem sob a forma de diques, aflorando nas imediações dos municípios de Maricá, Tanguá e Saquarema.

As características geoquímicas investigadas apontaram para essas rochas uma afinidade shoshonítica. As composições químicas e padrões geoquímicos obtidos são similares àqueles descritos para rochas shoshoníticas no sul do Brasil.

2- Contexto Geológico Regional A unidade estudada encontra-se inserida no Domíno Costeiro do Terreno Oriental, considerado um domínio de arco com rochas magmáticas intrudindo sequências supracrustais, localizado no segmento Central da Faixa Ribeira. Tal faixa móvel tem sua gênese associada à colagem de embasamentos retrabalhados, arcos magmáticos e microplacas, cuja história evolutiva vai do Neoproterozóico ao Ordoviciano durante o evento Brasiliano – Pan-Africano (Tupinambá *et al.* 1998). As rochas do gnaisse Tinguí e diques afloram próximo ao limite tectônico do terreno Cabo Frio, um terreno peloproterozóico referente a uma margem continental do cráton do Congo na África que colidiu com terreno Oriental no Cabriano, durante o fechamento do paleocontinente Gondwana.

3- Associação shoshonítica de Lavras do Sul A ocorrência de rochas shoshoníticas no Brasil é relativamente restrita, representada sobretudo pela associação shoshonítica de Lavras do Sul (ASLS) definida por Nardi e Lima (1985). Tal associação é constituída

principalmente por rochas vulcânicas básicas a intermediárias, corpos plutônicos dominantemente monzoníticos além de rochas monzograníticas a granodioríticas relacionada ao início do magmatismo alcalino pós-colisional do ciclo orogênico Brasiliano.

3- Geologia do ortognaisseTinguí e diques associados **A** unidadeTinguí é caracterizada por biotita ortognaisses de granulação fina a média, geralmente com presença de hornblenda, apresentando evidências de fusção parcial *in situ* e formação de migmatitos estromáticos e localmente do tipo *shollen*. A foliação é marcada pelo bandamento gnáissico e tem orientação ENE-WSW. Intrusivos no gnaisse ocorrem diques leuco a mesocráticos de granulação fina, que possuem contatos irregulares a retilíneos, geralmente exibindo uma foliação de fluxo ígneo marcada por agregados de biotita e hornblenda.

3.1- ***Petrografia da unidade Tinguí*** Ao microscópio o gnaisse Tinguí varia de leococrático a mesocrático, granulação fina a média, textura inequigranular seriada, hipidiomórfico, composto, em ordem de abundância, por plagioclásio, quartzo, biotita, microclina, hornblenda, apatita, titanita, zircão, alllanita e opacos, caracterizados modalmente por quartzo-diorito a quartzo-monzonito. A mineralogia secundaria é representada por sericita, muscovita e clorita substituindo cristais de feldspato e biotita. Os diques possuem como principal característica os agregados máficos de biotita e hornblenda euédricos, em contatos retilíneos, marcando a orientação de fluxo. Variam de leucocráticos a mesocráticos, apresentam textura inquigranular seriada, granulometria fina e são constituídos essencialmente de plagioclásio, quartzo, biotita, hornblenda e pontualmente microclina, revelando composição tonalítica preponderante. A associação mineral acessória contém apatita, titânita, zircão, allanita, opacos e epidoto; como secundários ocorrem sericita e clorita.

4 – Litogeoquímica A caracterização litogeoquímica do gnaisse Tinguí e dos diques tonalíticos foi realizada a partir da coleta de amostras representativas da unidade nos pontos estudados. Foram selecionadas dezesseis amostras, dez do biotita gnaisse e seis referentes aos diques com agregados máficos. As analises geoquímicas indicam um caráter básico a intermediário para essas rochas, com conteúdos de sílica entre 50,16 e 59,71%. O baixo enriquecimento em Fe e os elevados valores de álcalis, Rb, Ba, Sr, Zr e ETRs leves, assim como as altas razões K_2O/Na_2O (0.79 to 2.06) e ETRL/ETRP, anomalias negativas de Nb e ausências de anomalias de Eu corroboram o posicionamento das amostras no campo de rochas shoshoníticas no diagrama SiO_2 x K_2O de Peccerillo e Taylor (1976).

Comparando as variações nos teores de elementos maiores das rochas da ASLS e do gnaisse Tinguí e diques, os valores são parecidos, diferenciando apenas pela maior

variabilidade de sílica nas rochas de Lavras do Sul. Em relação aos elementos traços, os valores de Ba, Rb, Sr e Nb são similares enquanto Zr, Nd, Sm, Gd e Dy apresentam valores pouco mais elevados nas amostras do gnaisse Tinguí.

5 – Dados U-Pb e Conclusões Os dados analíticos de U-Pb em zircões foram obtidos pelo método SHRIMP de três amostras coletadas no afloramento tipo da unidadeTinguí, sendo uma representando o gnaisse e duas amostras referentes às fases félsica e máfica dos diques. O gnaisse possui zircões ígneos de aproximadamente 530 Ma, enquanto os zircões presentes nos diques apresentam idades de até 500 Ma. Alguns destes zircões mais jovens possuem núcleos herdados de 530 Ma, sugerindo possível origem co-genética para os magmas parentais. Esse intervalo de cristalização (530-500 Ma) é contemporâneo ao desenvolvimento da orogenia Buzios, entre o terreno Oriental e o Domínio Tectônico Cabo Frio, que teve seu estágio colisional datado entre 530 e 520 Ma (Schmitt *et al,* 2004). Desta maneira, as rochas da unidade Tinguí podem ser representantes de magma gerado em período pré a sin-colisional (gnaisse Tinguí) e sin a pós-colisional (tonalitos dos diques) à orogenia Buzios, o que enfatiza a sua importância no contexto evolutivo final da Faixa Ribeira, particularmente na caracterização desse evento orogênico.

Referencias Bibliográficas

Fernandes, G.L., Schmitt, R.S., Bongiolo, E.M., Basei, M.S., Mendes, J.C. 2015. Unraveling the tectonic evolution of a Neoproterozoic-Cambrian active margin in the Ribeira Orogen (SE Brazil): U-Pb and Lu-Hf provenance data. Precambrian Research, 226: 337-360.

Ferrari, A.L., Brenner, T.L., Dalcolmo, M.T., Nunes, H.R.C. 1982. O Precambriano das folhas Itaboraí, Maricá, Saquarema e Baia de Guanabara. *Na do XXXII Congr. Bras. Geol.,* 1: 103-113

Nardi L.V., Lima E.F. 1985. A Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS. *Rev. Bras. Geoc*., 15(2): 139-146.

Pecerillo, A., Taylor, S.R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamanu area, northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.,* 58: 63-81.

Schmitt, R.S., Trouw, R.A., Van Schmus, W.R., Pimentel, M.M. 2004. Late amalgamation in the central part of West Gondwana: new geochronological data and the characterization of a Cambrian collisional orogeny in the Ribeira Belt (SE Brazil). Precambrian Research, 133(1-2): 29-61.

Tupinambá, M., Teixeira, W., Heilbron, M. 1998. The Pan African/ Brasiliano Arc-related Magmatism at the Costeiro Domain of the Ribeira Belt, southeastern Brazil, In: *Abstract of the 14th International Conference on Precambrian and Craton Tectonics*, OuroPreto, MG, 12-14.

Litogeoquímica do Ortognaisse Maravilha, Domínio Pernambuco-Alagoas (Província Borborema, NE do Brasil)

Luan Cavalcante DÁTTOLI[1], Adejardo Francisco da SILVA FILHO[1], Ignez de Pinho GUIMARÃES[1], José Maurício Rangel da SILVA[1], Mirella Medeiros Xavier Coutinho[1]

[1]Universidade Federal de Pernambuco (luangeologia@hotmail.com, afsf@ufpe.br, ignez@ufpe.br, jose.mrsilva@ufpe.br, mirellacoutinho@outlook.com)

Resumo

Amostras representativas foram analisadas para o ortognaisse Maravilha. Os resultados mostram uma variação composicional expressiva entre as fácies analisadas, contemplando bandamentos gnaissicos de composições máficas a félsicas. Os ortognaisse estudados mostram teores de SiO_2 variam de 51,73 a 66,42%. São metaluminosos a levemente peraluminosos. Mostram composição variando de tonalito a quartzo-monzonito e magnesiano. Em relação aos elementos menores, normalizados em relação ao padrão condrito, as fácies mais primitivas encontram-se levemente enriquecidas em Ba, Rb e Sr, com anomalias negativas de Th, enquanto as fácies mais fracionadas mostram anomalias negativas expressivas de Nb, Ta, Sr e anomalia positiva em Th. Os padrões de ETR normalizados em relação aos valores do condrito são caracterizados por razões Ce_N/Yb_N de 1,37 a 56,73 e ausência de anomalias significativas de Eu.

Palavras-chaves: Ortognaisse, variação composicional, ETR.

Abstract

Analized representative samples for the Maravilha ortogneiss show a significant compositional variation among the facies, contemplating gneissic banding of mafic to felsic composition. The studied ortogneiss have SiO_2 content ranging from 51.73 to 66.42%, metaluminous to slightly peraluminous, magnesian and ranging tonalitic to quartz-monzonite composition. The incompatible elements, chondrite normalized, show that the most primitive facies are slightly enriched in Ba, Rb and Sr, Th with negative anomalies, while the more negative fractional facies have significant anomalies of Nb, Ta, Sr and positive anomaly in Th. The REE patterns normalized to the condrite values are caracterized by $(Ce/Nb)_N$ ratios ranging from 1,37 to 56,73 and absence of significant Eu anomalies.

Keywords: Ortogneiss, compositional variation, REE.

1. Introdução

A compreensão dos limites litológicos para reestruturação dos paleoambientes tectônicos na Província Borborema vem sendo objeto de grandes discussões. Trabalhos subsequentes mostraram que o Domínio PE-AL possui um contexto geológico mais complexo

do que retratado, sendo constituído por litotipos diversificados. O ortognaisse Maravilha representa um corpo alongado direção E-W, intrudido nos metassedimentos da Sequência Inhapi (SILVA FILHO et al., 2014).

2. Métodos analíticos

Foram selecionadas 9 amostras dos ortognaisse Maravilha para estudos litogeoquímicos. As amostras foram analisadas pelo Acme Analytical Laboratories Ltda (Vancouver, Canadá). As análises de elementos maiores foram feitas por ICP-AES, e os elementos traços, menores e elementos terras raras (ETR) determinados por ICP-MS.

3. Geoquímica dos ortognaisses

As amostras analisadas mostram grande variação nos conteúdos totais de SiO_2 (51,73%-66,42%), Al2O3 (12,8%-16,7%), TiO_2 (0,64%-1,64%), MgO (2,04%-12,07), CaO (3,53%-14,19%), P_2O_5 (0,05%-1,28%), Na_2O (2,51%-4,09) e K_2O (1,39%-5,14). Possuem composição cálcio-alcalina, com índice em alumino-saturação variando de metaluminosas a levemente peraluminosas (Figuras 1A, B e D, respectivamente). Com base no conteúdo de feldspato normativo mostra variação de tonalito a granito passando por granodiorito e quartzo-monzonito, sendo que a grande maioria cai no campo das rochas granodioríticas (Figura 1C). Segundo os valores de Fe# (FeO/FeO+MgO) de Frost et al. (2001) as amostras caem no campo da série magnesiana (Fig. 1E). Mostram grandes variações em relações aos elementos traços, com teores médios para as fácies menos primitivas e altos para as mais fracionadas: Ba (232-5281 ppm), Nb (4,2-22,5 ppm), Ta (0,2-1,3 ppm), Ga (13,6-22,5 ppm), Hf (1,6-10,5 ppm), Rb (29,6-306,4) e Sr (321,5-2300,2 ppm).

O padrão dos elementos incompatíveis normalizados para os padrões sugeridos por Thompson (1982) (Figura 1F) mostra um leve enriquecimento em Ba, Rb, anomalias positivas de K e Sr e anomalias negativas em Th nas fácies mais primitivas, enquanto as fácies mais diferenciadas mostram anomalias negativas acentuadas para Sr, Nb, Ta e Ti e, enriquecimento de elementos terras raras leves (ETRL) em relação aos elementos terras raras pesados (ETRP) (Figura 1G). Os ETRL normalizados pelo condrito de Thompson (sup. cit.) apresentam concentrações entre 10 e 500 vezes mais enriquecido que o mesmo, enquanto que os ETRP entre 5 e 40 vezes.

O padrão de distribuição de ETR são caracterizados por razões Ce_N/Yb_N de 1,37 a 56,73, razões La_N/Sm_N de 1,68 a 4,99 para ETRL e razões Gd_N/Yb_N para ETRP. Os valores de ETRL são enriquecidos na medida em que aumentam os valores de SiO_2, com exceção da amostra SI-405-B, que mostra um padrão mais enriquecido e fracionado do que as fácies analisadas. A petrografia mostra grande quantidade concentração modal de alanita nesta

rocha, respondendo pela elevada concentração de ETRL em seu padrão. A maioria das amostras analisadas mostram uma leve anomalia negativa de Eu, sugerindo a ocorrência de fracionamento de feldspatos.

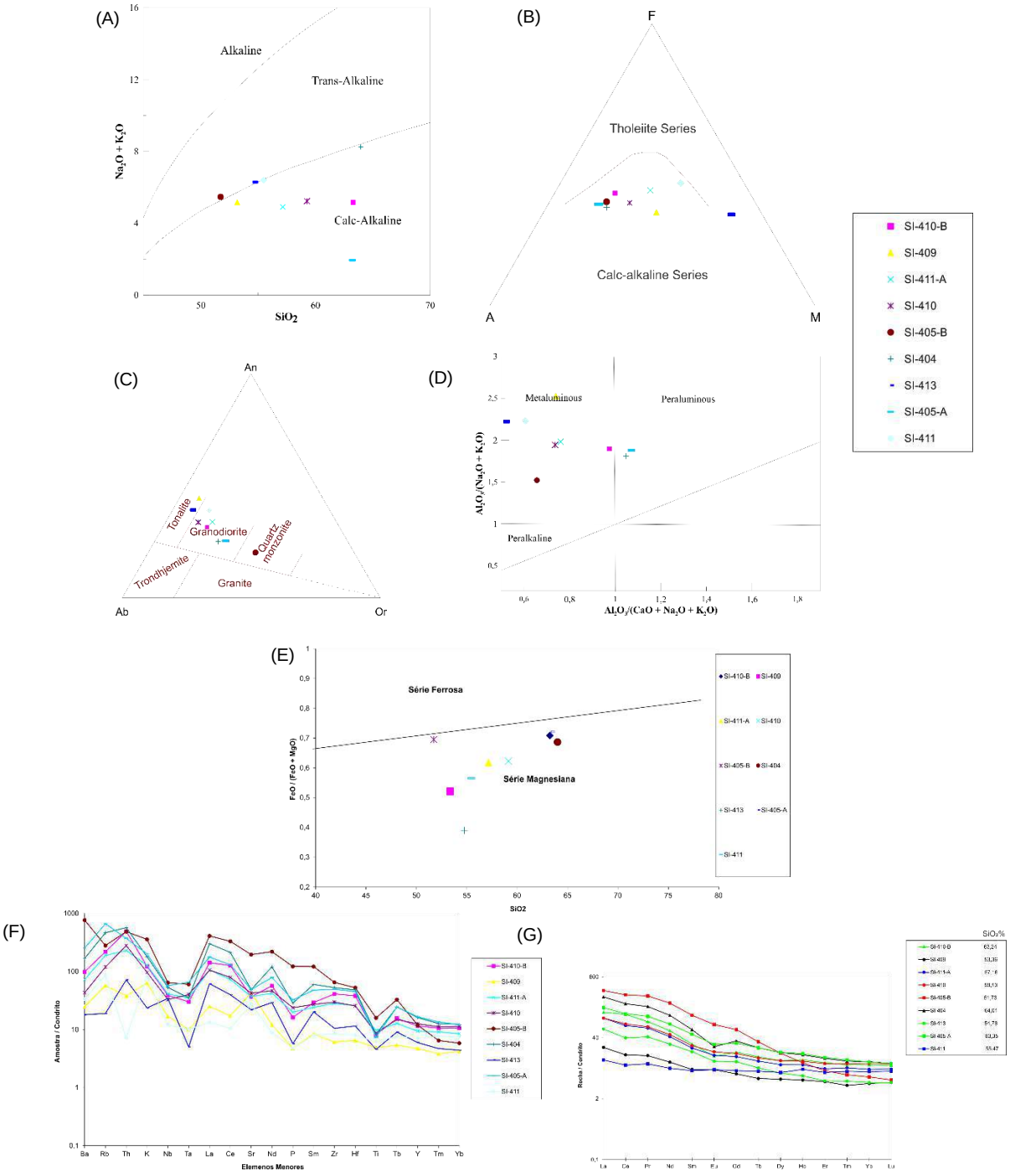


Fig. 1: Características geoquímicas do Ortognaisse Maravilha: (A) Na_2O+K_2O *versus* SiO_2 (Middlemost, 1997); (B) AFM: A= Na_2O+K_2O, F=FeOt, M=MgO; (C) Feldspato Normativo (O'Connor, 1965); (D) A/NK *versus* A/CNK (Shand, 1943); (E) Séries de Frost (Frost et al.,

2001) (F) Diagrama Spider (Elementos Menores); (G) Diagrama Spider (Elementos Terras Raras).

4. Discussão e conclusões

Os resultados das análises contemplando o ortognaisse Maravilha mostram que as fácies apresentam grande variação no teor de SiO2, possuem composição calci-alcalina, metaluminosa a levemente peraluminosa, magnesiana, com padrões de elementos incompatíveis variados.

É necessário um adensamento de análises petroquímicas, petrográficas e isotópicas para a melhor compreensão dos limites e do contexto tectônico de colocação do protólito do ortognaisse Maravilha.

5. Referências

SILVA FILHO, A. F., GUIMARÃES, I. P., VAN SCHMUS, W. R., AMSTRONG, A., RANGEL DA SILVA, J. M., OSAKO, L. S., COCENTINO, L. M. 2014. **SHRIMP U–Pb zircon geochronology and Nd signatures of supracrustal sequences and orthogneisses constrain the Neoproterozoic evolution of the Pernambuco–Alagoas domain, southern part of Borborema Province, NE Brazil.** Internacional Journal of Earth Science (Geol Rundsch).

ESTUDO GEOQUÍMICO DA CROSTA LATERÍTICA DO DEPÓSITO MORRO DOS SEIS LAGOS (AM).

Lucy TAKEHARA[1]; Cláudio G. PORTO[2]; Margarete Wagner SIMAS[3]; Rodrigo Guedes BORBA[4]; Francisco Valdir SILVEIRA[5]

1 Serviço Geológico do Brasil – CPRM, SUREG-PA, lucy.chemale@cprm.gov.br

2 Serviço Geológico do Brasil – CPRM, ERJ, claudio.porto@cprm.gov.br

3 Serviço Geológico do Brasil – CPRM, SUREG-PA, margarete.simas@cprm.gov.br

4 Serviço Geológico do Brasil – CPRM, ERJ, rodrigo.borba@cprm.gov.br

5 Serviço Geológico do Brasil – CPRM, SEDE, francisco.silveira@cprm.gov.br

Resumo

A crosta laterítica gerada sobre o ferro carbonatito do Morro dos Seis Lagos apresenta variação geoquímica controlada pela percolação de fluidos meteóricos e pela composição do protólito. As faixas de crosta manganesífera são enriquecidas em Ba, Cd, Co, Mo e Cu enquanto que a crosta fragmentada, próxima à superfície, é mais rica em Al, provavelmente incorporado aos óxidos de Fe, além de P, Ga, Zr, Hf, U e Th. Existe também uma associação do Nb com Ti, W e Sn que deve ser herdada da rocha carbonatítica comprovando a litodependência das crostas apesar de intenso retrabalhamento químico que afetou as litologias subjacentes.

Palavras-chave: Morro dos Seis Lagos, geoquímica, crosta laterítica, difração de raios X, MEV.

1. Introdução

As rochas alcalinas de Seis Lagos estão localizadas no noroeste do estado do Amazonas no município de São Gabriel da Cachoeira e estão inseridas no Domínio Imeri que forma o embasamento de idades entre 1,81 a 1,79 Ga (ALMEIDA et al., 2011). O depósito de Morro dos Seis Lagos constitui um dos maiores depósitos de nióbio do mundo, bem como é depósito de ferro, terras raras, manganês, entre outros, descoberto no final da década de 1970 (VIÉGAS FILHO E BONOW, 1976. JUSTO, 1983).

O Morro dos Seis Lagos é uma feição circular sustentada no relêvo por uma espessa crosta laterítica sobre ferro-carbonatito. A formação dessa crosta foi favorecida pelo fluxo intenso de soluções aquosas que provocam intensa mobilização geoquímica. A crosta laterítica é composta principalmente por minerais de ferro, hematita e goethita, que apresentam distribuição relativamente homogênea. A mineralogia subordinada é composta por minerais de: manganês, titânio, terras raras, que apresentam distribuição variável tanto lateralmente quando

em profundidade. Os dados geoquímicos mostram variação em profundidade e indicam comportamento de litodependência entre a crosta laterítica e o seu protólito. O presente trabalho apresentará os resultados preliminares dos dados geoquímicos e mineralógicos realizados, com enfoque na variação geoquímica dos elementos e sua correlação com os minerais encontrados no furo de sondagem SG-01-AM com 250 m de profundidade inteiramente dentro da crosta. A escolha deste furo de sondagem foi por estar inserido na parte central do corpo e cortar somente o perfil laterítico ferruginoso. O objetivo do trabalho é descrever o comportamento geoquímico na porção superior da crosta laterítica.

2. Materiais e Métodos

O presente trabalho utilizou os testemunhos de sondagens do Projeto Seis Lagos que estão armazenados na litoteca da Superintendência Regional de Manaus do Serviço Geológico do Brasil (SUREG-MA – SGB). As amostras foram descritas macroscopicamente e enviadas para a SGS GEOSOL para serem analisadas pelos métodos: IMS95A - elementos menores, XRF75C - elementos maiores e PHY01E - perda ao fogo. Foram foram realizadas análises de difração de raios X, pelo método do pó (rocha total), no Lamin-MA da SUREG-MA/CPRM com Difratômetro modelo X´PERT PRO MPD da PANalytical, anodo de Cu, com 40 kV e 40 mA, varredura de 5 a 70º e passo de 0,02º. As lâminas polidas de alguns intervalos dos testemunhos de sondagens foram confeccionadas para caracterização petrográfica e análises com o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os estudos petrográficos foram realizados em microscópio ótico de luz refletida e transmitida da Olympus. O MEV utilizado foi o FEI QUANTA 450 com as seguintes condições analíticas 20 kV e 10 nA pelos métodos de análises semiquantitativa de espectrometria por dispersão de energia (EDS) e aquisição de imagens de elétrons secundários (ES) e elétrons retroespalhados (ER).

3. Resultados

Os resultados de análises químicas mostram variações que podem ser relacionados com as variações texturais e mineralógicas encontradas ao longo do perfil laterítico amostrado (Figuras 1A e 1B). A figura 1A, apresenta a variação de alguns elementos ao longo do perfil laterítico onde pode-se notar os seguintes aspectos: o Fe e Mn apresentam uma nítida correlação negativa provavelmente dado pelo introdução do Mn que texturalmente se mostrou uma feição tardia dentro da crosta. Segundo CORRÊA (1996) o principal mineral de manganês é a pirolusita, seguida dos minerais do grupo da hollandita. Outros elementos associados ao Mn

são o Ba, Co, Cd, Mo e Cu que fazem uma associação tipicamente supergência dado pela intensa mobilização desses metais (Figura 1A). O teor de Al é baixo, porém cresce na crosta cavernosa fragmentada. Este Al deve estar incorporado aos óxi-hidróxidos de Fe, principalmente goetita, já que não há argila presente nesta crosta. Outros metais que acompanham o enriquecimento de Al é o Ga, Zr, Hf, U, Th, Ta e P. A perda ao fogo (LOI) apresenta teores constantes com valores ligeiramente menores entre 15 a 30 m. Os ETRP apresentam uma tendência a lixiviação nas porções superiores da crosta, enquanto que os ETRL são menos lixiviados. Vale notar no entanto, que o Ce ocorre em altos teores e seus principais minerais são a florencita e a cerianita; o primeiro ocorre principalmente na parte superior do perfil laterítico, enquanto a cerianita ocorre na camada rica em manganês. No entanto é provável que o P esteja também associado aos óxi-hidróxidos de Fe, principalmente na crosta cavernosa fragmentada. Uma importante associação geoquímica identificada nas crostas é a do Ti com Nb, W e Sn que parece ser herdada do protólito. A forma de ocorrência dos minerais pode ser vistas na Figura 1B, onde temos a presença de minerais de titânio e terras raras dentro da matriz ferruginosa.

Os dados de difração de raios X mostram o predomínio de hematita e goethita ao longo de todo o perfil laterítico. Segundo CORRÊA (1996) as diferentes gerações de goethitas indicam movimentos das soluções com Fe no meio aquoso, que contém Al, Ni, Si e P e raramente contém Nb na sua composição. O principal mineral de titânio é o rutilo niobífero; a presença deste tipo de rutilo pode ser confirmada pela correlação boa entre titânio e nióbio.

4. Conclusões

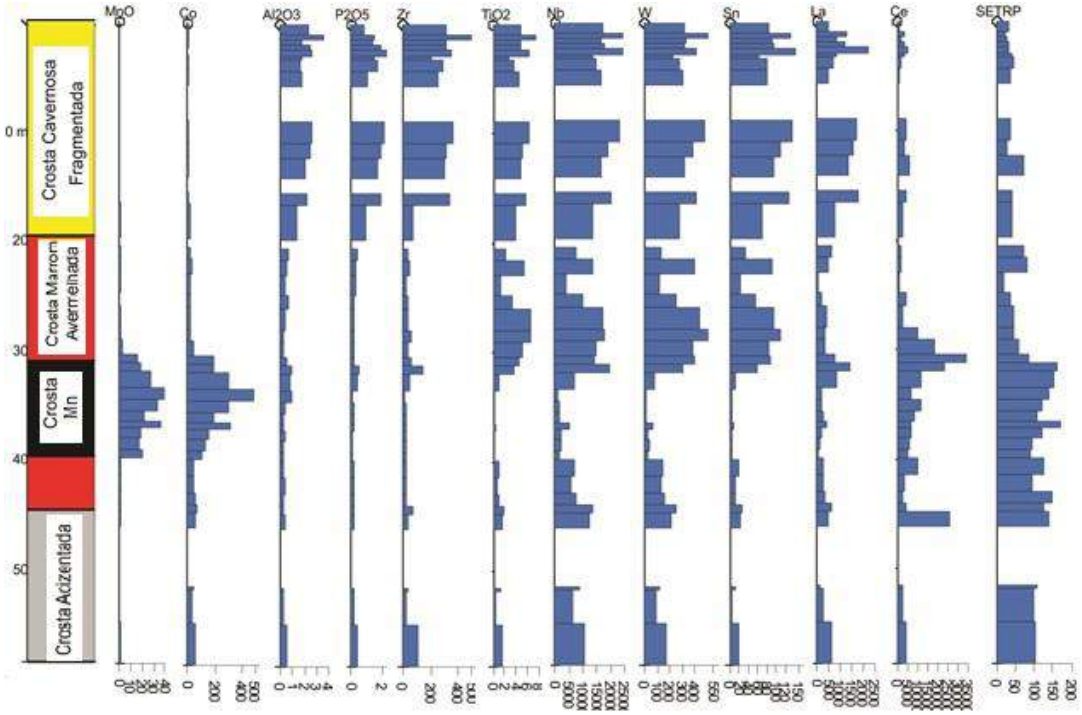
A crosta laterítica que ocorre sobre o carbonatito do Morro dos Seis Lagos apresenta distribuição geoquímica que reflete a migração dos fluidos meteóricos durante toda sua evolução. A mineralogia principal indica processo evolutivo complexo, como indicado pelas diferentes gerações de goethita e minerais secundários supergênicos diversos formados conforme disponibilidade dos elementos presentes na crosta. A associação do Nb com Ti, W e Sn pode ser correlacionada como herança da rocha carbonatítica, mostrando a litodependência das crostas com o protolito, apesar de intenso retrabalhamento químico que afetou as litologias subjacentes.

5. Referências

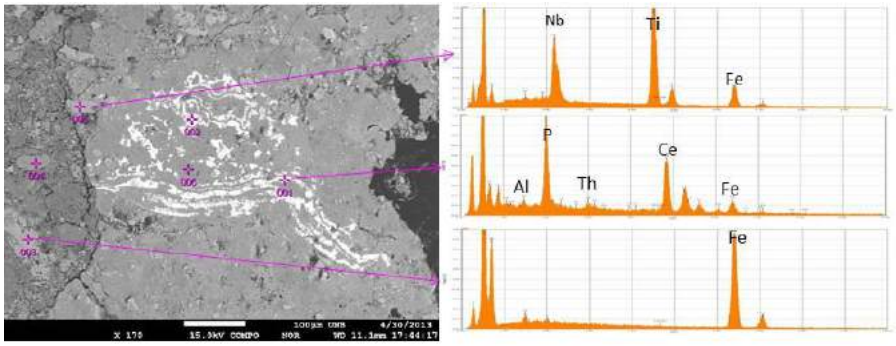
ALMEIDA, M.A. et al. Folha Serra Imeri NA.20-Y, SA.20-V e V-B. Capitulo 2. Contexto Geológico regional. Projeto Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil (PLGB), SUREG-MA, Manaus, p. 7-19, 2011.

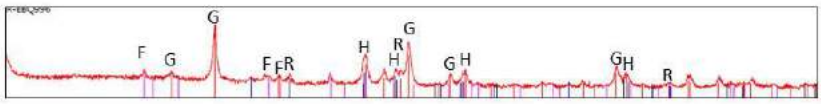
CORRÊA, S.L.A. **Evolução geoquímica das crostas lateríticas e dos sedimentos sobrepostos na estrutura de Seis Lagos (AM)**. 1996. Tese, Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, UFPA, Belém, 229p., 1996.
JUSTO, L.J.E.C. Projeto Uaupés. CPRM – SUREG-MA, Relatório final de pesquisa, Manaus, 266p., 1983.
VIEGAS FILHO, J.R.; BONOW, C.W. Projeto Seis Lagos. CPRM - SUREG-MA, Relatório Final, 212 p., 1976.

A



B





F = Florencita; G = Goethita; H = Hematita; e R = Rutilo

Figura 1. (A) Variação nos teores dos elementos com a profundidade e a descrição resumida das variações texturais do perfil laterítico, eixo X em escala logaritmica. (B) Imagem de BSE da amostra coletada entre os intervalos 2,30 a 2,90 m de profundidade, com os espectros de EDS nos pontos especificados na imagem de BSE e o difratrograma de raios X.

Leucognaisses alcalinos no Domínio Imeri, Província Rio Negro - NW do Estado do Amazonas.

Marcia C. R. CARNEIRO[1], Rielva S. C. NASCIMENTO[1,2], Marcelo E. ALMEIDA[3], Ivaldo R. TRINDADE[1,2], Carlos A. SALAZAR[1,2]

1 Programa de Pós-Graduação em Geociências - PPGGEO-UFAM. marciacarolinee@gmail.com

2 DEGEO/ICE/UFAM- rielva@ufam.edu.br ivaldo@ufam.edu.br, cslazar@ufam.edu;br

3 Serviço Geológico do Brasil – CPRM/Manaus – marcelo.esteves@cprm.gov.br.

Resumo

Os leucognaisses apresentam composição monzogranítica, textura granoblástica, e registram três eventos deformacionais: S_1 de baixo ângulo que tem como plano axial a foliação principal S_2, de direção NW-SE e com alto ângulo de mergulho para SW e, S_3 representada por faixas miloníticas com direção NE-SW com alto ângulo mergulhando para SE. Estas rochas mostram afinidade geoquímica com rochas alcalinas peraluminosas e características multielementares similar aos granitóides alcalinos da Suíte Marauiá. Dados de campo e microtectônicos mostram que a foliação S_2 foi gerada sob condições de fácies anfibolito superior, aqui associada a atuação da Orogenia Içana concomitante a geração de granitos tipo I e S que afloram na região. A foliação S_3, de mais baixa temperatura, estaria associada a um evento no fácies xisto verde, de pouca penetratividade relacionado ao evento K'Mudku.

Palavras-chave: Leucognaisse, Peraluminoso, Suíte Marauiá

Abstract

The leucognaisses show monzogranitic composition, granoblastic texture and show three deformacional eventes: S_1, with low angle whose the axial plan is the foliation S_2; with NW-SE strike and high dip angle to SW; and S_3 with mylonitic belts striking to NE-SE and high dip angle to SE. These rocks are peraluminous alkalines, whose multielementar features are similar to alkaline Marauiá Suite granitoids. Field and microtectonic data show that S_2 foliation were produced under high amphibolite metamorphic conditions, here related to Içana Orogeny, at the same time when type-S and type-I granitoids of this area were produced. The S_3 foliation, of a lower temperature, would be related to a greenschist facies metamorphic conditions, with low penetrativity caused by K'mudku event.

Keywords: Leucogneiss, Peraluminous, Marauiá Suite

1.Introdução

A Província Rio Negro esta constituída por embasamento ortognáissico de idade Paleoproterozóica, intrudida por granitos de idade Paleo e Mesoproterozóicos com evolução tectono estrutural caracterizada e separada em três domínios: i) Imeri (a leste) com embasamento gnáissico e deformação de caráter rúptil-dúctil em zonas de cisalhamento cuja atitude é principalmente NE-SW; ii) Içana (a oeste) e iii) Uaupés (extremo oeste), onde as rochas exibem tramas dúcteis e foliação milonítica orientada a NW-SE (Almeida *et al.*, 2013).

O Domínio Imeri, tem como embasamento o Complexo Cauaburi que é subdividido nas Litofácies Tarsira e Santa Isabel do Rio Negro (Almeida *et al.* 2007), de afinidade cálcio-

alcalina com idade em torno de 1,8 Ga (CPRM, 2006). Intrudido no embasamento ocorrem granitóides tipo A das Suítes Marauiá (1,75 Ga) e Marié-Mirim (1,76 Ga), tipo S da Suíte Igarapé Reilau (1,54 a 1,53 Ga), tipo I da Suíte Rio Uaupés (1,5 Ga) (CPRM, 2006). Os leucognaisses estudados neste trabalho estão inseridos no Domínio Imeri, anteriormente mapeados como Litofácies Santa Isabel do Rio Negro.

Na região do Alto Rio Negro a evolução geodinâmica é descritas a partir de três orogenias, segundo Almeida *et al.* (2013). Orogenia Cauaburi, com idade variando de 1,81 Ga a 1,78 Ga, é interpretada como um sistema de arco magmático continental. Orogenia Querari com intervalo de idade entre 1,74 Ga 1,70 Ga, interpretada como de arco magmático juvenil. Orogenia Içana, com idade no intervalo de 1,54 Ga a 1,48 Ga, representando um sistema colisional. Além dessas orogenias, é reconhecida na literatura uma forte influência de processos colisionais mais jovens, descrita como Evento K'Mudku de idade entre1,38 Ga a 1,20 Ga.

2.Geologia Local

Os leucognaisses afloram como lajedos nas margens e/ou leito do Rio Negro e Rio Curicuriari. São rochas de composição monzogranítica, hololeucocráticas, finas com textura granoblástica. Constituídas por quartzo, K-feldspato, plagioclásio (An_{4-19}), granada (Sps_{58-64}) e duas gerações biotita (ambas flogopita); além de zircão, apatita e opacos. Nestas rochas ocorrem três foliações distintas: S_1 de baixo ângulo de mergulho, disposta em dobras suaves a abertas, assimétricas, que tem como plano axial a foliação principal S_2, de caráter mais penetrativo, direção NW-SE com mergulho de alto ângulo para SW. Concordante com S_2 ocorrem diques pegmatitos frequentemente boudinados e com concentração de minerais máficos no contato, sugerindo início de migmatização. A foliação S_3 corresponde a faixas miloníticas com direção NE-SW e mergulhos com alto ângulo dominantemente para SE.

Em seção delgada a foliação principal S_2 é marcada pela orientação de cristais de quartzo estirados, alinhados de biotita de primeira geração e granada. A foliação S_3 é restrita, definida *por kink bands* em cristais de biotita de primeira geração (foliação S_2), por cristais alinhados de biotita de segunda geração que truncam a foliação dominante (S_2), quartzo alongado com deformação cristal-plástica e textura *chessboard*, plagioclásio com redução de tamanho e rotação (extinção ondulante).

3.Geoquímica

O conteúdo de SiO_2 nesses gnaisses variam entre 70,77% - 73,15%, Al_2O_3 entre 14,52% - 15,31%, álcalis entre 10,29% a 10,97%, CaO entre 0,49% a 1,22% e FeO/(FeO/MgO) entre 0,87 – 1,24. Considerando sílica como índice de diferenciação Al_2O_3,

CaO, $FeO_{(t)}$, Sr e Ni mostram comportamento compatível, K_2O incompatível e Na_2O e Zr uma grande dispersão das amostras.

Os leucognaisses mostram caráter fracamente peraluminoso (Figura 1A), reflexo de baixa percentagem de máficos (1,2 a 3,2%), e possuem afinidade com as rochas de série alcalina (Figura 1B). A distribuição dos elementos terras raras mostram significativo fracionamento, com teores elevados de terras raras leves (ETRL) em relação aos terras raras pesados (ETRP) e acentuada anomalia negativa de Eu (Figura 1C). O padrão de enriquecimento dos ETRL reflete a presença de apatita e a granada com o sutil enriquecimento de ETRP, duas amostras mostram um padrão distinto nos ETRP, em conseqüência de menores quantidades de granada. Em diagrama multielementar, normalizado a partir do condrito, é observado forte anomalia negativa de Ba, Sr, P e Ti.

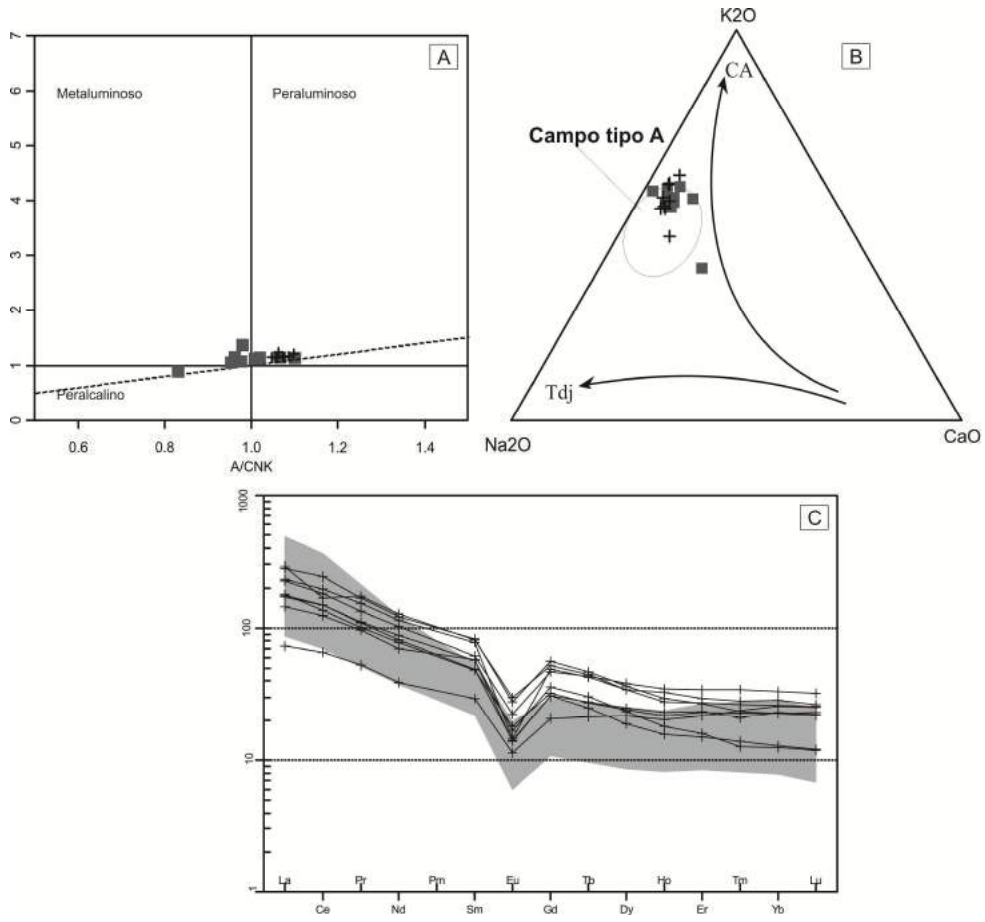


Figura 1: Geoquímica dos leucognaisse (+ preta) em comparação com dados da Suíte Marauiá (□ cinza): (A) Diagrama de Shand (1943). (B) Diagrama de tipologia de granito (Barker e Arth, 1976). (C) Distribuição de ETR normalizado a partir do condrito de Boyntonet al. (1984).

4.Discussões

A assinatura geoquímica desses gnaisses mostra-se diferente dos gnaisses da Litofácies Santa Isabel do Rio Negro, embasamento regional, de afinidade cálcio-alcalina. Leucogranitos fortemente deformados, com comportamento geoquímico similar aos gnaisses estudados (Figura 1A a 1C) foram englobados pela CPRM (2006) na Suíte Marauiá, de idade 1,75 Ga. Os leucognaisses poderiam ser correlacionados a Suíte Marauiá, mas apresentam o mesmo padrão de deformação das rochas do Complexo Cauaburi, o que implicaria numa idade próxima para estas unidades, mostrando a necessidade de estudos geocronológicos mais detalhados para a Suíte Marauiá.

Dados de campo e microtectônicos mostram que a foliação S_2 foi gerada sob condições de fácies anfibolito superior. Este evento tectono-metamórfico está associado a atuação da Orogenia Içana (1,54 Ga e 1,48 Ga) que também foi responsável pela geração de granitos tipo I e S que afloram na região. A foliação S_3, de mais baixa temperatura, marcada pela deformação em cristais de quartzo gerando subgrão e textura tipo *chessboard,* estaria associada a um evento no fácies xisto verde, de pouca penetratividade, aqui associado ao evento K'Mudku (1,38 Ga e 1,20 Ga).

5.Referências

Almeida M. E., Macambira M. J. B., Santos J. O. S., Nascimento R. S. C., Paquette J. L. 2013. Evolução crustal do noroeste do Cráton Amazônico (Amazonas, Brasil) baseada em dados de campo, geoquímicos e geocronológicos. Simpósio de Geologia da Amazônia, Sociedade Brasileira de Geologia.

Almeida M. E.; Macambira M. J. B.; Reis N. J.;Luzardo R.; Pinheiro S. S. 2007. Geologia, geoquímica multielementar e isotópica (Sm-Nd) das rochas do embasamento do extremo oeste da Província Rio Negro, NW do Amazonas, Brasil. Simpósio de Geologia da Amazônia, Sociedade Brasileira de Geologia.

Barker F. &Arth J. G. 1976. Generation of trondhjemitic-tonalitic liquids and archean bimodal trondhjemite basalt suítes. Geology, 4: 596-600.

Boyton W. V. 1984. Cosmochemistryoftherareearthelements: meteoritestudies. In: Henderson, P. (Ed), Rareearthelementgeochemistry, ElsevierPubl, 63-114.

CPRM 2003. Programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil. Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: Sistemas de informações gográficas – SIG. Rio de Janeiro: CPRM. Mapas escala 1:2500.000.

CPRM 2006. Geologia e recursos minerais do Estado do Amazonas. Escala 1:1000.000. Manaus, 153.

La Roche H.; Leterrier J.;Grandclaude P.; Marchal M. 1980. A classificationofvolcanicandplutonicrcksusing R1R2 diagramand major elementsanalyses.Itsrelationshipwithcurrentnomenclature. Chem. Geol., 29: 183-210.

Santos J. O. S.; Hartmann L. A.; Gaudette H. E.;Groves D. I.;McNoughton N. J.; Fletcher I. R. 2000. A new undestandingoftheprovincesoftheAmazonCratonbasedonintegrationof Field mappingand U-PbandSm-Ndgeochronology.GondwanaResearch, 3 (4): 453-488.

Santos J. O. S.; Hartmann L. A.; Farias M. S. G.; Riker S. R. L.; Souza M. M.; Almeida M. E. 2006. A compartimentação do Cráton Amazonas em Províncias: Avanços ocorridos no período 2002-2006. In:Simpósio de Geologia da Amazônia, vol. 9. Belém, Sociedade Brasileira de Geologia.

Agradecimentos: Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa - Projeto Universal CNPq Processo Nº 476601/2011-8, ao Serviço Geológico do Brasil – CPRM/Manaus pela confecção de seções delgadas.

GEOLOGIA, LITOGEOQUÍMICA E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO ORTOGNAISSE LOGRADOURO NO DOMÍNIO PERNAMBUCO-ALAGOAS, PROVÍNCIA BORBOREMA; NORDESTE DO BRASIL.

Maria de Fátima Lyra de BRITO1

1 CPRM-Serviço Geológico do Brasil -SUREG-Recife (fatima.brito@cprm.gov.br),

Resumo Neste trabalho são apresentadas as características geológicas e litogeoquímicas do Ortognaisse Logradorouro (OGLg), reconhecido durante o mapeamento geológico da Folha Salgueiro (1:100.000), realizado pela CPRM-Serviço Geológico do Brasil. O OGLg situa-se na região oeste do Estado de Pernambuco, está inserido geotectônicamente na porção centro-oeste da Província Borborema, no Domínio Externo, mais especificamente no Terreno Pernambuco-Alagoas. Está representado por quatro corpos de (muscovita) biotita gnaisses granodioríticos a tonalíticos, e raramente graníticos. Possuem formas alongadas e descontínuas, subconcordantes à foliação regional das encaixantes mesoproterozóicas do Complexo Cabrobó. Constituem-se por plagioclásio, quartzo, alcalifeldspato, biotita, muscovita, titanita, apatita, minerais opacos, alanita, zircão, clorita, saussurita, calcita, epidoto e hidróxido de ferro. As rochas são ácidas, metaluminosas e peraluminosas, subalcalinas, calcioalcalinas de alto potássio a shoshonítica. Representam intrusões sin-tectônicas à deformação regional com assinatura geoquímica similar aqueles de magmas calcioalcalinos gerados em ambiente de subducção, sugerindo geração a partir de áreas fontes com componentes mantélicos.

Palavras-chave: Província Borborema, Pernambuco-Alagoas, Calcioalcalino, alto potássio, sin a pós-colisional.

Abstract In this work we present the geological and lithogeochemical characterization of the Logradouro Orthogneiss (OGLg), identified during geological mapping of Salgueiro geological data Sheet (1:1000.000) developed by the CPRM- Geological Survey of Brazil. The OGLg is located in the west of Pernambuco State and is inserted geotectonically in the central-western portion of the Borborema Province within the External Domain, in the Pernambuco-Alagoas Terrane. Four bodies of (muscovite) biotite gneisses with granodioritic to tonalitic composition, rarely granitic one constitute this unit. This unit outcrops as elongated and discontinuous shapes occurring aligned with the mesoproterozoic wall-rocks of Cabrobó Complex. They are constituted by plagioclase, quartz, alcalifeldspar, biotite, muscovite, titanite, apatite, opaques minerals, allanite, zircon, chlorite, saussurite, calcite, epidote and iron hydroxides. These rocks are metaluminous to peraluminous, subalkaline and behave as belong as high-K calc-alkaline to shoshonitic series. This unit represents syn collisional bodies showing geochemical signatures similar to magmatism related to subduction environment wich suggest generation from mantle source components.

Keywords: Borborema Province, Pernambuco-Alagoas, high-K calc-alkaline, syn to post collisional.

1. INTRODUÇÃO

A unidade Ortognaisse Logradouro (OGLg) foi identificada durante o mapeamento geológico da folha Salgueiro (SC.24-V-BIII- escala 1:100.000), realizado pela CPRM-Serviço Geológico do Brasil –SUREG/Recife. A Folha Salgueiro situa-se na porção Oeste do Estado de Pernambuco e se insere, geotectonicamente, na porção centro-oeste da Província Borborema, abrangendo parte das subprovíncias da Zona Transversal e Externa, limitadas pelo Lineamento Pernambuco. Neste contexto, o OGLg distribui-se na porção extremo

sudoeste da folha Salgueiro (Figura 1), no Terreno Pernambuco-Alagoas. Na Folha Salgueiro o Terreno Pernambuco-Alagoas está representado essencialmente por rochas do Complexo Cabrobó, que está dividido em dois setores estruturais/tectônicos, através da Zona de Cisalhamento Maria Preta: o Nordeste, com rochas metavulcanossedimentares com assinatura geoquímica de ambiente de *back-arc*, cortadas por ortognaisses tonianos, com assinatura geoquímica de ambiente de subducção e do tipo A, derivado de crosta continental ou de crosta inferior que atravessaram um ciclo de colisão, ambos deformados no toniano e neoproterozoico; e o Sudoeste, com gnaisses-migmatitos e faixas metassedimentares, cortados por ortognaisses com assinatura geoquímica de ambiente de subducção e do tipo A e deformados no neoproterozoico (brasiliano). Neste contexto, os litotipos do OGLg estão distribuídos na porção sudoeste da Folha, a sul da Zona de Cisalhamento Maria Preta e estão representados por quatro corpos principais, com formas irregulares a alongadas, encaixados, com contatos bruscos e concordantes, nos litotipos do Complexo Cabrobó (gnaisses-migmatitos e faixas metassedimentares).

2. ASPECTOS DE CAMPO E PETROGRAFIA

Os litotipos do OGLg afloram, em exposições rasteiras, em lajedos, blocos e matacões. São leucocráticos, estão moderadamente a pouco intemperizados, e possuem cor cinza claro a cinza róseo. Compreendem ortognaisses, por vezes, algo migmatíticos de composições bastante homogêneas, classificados como (muscovita) biotita gnaisses granodioríticos a tonalíticos, e raramente graníticos. Possuem textura granoblástica, equigranular fina a média, às vezes com fenoclastos de alcalifeldspato e micas e, por vezes, com enclaves máficos ricos em biotita. Estes litotipos, em geral, ocorrem concordantes nas encaixantes e exibem deformação heterogênea. Desenvolvem uma foliação pouco penetrativa a bandada, marcada pela orientação dos minerais félsicos, biotita e/ou muscovita e/ou titanita e/ou minerais opacos e, localmente, podem preservar a estrutura magmática, marcada pela orientação preferencial dos enclaves e de *schlieren* máficos. Nas porções algo migmatizadas, o bandamento é marcado ora por exudados de quartzo ora por estreitos níveis de leucossomas (ricos em feldspato), descontínuos e paralelos à foliação, que desenham dobras assimétricas com plano axial inclinado. A estas estruturas se sobrepõe, localmente, uma foliação milonítica de baixo ângulo, cuja lineação de estiramento associada é de alto *rake*, indicando deformação contracional, no estado sólido, com vergência para NNW. A deformação rúptil está marcada por sistemas de fraturas, algumas destas extensionais, preenchidas por quartzo. Estão constituídos por plagioclásio (31% a 55%), quartzo (20% a 35%), alcalifeldspato (5% a 26%) e biotita (5% a 20%), como minerais essenciais; muscovita (traços a 10%), titanita (ausente a 3%), apatita (ausente a <<1%),

minerais opacos (traços a <5%), alanita (ausente a traços) e zircão (ausente a < 1%) como minerais acessórios; e clorita, saussurita, calcita, epidoto (ausente a < 1%) e hidróxido de ferro, como minerais secundários. A associação mineral indica que estes litotipos foram submetidos a metamorfismo na fácies xisto verde superior, atingindo a isógrada da biotita, e localmente, dada a presença de litotipos algo migmatizados, na fácies anfibolito.

3. LITOGEOQUÍMICA

O OGLg está representado por rochas ácidas (68,32% < SiO_2 <71,63%), metaluminosas e peraluminosas (A/CNK de 0,89 a 1,30), subalcalinas, da série calcioalcalina de alto potássio a shoshonítica (K_2O>Na_2O e K_2O/Na_2O~1,32). Compreendem rochas ferrosas e magnesianas (figura 2a) e variam de calcioalcalinas a alcalinas. Nos diagramas para os ETR desenvolvem padrões subparalelos (figura 2b), fracionados [(Ce/Yb)N de 46,82 a 150,28], enriquecido nos ETR leves (50 a 200X o condrito), em relação aos ETR pesados (1 a 4x o condrito). Os padrões caracterizam-se por exibir discreto fracionamento dos ETR leves [$(Ce/Sm)_N$ variando de 2,46 a 4,06], moderado fracionamento dos ETR pesados [$(Gd/Yb)_N$ ~ 8,18 a 16,95] e moderada a acentuada anomalia negativa de Eu (Eu/Eu*= 0,17 a 0,76). Nos diagramas expandidos os padrões são paralelos entre si (Figura 2c), fracionados com altas razões LILE/HFSE e LILE/ETR, exibem marcantes empobrecimentos em Nb, Ta, Eu, Ti, Y e Yb, discretos empobrecimentos em Ba, La, Ce, Pr, Sr e Sm e discretos enriquecimentos em Rb e K em relação aos demais elementos. Nos diagramas de discriminação de ambientes tectônicos classificam-se como granitos sincolisionais, próximo a linha limite do campo com os granitos de ambiente de arco, possivelmente refletindo os processos que modificaram o conteúdo de Rb nas amostras analisadas, e orogênicos e fracionados.

4. CONCLUSÕES

Os litotipos da unidade Ortognaisse Logradouro tem homogeneidade composicional (petrográfica e litoquímica), compreendem rochas ácidas, metaluminosas e peraluminosas, da série subalcalina, com tendência calcioalcalina de alto potássio. A assinatura geoquímica com padrões dos ETR, exibindo forte enriquecimento de ETRL e empobrecimento de ETRP e os expandidos, padrões enriquecidos em LILE e as marcantes anomalias negativas de Nb-Ta e Ti, sugerem similaridades destes litotipos com magmas calcioalcalinos gerados em ambiente de subducção. Os baixos valores em Y e Yb, a marcante anomalia negativa de Eu e a discreta anomalia de Sr sugerem a participação de granada ou hornblenda e plagioclásio na evolução magmática, como fase residual nos processos de fusão ou como fase fracionada no processo de diferenciação magmática. A análise isotópica Sm-Nd realizada

em uma amostra de biotita ortognaisse tonalítico do OGLg, forneceu uma idade modelo T_{DM} de 1,196Ga. e εNd (1,0Ga) de 3,01, sugerindo participação mantélica na petrogênese destes ortognaisses, e indicando uma idade limite inferior para o Complexo Cabrobó de 1,2Ga, a sul da zona de cisalhamento Maria Preta.

4. REFERÊNCIAS

Boynton, W.V., 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.), Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, pp. 63–114.

FROST, B. R. et al. A geochemical classification for granitic rocks. **Journal of Petrology**, v.42, n.11, p.2033-2048, 2001

PEARCE J. 1996. Sources and settings of granitic rocks. Episodes, 19:120- 125. Thompson, J.B., 1982. Composition space: an algebraic and geometric approach. Mineralog. Soc. Am. Rev. in Mineralogy 10: 1-32.

SUN, S. S.; McDONOUGH, W. F. Chemical and isotopic systematic of ocean basalts: Implications for mantle composition and process. In: ***Magmatism in the ocean basins***. Oxford: The Geological Society, 1989. (Geological Society, Special Publication, 42) p.313-345.

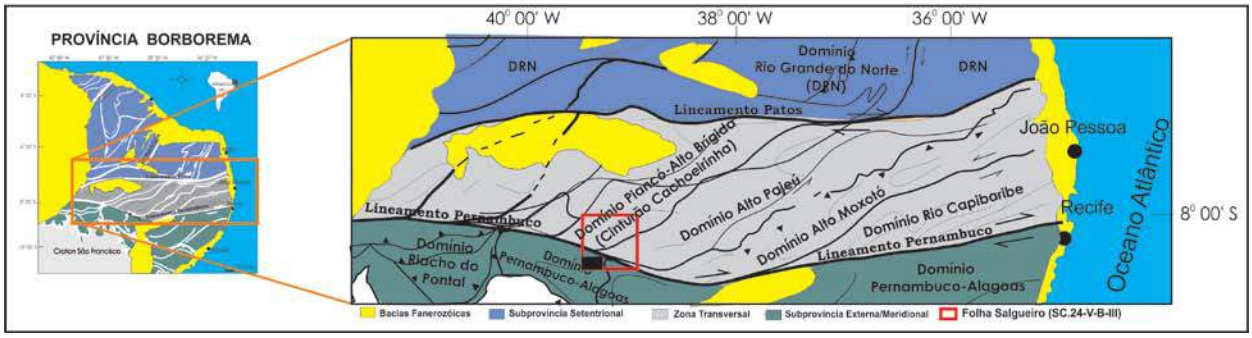


Figura 1 – Mapa de localização do Ortognaisse Logradouro (OGLg)

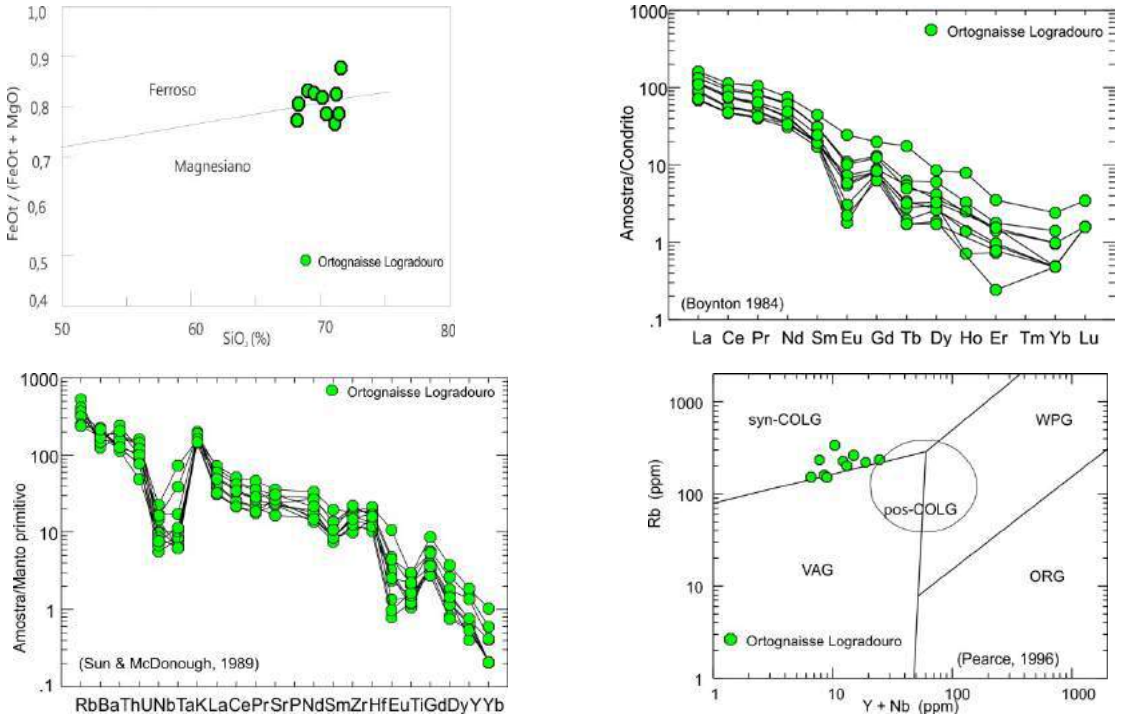


Figura 2 – Diagramas (A) SiO_2 X $FeO_t/(FeO_t+MgO)$ - Frost et al. (2001); (B) para os ETR; (C) Expandido; (D) de Ambiência Tectônica de Pearce (1996) para amostras do OGLg.

THE ROLE PLAYED BY FLUORINE IN THE SERRA GERAL VOLCANICS, PARANÁ IGNEOUS PROVINCE: A FIRST GLANCE.

Otavio A.B. LICHT[1], Allan S. GOMES[2], Eleonora M.G. VASCONCELLOS[3]

[1] Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR, Curitiba otavio@mineropar.pr.gov.br; [2] Curso de Pós Graduação em Geologia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba allangomes@ufpr.br, [3] Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba eleonora@ufpr.br

Resumo

Como fundente, o flúor aumenta a fluidez das lavas e, por facilitar a absorção de água externa, favorece a explosividade no vulcanismo básico. Análises realizadas em 1.375 amostras de afloramentos e poços nas vulcânicas do Grupo Serra Geral no Estado do Paraná mostram que 'basaltos' e riodacitos HTi-HP (H=high) são fortemente enriquecidos em F, com mediana de 650 ppm F e com teores que alcançam 2.520 ppm F. Adotando as estimativas para o Roza Member, Província de Columbia River, calculou-se o envolvimento de ≈492 Gt HF, apenas nessa fase HTi-HP do vulcanismo do Serra Geral, o que sugere a participação em impactos climáticos globais.

Abstract

Known as a powerful flux, fluorine increases lava fluidity, and by facilitating the absorption of external water, promotes the explosiveness in basic volcanism. Analyses carried on 1,375 outcrop and borehole samples of Serra Geral volcanics in the State of Paraná, show that HTi-HP (H=high) 'basalts' and rhyodacites are strongly F enriched, with a median of 650 ppm F and highest contents up to 2,520 ppm F. Adopting the estimates for the Roza Member, Columbia River Province, the involvement of ≈ 492 Gt HF was calculated for this HTi-HP phase of the Serra Geral volcanism, which suggests the participation in global climate impacts.

Palavras-chave: flúor, vulcânicas, explosividade, Grupo Serra Geral, Província Ígnea do Paraná

Keywords: fluorine, volcanics, explosiveness, Serra Geral Group, Paraná Igneous Province

1. Introduction

Gaseous fraction of eruptive plumes is composed mostly of water (95%) along volatile elements or compounds, which play a very important role in the evolution of magma, including the eruptive style (Martini 1984). Some volatiles, such as SO_2, HCl and Hg, are immediately released into the atmosphere, but F becomes concentrated in lava and pyroclastic materials (Martini 1986), trapped on fluid inclusions that exist on minerals or in the glassy groundmass of volcanic rocks (Thordarson & Self 1996). The highly corrosive and reactive hydrofluoric acid (HF), is the prominent form of F in volcanic gases. Analysis on

Icelandic modern and ancient lavas and tephras, e.g. those from Katla (562 ± 81 ppm F), Heimaey (679 ± 87 ppm F) and Hekla (1,163 ± 109 ppm F), show that the same volcano can produce lavas with the same F content for a long period of time (Sigvaldson & Óskarsson 1986). In the quartz-normative tholeiites of the Roza Member, Columbia River Province, Thordarsson & Self (1996) identified high F contents in glass fluid inclusions (1,310 ± 110 ppm F), scoria from proximal deposits (950 ± 20ppm F), lava with glassy matrix (890 ± 55 ppm F) and crystalline lava (830 ppm F). This means that the longer the time needed for crystallization, the greater are the losses of F from the lavas and, therefore, the lower are the F contents in the rocks. Moreover, F has high solubility and reactivity. Acting as a flux, it reduces magma and lavas melting points, it amplifies the magma and lava fluidity and it increases the ability of magmas to absorb external water, what raises internal pressure and explosiveness (Martini 1986). It is evident that these effects have an outmost importance in the volcanology of basaltic provinces. In evolved tholeiitic basalts (with alkaline affinities) from Iceland, F and incompatible elements are positively correlated while in primitive olivine-basalts, F and compatible elements correlate negatively, what relates F to crustal contamination (Sigvaldson & Óskarsson 1986).

2. Geochemical data

In the present research, fluorine contents were obtained from 499 outcrop samples and 876 rock-chip samples collected from 7 deep boreholes aligned along a 540 km cross-section from Foz do Iguaçu to Bandeirantes, State of Paraná, Brazil. F was analysed by NaOH fusion and specific ion electrode.

3. Geology and geochemistry

By means the geological mapping of the Serra Geral Group in the State of Paraná, Arioli and Licht (2013) defined 14 members composed by ‘basaltic’ flows some of them accompanied by volcaniclastic deposits and by rhyolitic and rhyodacitic flows. A revised chemostratigraphy for the Paraná Igneous Province, which was based on well-defined 16 chemical types delimited by the combination of natural gaps of SiO_2, Zr, TiO_2 and P_2O_5, allowed the characterization of two subprovinces (Licht 2015). Three main lava sets were recognized in the central portion of the State of Paraná: (**a**) Type 1 (LSi-LZr-LTi-LP) lavas (median=350 ppm F), present at the bottom are covered by the (**b**) Type 4 (LSi-LZr-HTi-HP) lavas (med=610 ppm F), separated by a sharp geochemical boundary. The Type 4 lavas transition to the top (**c**) Type 1 (LSi-LZr-LTi-LP) lavas (med=350 ppm F) [note: L=low; H=high]. The Type 1 lavas at the top of this sequence are enriched in compatible elements while Type 4 lavas are enriched in incompatible elements and also in F. Thus, combining the

geological mapping with the chemostratigraphy, the Três Pinheiros (mostly represented by hypohyaline 'basalts'), Chopinzinho (fine phaneritic 'basalts') and Cantagalo (fine phaneritic 'basalts' along with thick volcaniclastic deposits) members are mainly composed of **Type 4 lavas** (LSi-LZr-HTi-HP), while the Guarapuava Mb. (pitchstones and porphyritic rhyodacites) consists of **Type 14 lavas** (HSi-LZr-HTi-HP). Basic Três Pinheiros and Chopinzinho and acidic Guarapuava flows are strongly F-enriched (med=605; 495; 626 ppm F, respectively) when compared to the other members (med≈340 ppm F). The thick and widely distributed volcaniclastic deposits that are interspersed with hypohyaline and fine porphiritic basalts have lower F contents, due to the dilution imposed by its siliciclastic and F-poor matrix. In **Type 4** hypohyaline 'basalts' of Três Pinheiros Mb. and in phaneritic 'basalts' of Chopinzinho Mb., as well as in the **Type 14** rhyodacites of Guarapuava Mb., a positive and significant covariation between F x K_2O and F x P_2O_5 was obtained, similarly to those obtained in the Icelandic evolved tholeiitic basalts (with alkaline affinity) by Sigvaldson & Óskarsson (1986).

4. Fluorine and eruptive style

The association of hypohyaline and fine phaneritic 'basaltic' flows interspersed with thick and widely distributed volcaniclastic beds, which are enriched in sideromelane shards and angular clasts of hypohyaline 'basalt' (Licht *et al.* 2014; Valore *et al*. 2015), strengthen the evidence that explosive volcanic episodes occurred extensively in the Central-Northern Subprovince of the Paraná Igneous Province. It was proposed that these events, have been originated by the interaction between the rising basic magma and the deep aquifers hosted in the Paleozoic sedimentary rocks (Licht 2013). It is thought that this explosive process is similar to that which originated the maars of the Eiffel volcanic province, Germany (Schminke 2006, Bitschene & Schmidkonz 2014).

5. Estimate of trapped and released HF

Thordarson & Self (1996) estimated the mass retained in solidified products at 3,068 Mt HF (63%) and the mass released by plumes and lava degassing at 1,774 Mt HF (37%) in the 1.3 km³ of Roza Mb. basalts. The volume of **Type 4** rocks and related volcaniclastics that still remains in the Central-Northern Subprovince, Paraná Igneous Province, is ≈172,180 km³. To this date, F contents are available only in samples collected in the State of Paraná (≈56,819 km³). Taking 610 ppm F as the median for **Type 4** volcanics, we estimated at ≈9.70 Gt F, or an equivalent of ≈102.2 Gt HF, that remain in these rocks in this area. Adopting the proportions of Thordarson & Self (1996) as valid to this case, we estimated the original HF mass at ≈162.2 Gt and ≈60.0 Gt HF that would be released in eruptive plumes or by long term lava degassing only by **Type 4** volcanics in the studied area (Table 1).

Table 1 - F and HF equivalent, estimated in the ***Type 4*** 'basalts', Serra Geral volcanics.

	Type 4 'basalts' State of Paraná	**Type 4** 'basalts' Paraná Igneous Province
Volume	56,819 km³	172,180 km³
Time span	≈ 1.5 Ma	≈ 1.5 Ma
Median of F contents	610 ppm	610 ppm
(*) Mass retained in solidified products (63 %)	≈ 102.2 Gt HF	≈ 309.7 Gt F
(*) Mass released - degassed (37 %)	≈ 60.0 Gt HF	≈ 181.9 Gt HF
(*) Original mass (100 %)	≈ 162.2 Gt HF	≈ 491.6 Gt HF

Notes: basalt specific gravity ≈ 2.8 t/m³; (*) Proportions from Thordarson & Self (1996)

When these estimates are expanded to the 172,180 km³ of **Type 4** lavas in the whole Central-Northern Subprovince, the original mass raises to ≈491.6 Gt HF, divided in ≈309.7 Gt HF that still remains in the volcanics and volcaniclastic rocks, and ≈181.9 Gt HF that would be released by the eruptive plumes or lava degassing during the time of ≈1.5 Ma, adopted for the emplacement of the **Type 4** lavas. Despite the inaccuracy of these calculations, it is possible to estimate that the original mass that took part in the volcanic-volcaniclastic **Type 4** phase at every 10 years was ≈3.28 Mt HF, what means ≈1.84 times of the ≈1.78 Mt HF estimated in the same time lapse for the Roza Mb. basalts by Thordarson & Self (1996).

6. Concluding remarks

During a large time span, F played an important role on flow morphology and also in the style of Serra Geral volcanism, increasing fluidity and favoring external geofluids to be absorbed by the basic magma, thus originating explosive events. Since large HF emissions occurred for a long time, it is suggested that large and long-time emission of other volatiles also might have occurred in the Paraná Igneous Province. Cause-and-effect relationship between these emissions and global climate changes requires the deepening of research.

7. References

Arioli, E.E., Licht, O.A.B., 2014. *Mapeamento Geológico do Grupo Serra Geral no Estado do Paraná*. Curitiba, Mineropar. Int. Report. 2 vol.

Bitschene, P., Schmidkonz, B., 2014. *A 4-Phase model for Westeifel/Germany alkaline basalt volcanoes with initial maar-phase-Implications for geoeducation*. In: 5th Internat. Maar Conference, Queretaro.

Licht, O.A.B. 2013. *Estudo de produtos hidrovulcânicos no sudoeste do Paraná*. Curitiba. MINEROPAR. Internal Report. 192 p.

Licht, O.A.B. 2015. *A revised chemo- and chrono-stratigraphy for the extrusive rocks of the Paraná Igneous Province: a 4-D model*. Geochimica Brasiliensis (accepted article).

Martini, M.1984. *On the behaviour of fluorine in volcanic processes*. Bul.Volcanology, 47: 483-489

Sigvaldson, G.E., Ókarsson, N., 1986. *Fluorine in basalts from Iceland.* Contr.Min.Petrol. 94:263-271.

Schmincke, H-U., 2006. *Volcanism*. Springer Verlag, 324 p.

Thordarson, T., Self, S., 1996. *Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA*. Jour.Volcan.Geoth.Res.74:49-73.

Valore, L.A., Vasconcellos, E.M.G., Licht, O.A.B., 2015. *Caracterização petrográfica de brechas e tufos interderrames da Província Ígnea do Paraná, Sudoeste do Estado do Paraná*. In: IX Simpósio Sulbrasileiro de Geologia. Florianópolis. Bol. Resumos.

Litofácies Santa Isabel, embasamento do Domínio Içana, Província Rio Negro, Cráton Amazônico

Renata da Silva VERAS[1], Rielva S.C. NASCIMENTO[2], Marcelo Esteves ALMEIDA[3]

[1, 2] Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Manaus (AM), Brasil. [3] CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Manaus, Brasil.

renata.veras07@gmail.com[1]; rielva@ufam.edu.br[2];marcelo.esteves@cprm.gov.br[3]

Resumo

No extremo NW da Província Rio Negro, ocorrem rochas ortoderivadas representadas por (anfibólio) biotita meta-monzogranitos que constitui o embasamento do Grupo Tunuí e alojam granitos tipo S da Suíte Rio Içana. As microtexturas revelam que essas rochas registram dois eventos tectono-metamórfico aqui correlacionados a Orogenia Içana (1,5 Ga) e Evento K'Mudku (idade Greenvilliana). Essas rochas possuem assinatura cálcio-alcalina, caráter metaluminoso e idade de cristalização em torno de 1791 ± 12 Ma, relacionada à Orogenia Cauaburi e correlacionada à Litofácies Santa Isabel do Complexo Cauaburi.

Palavras-chaves:Embasamento ortoderivado, Litofácies Santa Isabel, Província Rio Negro.

Abstract

In the extreme NW of Rio Negro Province, occur orthoderiveds rocks represented by (amphibole) biotite meta-monzogranites which is the foundation of Tunuí Group and lodge S- type granites of Rio Içana Suite. The microtextures reveal that these rocks record two tectonic-metamorphic events here related to Içana Orogeny (1.5 Ga) and K'Mudku Event (Age Greenvilliana). These rocks has signed calc-alkaline, metaluminous character and crystallization age around 1791 ± 12 Ma, related to Cauaburi Orogeny and correlated to Santa Isabel Lithofacies, Cauaburi Complex.

Keywords: Ortho-derived basement, Santa Isabel Lithofacies, Rio Negro Province.

1. Introdução

O Domínio Içana (Almeida *et al.* 2013) tem como embasamento o Grupo Tunuí, constituído por rochas paraderivadas, de idade Paleoproterozóica que alojam granitos tipo S denominados de Suíte Rio Içana (CPRM 2006, Almeida *et al.* 2013). Além desses granitos, também ocorrem outros corpos granitóides indiscriminados intrusivos no embasamento. Neste resumo são apresentados dados petrográficos, geocronológicos e litogeoquímicos de meta-granitos que ocorrem na região de fronteira Brasil-Colômbia, extremo NW do município de São Gabriel da Cachoeira (AM).

2. Aspectos de campo e geocronologia

Os meta-granitos afloram segundo um *trend* geral NE-SW ao longo dos rios Içana e Cuiari, e Igarapé Peuá, no extremo NW do Amazonas (Figura 1). Também ocorrem

paragnaisses da Fácies Taiaçu-Cauera, que localmente sofreram anatexia e geraram leucogranitos e granito a duas micas da Suíte Rio Içana de 1,51 Ga (Veras 2012), além de quartzitos da Fácies Tunuí. Os meta-granitos apresentam composição dominantemente monzogranítica tendo como mineralogia máfica biotita e/ou anfibólio, titanita, epidoto (primário e secundário), allanita, zircão, apatita e opacos. São rochas mesocráticas de coloração cinza, textura inequigranular média a grossa, geralmente isótropas, mas quando retrabalhadas por zona de cisalhamento mostram-se foliadas segundo a direção 034º/66NW. Localmente ocorrem termos porfiríticos contendo aproximadamente 80% de megacristais de feldspatos ripiformes com até 5 cm de comprimento, por vezes zonados, preferencialmente orientados, sugerindo fluxo magmático segundo 130°/subvertical.

Dados geocronológicos U-Pb ICP-MS-LA em zircão forneceram idades de 1971 ± 8 Ma, 1916 ± 14 Ma e 1791 ±12 Ma, as primeiras idades interpretadas como zircões herdados e 1791 interpretada como idade de cristalização. As idades mais antigas são compatíveis com as idades da Suíte Metamórfica Rio Urubu e do Granito Igarapé Azul da Província Tapajós Parima.

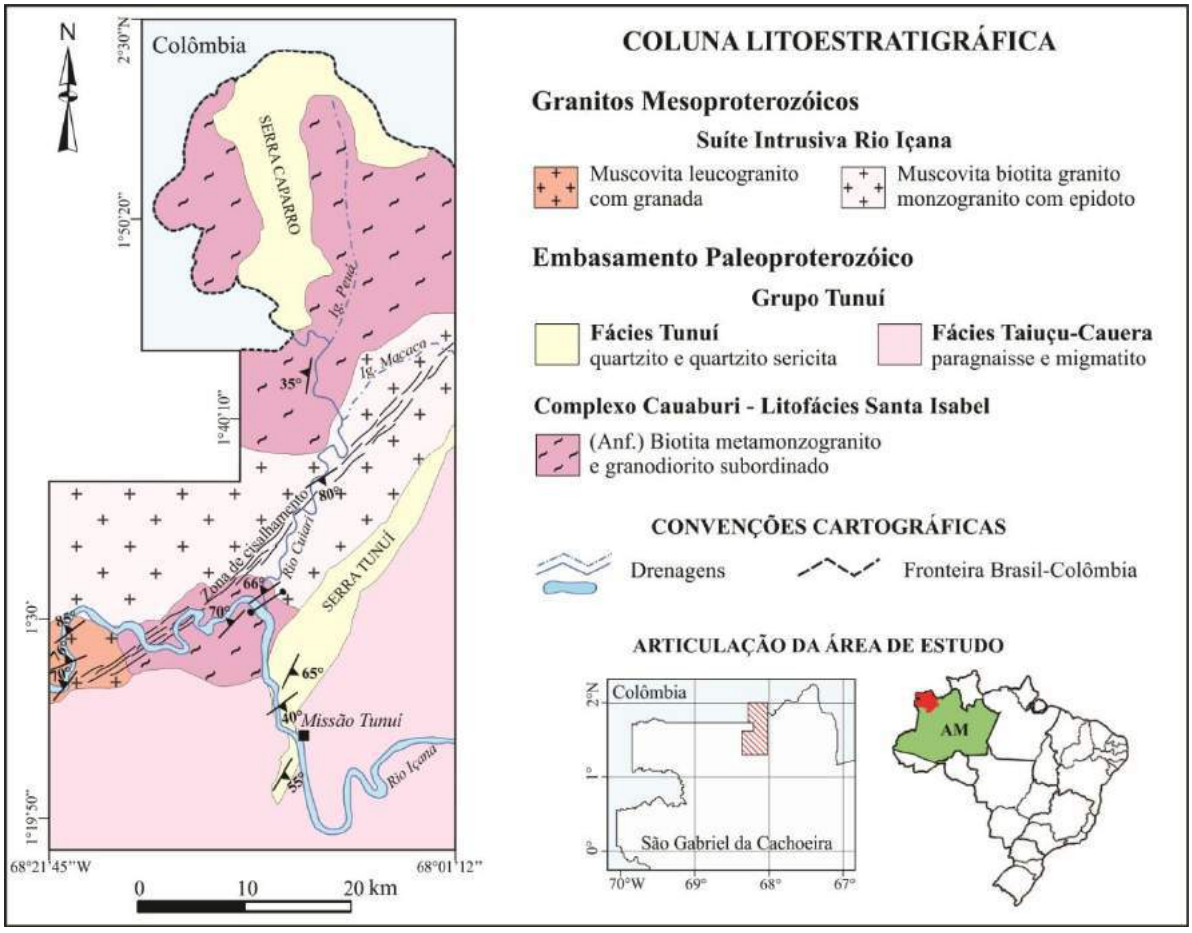


Figura 1: Mapa geológico simplificado com a localização área de estudo e principais drenagens, mostrando a ocorrência de rochas orto e paraderivadas e granitos associados, Domínio Içana, Província Rio Negro.

3. Características microtexturais

A análise microtextural permitiu a identificação de superposição de eventos tectono-metamórficos, um de alta temperatura retrabalhado por um segundo evento de mais baixa. O primeiro evento é marcado pela recristalização dos feldspatos da matriz gerando uma textura granoblástica, sugerindo recristalizações a temperaturas na ordem de 650°C (Vidal *et al*. 1980; Yund & Tullis 1991). O segundo evento é observado principalmente nos cristais de quartzo, gerando microtexturas de temperaturas heterogêneas como extinção ondulante, bandas e lamelas de deformação, formadas em temperatura na ordem de 300 - 400ºC (Passchier & Trouw 2005), e padrão de extinção tabuleiro de xadrez (*chessboard*), formada a temperaturas superiores a 650°C (Kruhl 1996), e nos feldspatos eventualmente observa-se uma leve extinção ondulante.

4. Litogeoquímica

Dados litogeoquímicos mostram que essas rochas possuem assinatura geoquímica cálcio-alcalina e caráter dominantemente metaluminoso. O padrão de distribuição dos ETR é dado pelo enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP (La/Yb_N = 4,94 a 29,30) e por anomalia negativa de Eu ($Eu_N/(Sm+Gd/2)$ = 0,46 a 0,76) (Figura 2A). Os padrões obtidos no diagrama multi-elementar (Figura 2B) mostram pronunciadas anomalias negativas de K, P e Ti e positivas de Th, La, Ce e Nd. Essas características são muito similares a dos gnaisses da Litofácies Santa Isabel do Complexo Cauaburi (CPRM 2006) (Figura 2B).

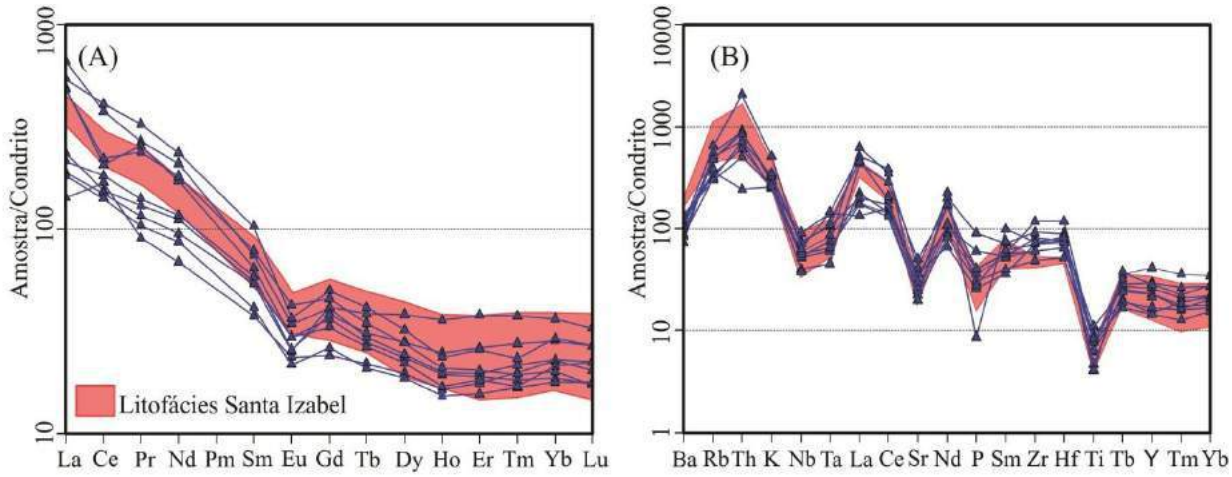


Figura 2: **(A)** Padrão de distribuição de ETR normalizado pelo Condrito de Boynton (1984). **(B)** Padrão de distribuição multi-elementar normalizado pelo Condrito de Thompson (1982).

5. Discussões e considerações finais

A integração dos dados microtexturais, litogeoquímicos e geocronológicos, permitiu inferir que os meta-granitos cristalizaram-se em torno de 1791 Ma, no final da Orogenia Cauaburi. Durante o Mesoproterozóico essas rochas foram afetadas por um evento tectono-

metamórfico de alta temperatura relacionado à Orogenia Içana, observado pela recristalização dos feldspatos gerando uma textura granoblástica na matriz da rocha. Este evento foi dominando essencialmente pela temperatura e preservou as texturas ígneas das rochas como o registro do fluxo magmático. Associado a este evento, ocorreu a geração de granitos a duas micas da Suíte Rio Içana pela anatexia de paragnaisses do Grupo Tunuí (Almeida *et al*. 2011 e 2013; Veras 2012). As microtexturas de temperatura baixa e média mostram que essas rochas foram submetidas à um evento deformacional heterogêneo, provavelmente durante a Orogenia Greenville (Evento K'Mudku).

Por apresentar similaridade petrográfica, litogeoquímica e geocronológica com os gnaisses e meta-granitos do Complexo Cauaburi, em especial com a Litofácies Santa Isabel, os meta-granitos aflorantes no Domínio Içana foram aqui englobados neste complexo sob a denominação de Litofácies Santa Isabel.

6. Referências

ALMEIDA M.E., Macambira M.J.B., Santos J.O.S., Nascimento R.S.C., Paquette J.L., Vasconcelos P. & Luzardo R. 2011. **A new geodynamic model for the northwestern Amazon Craton (Amazonas, Brazil) based on field geology, geochemistry and geochronology data**. In: Congresso Latino-Americano de Geologia, 14, Medellin, Colômbia, Anais.

ALMEIDA M.E., Macambira M.J.B., Santos J.O.S., Nascimento R.S.C. & Paquete J.L. 2013. **Evolução crustal do noroeste do cráton Amazônico (Amazonas, Brasil) baseada em dados de campo, geoquímicos e geocronológicos**. In: SBG-Núcleo Norte, Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém, 13, Anais de Resumo Expandidos, p.201-204.

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.

CPRM. 2006. **Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas – Sistema de Informações Geográficas**. Programa Geologia do Brasil. Escala 1:1.000.000. Manaus, MME. Text and CD-ROM. (in Portuguese).

KRUHL J.H. 1996. **Prism- and basal-plane parallel subgrain boundaries in quartz; a microstructural geothermobarometer**. Journal Metamorphic Geology 14:581–589.

PASSCHIER C.W. & Trouw R.A.J. 2005. **Microtectonics**. Berlin: Springer, 366 p.

THOMPSON R.N. 1982. **British Tertiary volcanic province**. Scott. J. Geol., 18: 49-107.

VERAS R.S. 2012. **Petrologia de granitóides dos arredores da Missão Tunuí, NW do Amazonas, Província Rio Negro, Cráton Amazônico**. Dissertação de Mestrado, 110f.; il. color. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Amazonas.

VIDAL J.L., Kubin L, Debat P. & Soula J.L. 1980. **Deformation and dynamic recrystallisation of K-feldspar augen in orthogneiss from Montagne Noir, Occitania**. Lithos 13:247–257

YUND R.A. & Tullis J. 1991. **Compositional changes of minerals associated with dynamic recrystallization**. Contribuition to Mineral Petrology, 108, 346-355.

7. Agradecimentos

Esta pesquisa contou com apoio financeiro do CNPq, Processo Nº 5754490/2008-0
Os autores agradecem ao Exército Brasileiro/5°BIS (Batalhão de Infantaria de Selva) e CPRM/Manaus.

A crosta laterítica ferro-titanífera da Vila Nova Colina

Rodrigo Tokuta CASTRO[1*], Adriana Maria Coimbra HORBE[1,2], Carolina Michelin de ALMEIDA[1]

1. Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-graduação em Geociências, *Campus* Universitário Setor Norte, Bloco 7 – ICE, 69077-000, Manaus, Amazonas, Brasil; 2. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, *Campus* Universitário Darcy Ribeiro, Brasília, 70910-900, Brasília, Brasil.

Resumo

Na região da Vila Nova Colina, localizada ao sul do estado de Roraima, ocorre um quartzo-hornblenda gabro a partir do qual se desenvolveu uma crosta laterítica ferro-titanífera. O objetivo deste trabalho foi estudar as características minerais e geoquímicas da rocha e da crosta a fim de entender a evolução da lateritização e fornecer informações sobre o potencial econômico da crosta laterítica. A crosta é maciça, ferro-titanífera com teores elevados de magnetita, hematita, maghemita, goethita, caulinita, anatásio, gibbsita e ilmenita e de Fe_2O_3, TiO_2, V e Cu. O posicionamento topográfico em torno da cota 220 m e sua composição mineral e geoquímica sugerem que ela é relicto da fase erosiva associada a subsidência da bacia do Tacutu no Mioceno.

Palavras-chaves: Amazônia, ilmenita, anatásio, magnetita, quartzo-hornblendagabro

1. Introdução

Na Vila de Nova Colina (Figura 1A), sul de Rorainópolis, Roraima, há uma pequena colina com cerca de 220 m de altitude e um quilômetro de diâmetro onde ocorre um quartzo-hornblenda gabro (QHG) a partir do qual se desenvolveu crosta ferro-titanífera. O objetivo deste trabalho foi estudar as características minerais e geoquímicas da rocha e da crosta a fim de entender a evolução da lateritização e fornecer informações sobre o potencial econômico da crosta laterítica.

2. Material e Métodos

As amostras coletadas foram descritas com auxílio de lupa, microscópio petrográfico, DRX, MEV nos Laboratórios de Microscopia e Técnicas Mineralógicas da Universidade Federal do Amazonas e microssonda eletrônica no Laboratório de Microssonda Eletrônica da Universidade de Brasília. Foram analisados óxidos maiores, menores, e elementos traços na Acmelabs Ltd., Vancouver, Canadá.

3. Resultados

O QHG, identificado na região é provavelmente membro da fácies Jaburuzinho do granito Caroebe que faz parte da Suíte Intrusiva Água Branca do Cráton das Guianas. É

constituído por 50% de hornblenda, 22% de labradorita, 15% de quartzo, 5% de clorita, 4% de ilmenita, 2% de magnetita, além de titanomagnetita, geikilita, pirofanita, titanita, alanita, pirita, calcopirita, espinélio e calcita como acessórios (2%). A titanomagnetita é bem cristalizada, com contatos retos entre si e com magnetita e ilmenita (Figura 1B).

A crosta maciça ferro-titanífera formada a partir do QHG, é marrom avermelhada a cinza escura, geralmente com brilho metálico e magnética (Figura 1C). É composta por magnetita, hematita, maghemita, goethita, caulinita, anatásio, gibbsita e ilmenita (Figuras 1D e 1E). Os cristais bem formados com até 5 mm de magnetita e titanomagnetita herdados da rocha mãe, representam até 95 % da composição da crosta (Figura 1D). Há ainda cristais límpidos de ilmenita, também herdados, seccionados por anatásio, além de geikelita e pirofanita (Figura 1C). A maghemita é cinza escura na seção polida e tem contato irregular com os cristais de magnetita e ilmenita (1D) e é resultante do intemperismo da magnetita. Ocorre ainda manchas de caulinita (Figura 1C e 1E) provenientes do intemperismo da labradorita e poros com caulinita, gibbsita, goethita e quartzo (Figura 1F).

A paragênese magnetita + maghemita + ilmenita + hematita + goethita + caulinita + gibbsita + anatásio na crosta maciça, contatos irregulares entre maghemita, magnetita e ilmenita, em relação ao contato reto observado no QHG e a ocorrência de gibbsita (CM-05, Figura 1F), identificam a crosta laterítica formada a partir do QHG. A oxidação do Fe2+ da ilmenita formou pseudorutilo (fase intermediária), que gerou anatásio e hematita e esta por hidratação formou goethita (Schroeder *et al*. 2005), enquanto a magnetita formou maghemita. A caulinização da labradorita e a posterior dessilicificação formou gibbsita e a lixiviação dos álcalis. Esses processos aumentaram para 95% a quantidade de magnetita e titanomagnetita em relação aos 8% de magnetita+ilmenita no QHG.

Sílica, Al_2O_3, CaO e MgO são mais elevados no QHG e Fe_2O_3 e TiO_2 na crosta maciça (Tabela 1). No QHG Sr, V, Ba e Zr são mais concentrados e na crosta são V, Zr e Cu. Na crosta maciça os ETRL estão empobrecidos em relação ao QHG. A crosta tem maior concentração e anomalia positiva de Ce e há leve anomalia positiva em Euno QHG.

Tabela 1:Análises químicas do QHG e da crosta maciça da Vila Nova Colina, elementos maiores em percentagem e traços em ppm.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	PF	Ba	Cu	Sr	V	Zr	Ce
CM-01	17,99	18,91	46,29	<0,01	0,02	1,74	13,60	49,0	246	22,3	989	326	72,80
CM-02	12,22	9,90	66,95	0,01	<0,01	3,60	6,60	74,0	130	45,3	950	175	61,80
CM-03	13,71	14,54	56,15	<0,01	0,03	3,51	10,50	64,0	176	42,8	1597	206	109,5
CM-04	3,51	4,11	76,91	<0,01	0,03	5,09	8,30	4,0	124	1,1	2401	59,2	3,20
CM-05	5,93	10,54	65,50	<0,01	0,47	10,08	5,40	40,0	66,5	11,2	2542	62,7	25,90
CM-06	11,38	9,94	66,98	<0,01	<0,01	2,54	8,30	43,0	72,7	19,0	627	94,6	22,30
CM-07	13,11	10,95	62,55	<0,01	<0,01	3,53	8,80	25,0	95,9	4,1	860	130	12,40

CM-08	9,19	7,67	71,21	<0,01	<0,01	3,57	6,50	53,0	365	3,6	1246	174	512,6
CM-09	9,70	8,21	66,79	<0,01	<0,01	3,55	10,20	38,0	306	5,1	1320	114	27,00
QHG	46,80	13,93	15,50	9,96	5,80	2,24	1,40	263	89,1	530	338	215	76,00

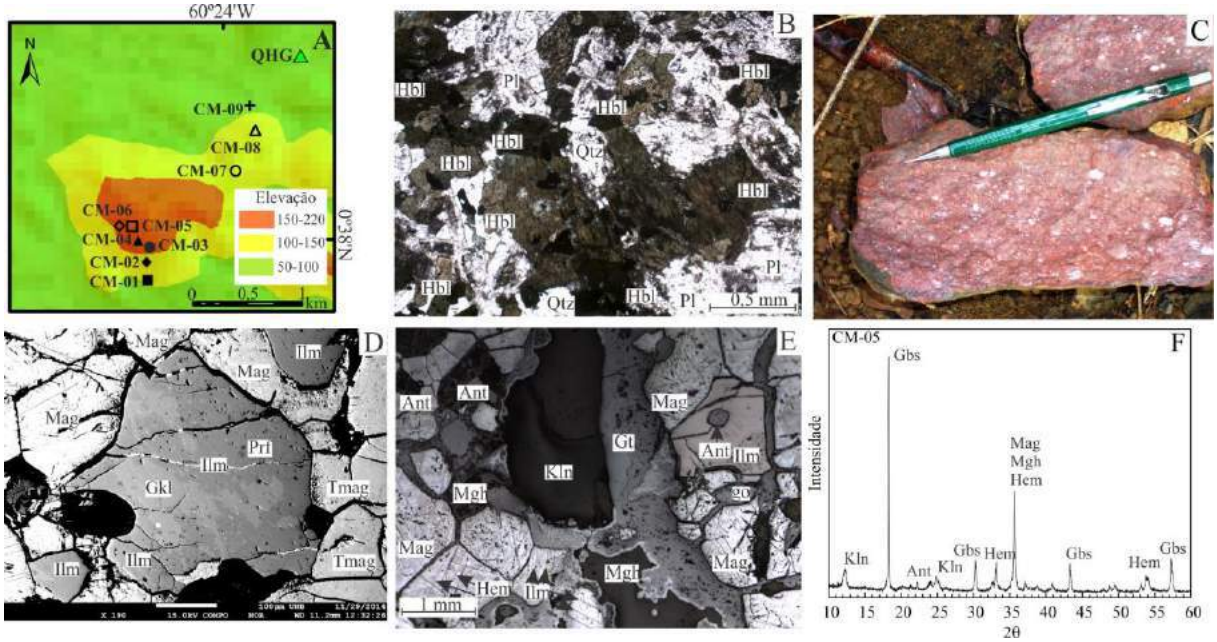


Figura 1: A) Mapa de localização da região de Nova Colina. B) Aspectos microscópicos do QHG. C) Crosta maciça com brilho metálico e manchas brancas de caulinita. D) Ilmenita em solução sólida com pirofanita (cinza mais escuro) e geikilita (cinza mais claro), titanomagnetitas em contato com ilmenita e magnetita. D) Cristais de magnetita envolvidos por exsolução de maghemita, cristais límpidos de ilmenita e matriz argilosa cinza e preta constituída de goethita e caulinita. F) DRX da crosta maciça. Ant = anatásio, Chl= clorita, Gkl = geikilita, Gt = goethita, Hbl = hornblenda, Hem = hematita, Ilm = ilmenita, Kln = caulinita, Mag = magnetita, Mgh = maghemita, Pl = plagioclásio, Prf = pirofanita, Qtz = quartzo e Tmag = titanomagnetita.

4. Discussão e Conclusão

A lateritização que desenvolveu a crosta maciça sobre o QHG promoveu a concentração de titanomagnetita e ilmenita e a formação de caulinita, gibbsita e maghemita. Esse processo foi de intensidade moderada apesar da região estar exposta à lateritização e a erosão há pelo menos 100 Ma (Tardy & Roquin 1998), pois gerou pouco anatásio se comparado ao das crostas de Maicuru e Maraconaí (Oliveira *et al.* 1988; Angélica & Costa 1991 e 1993). Esse fato além da ausência de crosta bauxítica, é consequência da erosão promovida pela subsidência no Mioceno da bacia do Tacutu (Milani & Thomaz Filho 2000), localizada mais a norte que deve ter truncado o perfil formado no Oligoceno (época de formação das crostas lateríticas mais antigas – Kotschoubey *et al.* 2005) e promoveu a formação dos inselbergs na região. Nessa condição houve preservação da parte inferior do perfil, provavelmente o saprólito e o horizonte mosqueado. Isso facilitou a formação da crosta laterítica pós erosão e a transformação de caulinita em gibbsita no

Neógeno/Quaternário. Portanto, o perfil estudado marca a fase de latertitização mais recente na Amazônia

O teor de TiO_2 de até 10% na crosta maciça, é em média seis vezes mais elevado que na crosta vermiforme e 16 vezes mais elevado que a crosta continental superior, mas é inferior ao das crostas de Maicuru e Maraconaí. Isto indica que o potencial mineral para TiO_2 é pequeno já que a extensão da crosta maciça é de aproximadamente 1 km.

5. Referências Bibliográficas

Angélica, R.S.; Costa, M.L. 1991. Associações geoquímicas nos lateritos superficiais do Complexo de Maicuru, Estado do Pará. Geochimica Brasiliensis, 5: 101-115.

Angélica, R.S.; Costa, M.L. 1993. Geochemistry Of Rare-Earth Elements In Surface Lateritic Rocks And Soils From The Maicuru Complex, Para, Brasil. Journal of Geochemical Exploration, 47: 165-182.

Kotschoubey, B.; Truckenbrodt, W.; Calaf, J.M.C. 2005. Evolução geológica da porção meridional da província bauxitífera de Paragominas durante o Neógeno/Pleistoceno (nordeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará e extremo oeste de Maranhão. Revista Brasileira de Geociências 35: 263-272.

Milani, E.J.; Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary Basins of South America. In: Cordani U.G.; Milani E.J.; Thomaz Filho A.; Campos D.A. Tectonic evolution of South America, Edição Especial do 31st International Geological Congress, 389-449.

Oliveira, C.M.; Fonseca, L.R.; Oliveira, N.P. 1988. A laterita titanífera de Maraconaí (PA). Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Geologia: Belém, Pará. 1: 271-285.

Schroeder, P.A.; Golvan, J.J.L., Roden, M.F. 2005. Weathering from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont. American Mineralogist, 87: 1616-1625.

Tardy, Y.; Roquin, C. 1998. Dérive des continents, paleoclimat et altérations tropicales. BRGM. 473p.

A crosta laterítica ferro-titanífera da Vila Nova Colina

Rodrigo Tokuta CASTRO[1*], Adriana Maria Coimbra HORBE[1,2], Carolina Michelin de ALMEIDA[1]

1. Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-graduação em Geociências, *Campus* Universitário Setor Norte, Bloco 7 – ICE, 69077-000, Manaus, Amazonas, Brasil; 2. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, *Campus* Universitário Darcy Ribeiro, Brasília, 70910-900, Brasília, Brasil.

Resumo

Na região da Vila Nova Colina, localizada ao sul do estado de Roraima, ocorre um quartzo-hornblenda gabro a partir do qual se desenvolveu uma crosta laterítica ferro-titanífera. O objetivo deste trabalho foi estudar as características minerais e geoquímicas da rocha e da crosta a fim de entender a evolução da lateritização e fornecer informações sobre o potencial econômico da crosta laterítica. A crosta é maciça, ferro-titanífera com teores elevados de magnetita, hematita, maghemita, goethita, caulinita, anatásio, gibbsita e ilmenita e de Fe_2O_3, TiO_2, V e Cu. O posicionamento topográfico em torno da cota 220 m e sua composição mineral e geoquímica sugerem que ela é relicto da fase erosiva associada a subsidência da bacia do Tacutu no Mioceno.

Palavras-chaves: Amazônia, ilmenita, anatásio, magnetita, quartzo-hornblendagabro

1. Introdução

Na Vila de Nova Colina (Figura 1A), sul de Rorainópolis, Roraima, há uma pequena colina com cerca de 220 m de altitude e um quilômetro de diâmetro onde ocorre um quartzo-hornblenda gabro (QHG) a partir do qual se desenvolveu crosta ferro-titanífera. O objetivo deste trabalho foi estudar as características minerais e geoquímicas da rocha e da crosta a fim de entender a evolução da lateritização e fornecer informações sobre o potencial econômico da crosta laterítica.

2. Material e Métodos

As amostras coletadas foram descritas com auxílio de lupa, microscópio petrográfico, DRX, MEV nos Laboratórios de Microscopia e Técnicas Mineralógicas da Universidade Federal do Amazonas e microssonda eletrônica no Laboratório de Microssonda Eletrônica da Universidade de Brasília. Foram analisados óxidos maiores, menores, e elementos traços na Acmelabs Ltd., Vancouver, Canadá.

3. Resultados

O QHG, identificado na região é provavelmente membro da fácies Jaburuzinho do granito Caroebe que faz parte da Suíte Intrusiva Água Branca do Cráton das Guianas. É

constituído por 50% de hornblenda, 22% de labradorita, 15% de quartzo, 5% de clorita, 4% de ilmenita, 2% de magnetita, além de titanomagnetita, geikilita, pirofanita, titanita, alanita, pirita, calcopirita, espinélio e calcita como acessórios (2%). A titanomagnetita é bem cristalizada, com contatos retos entre si e com magnetita e ilmenita (Figura 1B).

A crosta maciça ferro-titanífera formada a partir do QHG, é marrom avermelhada a cinza escura, geralmente com brilho metálico e magnética (Figura 1C). É composta por magnetita, hematita, maghemita, goethita, caulinita, anatásio, gibbsita e ilmenita (Figuras 1D e 1E). Os cristais bem formados com até 5 mm de magnetita e titanomagnetita herdados da rocha mãe, representam até 95 % da composição da crosta (Figura 1D). Há ainda cristais límpidos de ilmenita, também herdados, seccionados por anatásio, além de geikelita e pirofanita (Figura 1C). A maghemita é cinza escura na seção polida e tem contato irregular com os cristais de magnetita e ilmenita (1D) e é resultante do intemperismo da magnetita. Ocorre ainda manchas de caulinita (Figura 1C e 1E) provenientes do intemperismo da labradorita e poros com caulinita, gibbsita, goethita e quartzo (Figura 1F).

A paragênese magnetita + maghemita + ilmenita + hematita + goethita + caulinita + gibbsita + anatásio na crosta maciça, contatos irregulares entre maghemita, magnetita e ilmenita, em relação ao contato reto observado no QHG e a ocorrência de gibbsita (CM-05, Figura 1F), identificam a crosta laterítica formada a partir do QHG. A oxidação do Fe2+ da ilmenita formou pseudorutilo (fase intermediária), que gerou anatásio e hematita e esta por hidratação formou goethita (Schroeder *et al*. 2005), enquanto a magnetita formou maghemita. A caulinização da labradorita e a posterior dessilicificação formou gibbsita e a lixiviação dos álcalis. Esses processos aumentaram para 95% a quantidade de magnetita e titanomagnetita em relação aos 8% de magnetita+ilmenita no QHG.

Sílica, Al_2O_3, CaO e MgO são mais elevados no QHG e Fe_2O_3 e TiO_2 na crosta maciça (Tabela 1). No QHG Sr, V, Ba e Zr são mais concentrados e na crosta são V, Zr e Cu. Na crosta maciça os ETRL estão empobrecidos em relação ao QHG. A crosta tem maior concentração e anomalia positiva de Ce e há leve anomalia positiva em Euno QHG.

Tabela 1:Análises químicas do QHG e da crosta maciça da Vila Nova Colina, elementos maiores em percentagem e traços em ppm.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	PF	Ba	Cu	Sr	V	Zr	Ce
CM-01	17,99	18,91	46,29	<0,01	0,02	1,74	13,60	49,0	246	22,3	989	326	72,80
CM-02	12,22	9,90	66,95	0,01	<0,01	3,60	6,60	74,0	130	45,3	950	175	61,80
CM-03	13,71	14,54	56,15	<0,01	0,03	3,51	10,50	64,0	176	42,8	1597	206	109,5
CM-04	3,51	4,11	76,91	<0,01	0,03	5,09	8,30	4,0	124	1,1	2401	59,2	3,20
CM-05	5,93	10,54	65,50	<0,01	0,47	10,08	5,40	40,0	66,5	11,2	2542	62,7	25,90
CM-06	11,38	9,94	66,98	<0,01	<0,01	2,54	8,30	43,0	72,7	19,0	627	94,6	22,30
CM-07	13,11	10,95	62,55	<0,01	<0,01	3,53	8,80	25,0	95,9	4,1	860	130	12,40

CM-08	9,19	7,67	71,21	<0,01	<0,01	3,57	6,50	53,0	365	3,6	1246	174	512,6
CM-09	9,70	8,21	66,79	<0,01	<0,01	3,55	10,20	38,0	306	5,1	1320	114	27,00
QHG	46,80	13,93	15,50	9,96	5,80	2,24	1,40	263	89,1	530	338	215	76,00

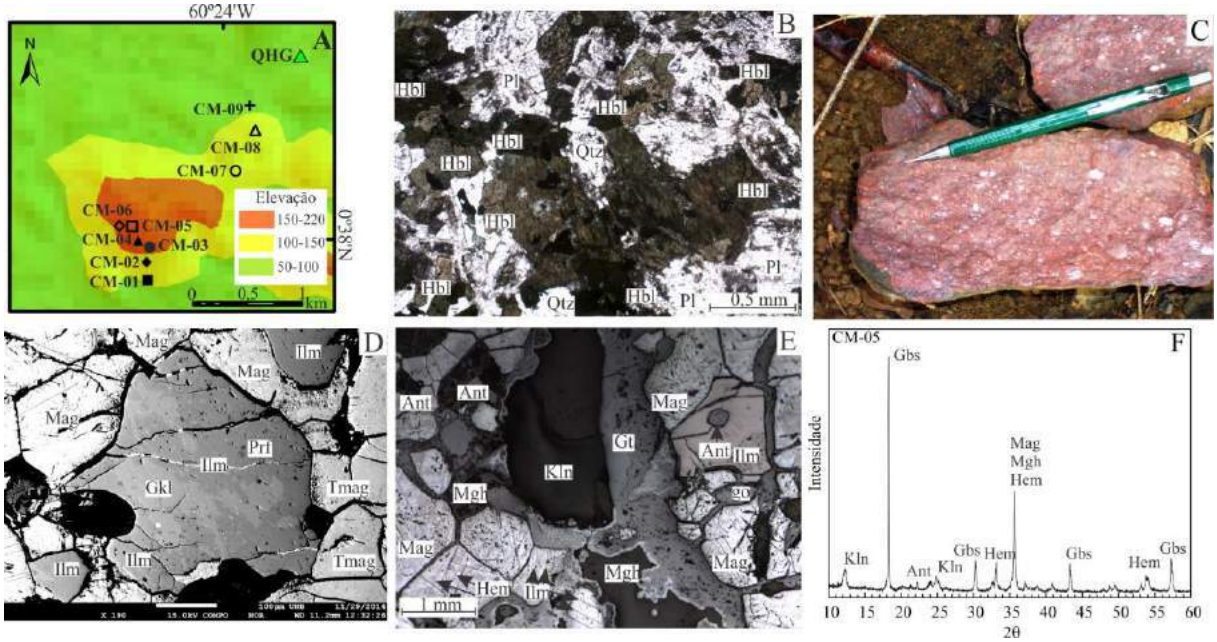


Figura 1: A) Mapa de localização da região de Nova Colina. B) Aspectos microscópicos do QHG. C) Crosta maciça com brilho metálico e manchas brancas de caulinita. D) Ilmenita em solução sólida com pirofanita (cinza mais escuro) e geikilita (cinza mais claro), titanomagnetitas em contato com ilmenita e magnetita. D) Cristais de magnetita envolvidos por exsolução de maghemita, cristais límpidos de ilmenita e matriz argilosa cinza e preta constituída de goethita e caulinita. F) DRX da crosta maciça. Ant = anatásio, Chl= clorita, Gkl = geikilita, Gt = goethita, Hbl = hornblenda, Hem = hematita, Ilm = ilmenita, Kln = caulinita, Mag = magnetita, Mgh = maghemita, Pl = plagioclásio, Prf = pirofanita, Qtz = quartzo e Tmag = titanomagnetita.

4. Discussão e Conclusão

A lateritização que desenvolveu a crosta maciça sobre o QHG promoveu a concentração de titanomagnetita e ilmenita e a formação de caulinita, gibbsita e maghemita. Esse processo foi de intensidade moderada apesar da região estar exposta à lateritização e a erosão há pelo menos 100 Ma (Tardy & Roquin 1998), pois gerou pouco anatásio se comparado ao das crostas de Maicuru e Maraconaí (Oliveira *et al.* 1988; Angélica & Costa 1991 e 1993). Esse fato além da ausência de crosta bauxítica, é consequência da erosão promovida pela subsidência no Mioceno da bacia do Tacutu (Milani & Thomaz Filho 2000), localizada mais a norte que deve ter truncado o perfil formado no Oligoceno (época de formação das crostas lateríticas mais antigas – Kotschoubey *et al.* 2005) e promoveu a formação dos inselbergs na região. Nessa condição houve preservação da parte inferior do perfil, provavelmente o saprólito e o horizonte mosqueado. Isso facilitou a formação da crosta laterítica pós erosão e a transformação de caulinita em gibbsita no

Neógeno/Quaternário. Portanto, o perfil estudado marca a fase de latertitização mais recente na Amazônia

O teor de TiO_2 de até 10% na crosta maciça, é em média seis vezes mais elevado que na crosta vermiforme e 16 vezes mais elevado que a crosta continental superior, mas é inferior ao das crostas de Maicuru e Maraconaí. Isto indica que o potencial mineral para TiO_2 é pequeno já que a extensão da crosta maciça é de aproximadamente 1 km.

5. Referências Bibliográficas

Angélica, R.S.; Costa, M.L. 1991. Associações geoquímicas nos lateritos superficiais do Complexo de Maicuru, Estado do Pará. Geochimica Brasiliensis, 5: 101-115.

Angélica, R.S.; Costa, M.L. 1993. Geochemistry Of Rare-Earth Elements In Surface Lateritic Rocks And Soils From The Maicuru Complex, Para, Brasil. Journal of Geochemical Exploration, 47: 165-182.

Kotschoubey, B.; Truckenbrodt, W.; Calaf, J.M.C. 2005. Evolução geológica da porção meridional da província bauxitífera de Paragominas durante o Neógeno/Pleistoceno (nordeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará e extremo oeste de Maranhão. Revista Brasileira de Geociências 35: 263-272.

Milani, E.J.; Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary Basins of South America. In: Cordani U.G.; Milani E.J.; Thomaz Filho A.; Campos D.A. Tectonic evolution of South America, Edição Especial do 31st International Geological Congress, 389-449.

Oliveira, C.M.; Fonseca, L.R.; Oliveira, N.P. 1988. A laterita titanífera de Maraconaí (PA). Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Geologia: Belém, Pará. 1: 271-285.

Schroeder, P.A.; Golvan, J.J.L., Roden, M.F. 2005. Weathering from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont. American Mineralogist, 87: 1616-1625.

Tardy, Y.; Roquin, C. 1998. Dérive des continents, paleoclimat et altérations tropicales. BRGM. 473p.

MAPEAMENTO LITOGEOQUÍMICO DE UM FURO DE SONDA UTILIZANDO RESULTADOS DE APARELHOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTEIS

Carlos Augusto de MEDEIROS FILHO[1], Rogério CARON[1]

1VALE/DIPM carlos.augusto.medeiros@vale.com, rogerio.caron@vale.com

Abstract

Calcium, iron and nickel assay results by portable X-ray fluorescence, were studied for its application on lithological description and logging of boreholes. The analytical results distribution of each variable was examined with definition of the geochemical classes. Subsequently, it was developed a combined analysis of the three variables and defined the following lithogeochemical units: 0.00 to 6.40 m – upper weathering unit, with relatively high Fe grades and low Ca; 6.40 to 22.45 m – lower weathering unit with low Ca and Fe grades; 22.45 to 38.10 m – unit with relatively low grades of Ca, Fe and Ni; 38.10 to 42.00 m – bit thick interval with Fe and Ni peaks and slight increase in Ca. 42.00 to 56.00 m – Ca and Fe average grades. 56.00 to 104.35 m – range with high Fe content, medium to high Ca and anomalous portions of Ni. The results can be further refined with the study of other variables and must be integrated and adjusted to the geological description.
Keywords: portable X-ray fluorescence, lithogeochemistry.

1. Introdução

Resultados de leituras de aparelhos portáteis de fluorescência de raios X (FRXP) são aplicados na descrição litológica e no logging de furos de sondagem (Gayley et al., 2014; Ross et al., 2014; Vaillant et al. 2014). Desde 2009, a equipe geoquímica da VALE utiliza leituras de FRXP na prospecção geoquímica em diversos meios amostrais (sedimentos de corrente, solo, concreções, rochas de superfície e testemunhos de sondagem). Contribuições nas descrições de unidades litogeoquímicas também são realizadas, apesar das limitações do método (pequena quantidade de variáveis, elevados limites de detecção, falta de controle analítico para algumas variáveis, etc.). Nesse exemplo foram obtidos os resultados em testemunhos do furo DH01 do alvo 118S e selecionadas as variáveis cálcio, ferro e níquel. Foram propostas, no final, classes litogeoquímicas que poderiam ser aperfeiçoadas com estudo de outras variáveis como Cu, Zn, Mn, Cr, K, U, Ti e outros.

2. Tratamento dos dados e discussões

A distribuição dos resultados de Ca no furo DH01 permite separar três populações (figura 1):

a) Teores superiores a 1.9% Ca; b) Teores entre 0.2 a 1.5% Ca; c) Teores abaixo de 0.2% Ca.

Essas três classes separam três grandes intervalos do furo (figura 4):

0.00 a 38.10 m – Ca < 0.2%. Abrange, até 22.45 m, o perfil de intemperismo onde, naturalmente, o Ca é lixiviado. O restante do intervalo (22.45 a 38.10 m) corresponde à

rocha classificada (na descrição) como Tonalito Xisto (TON-XIS) com hidrotermalismo silicoso e subordinadamente magnetita e albita.

38.10 a 74.45 m – Ca entre 0.2 a 1.5%. Abrange TON-XIS e rocha vulcânica básica (RVB), com porções de hidrotermalismo a ± magnetita, ± quartzo, ± biotita e ± clorita.

74.45 a 104.35 m – Teores superiores a 1.9% Ca. Abrange dominantemente o tipo RVB, com hidrotermalismo a Clorita-Quartzo e Clorita-Magnetita.

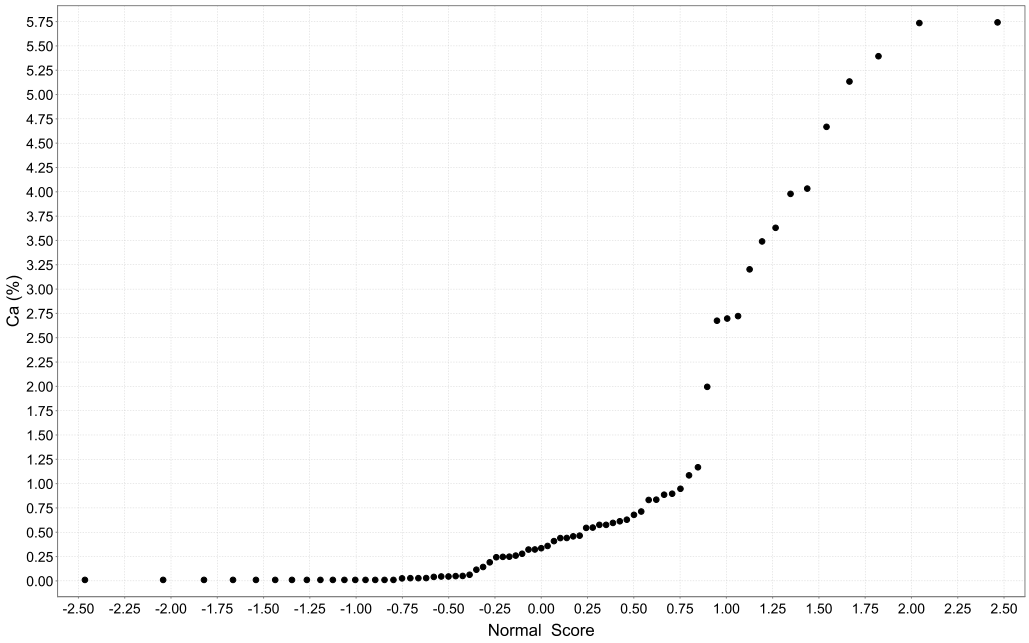


Figura 1. Distribuição dos teores de Cálcio no furo DH01.

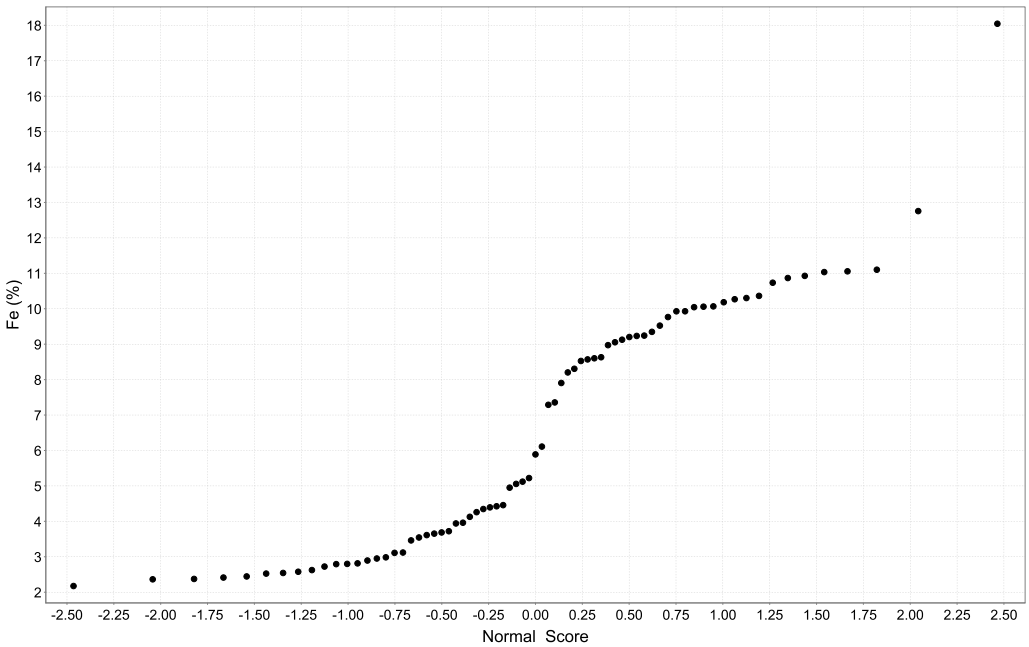


Figura 2. Distribuição dos teores de Ferro no furo DH01.

A distribuição dos resultados de Fe no furo DH01 permite separar quatro populações (figura 2):

a) Dois casos com teores acima de 12.5% Fe; b) Teores entre 7 e 12% Fe; c) Teores entre 3.4 e 6.5% Fe; d) Teores abaixo de 3.2% Fe.

A separação das populações de Fe, no logging (figura 3), não fica tão clara como no caso do Ca. Entretanto, de uma maneira geral, podem-se individualizar os seguintes intervalos:

0.00 a 6.40 m – Domínio de teores entre 3.4 e 6.5% Fe. Corresponde a parte superior do perfil de intemperismo, onde normalmente existe um relativo enriquecimento de Fe.

6.40 a 36.90 m – Domínio de teores abaixo de 3.2% Fe. Corresponde a parte basal do perfil de intemperismo e, no restante, TON-XIS com hidrotermalismo silicoso e subordinadamente magnetita e albita, coincidente com a unidade de baixo teor de cálcio.

36.90 a 56.00 m – Domínio de teores entre 3.4 e 6.5% Fe. Corresponde a TON-XIS com hidrotermalismo silicoso, clorita, (magnetita) e (biotita).

56.00 a 104.35 m – Domínio de teores entre 7 e 12% Fe. Domínio de RVB com hidrotermalismo a Clorita-Magnetita e Clorita-Quartzo.

Com algumas diferenças, o logging de Fe se ajusta relativamente bem com o de cálcio. As descrições da geologia e outros parâmetros definirão os ajustes necessários.

Os valores de níquel obtidos nesse exercício são baixos, formando uma população variável entre 90 e 190 ppm, dada pelas amostras com valores superiores aos limite de detecção inferior. Essa população de teores mais altos de Ni concentra-se, principalmente, no intervalo de 70 a 104.35, coincidindo, em parte, com as porções também relativamente ricas de Ca e Fe. Outros picos são observados em intervalos menores também ricos em Fe (hidrotermalismo a magnetita).

A figura 3 apresenta os logs geoquímicos de Ca, Fe e Ni para o furo DH01. Com as discussões anteriores, é possível propor os seguintes intervalos litogeoquímicos que devem ser discutidos e ajustados pela descrição litológica dos testemunhos.

0.00 a 6.40 m – Unidade superior de intemperismo, definida por teores relativamente altos de Fe e baixos de Ca.

6.40 a 22.45 m – Unidade inferior de intemperismo. Contato definido pela descrição geológica dos testemunhos. Baixos teores de Ca e Fe.

22.45 a 38.10 m – Unidade com teores relativamente baixos de Ca, Fe e Ni. Corresponde, na descrição, a tonalito xisto com hidrotermalismo silicoso.

38.10 a 42.00 m – Intervalo pouco espesso com pico de Fe e Ni e discreto aumento em Ca. Descrito como tonalito xisto, com subordinado hidrotermalismo férrico.

42.00 a 56.00 m – Teores médios de Ca e Fe. Corresponde a tonalito xisto com hidrotermalismo, principalmente, a quartzo e biotita.

56.00 a 104.35 m – Intervalo com teores altos de Fe, médios a altos de Ca e com porções anômalas de Ni. Corresponde, principalmente, a RVB com hidrotermalismo ± magnetita, ± clorita e ± quartzo.

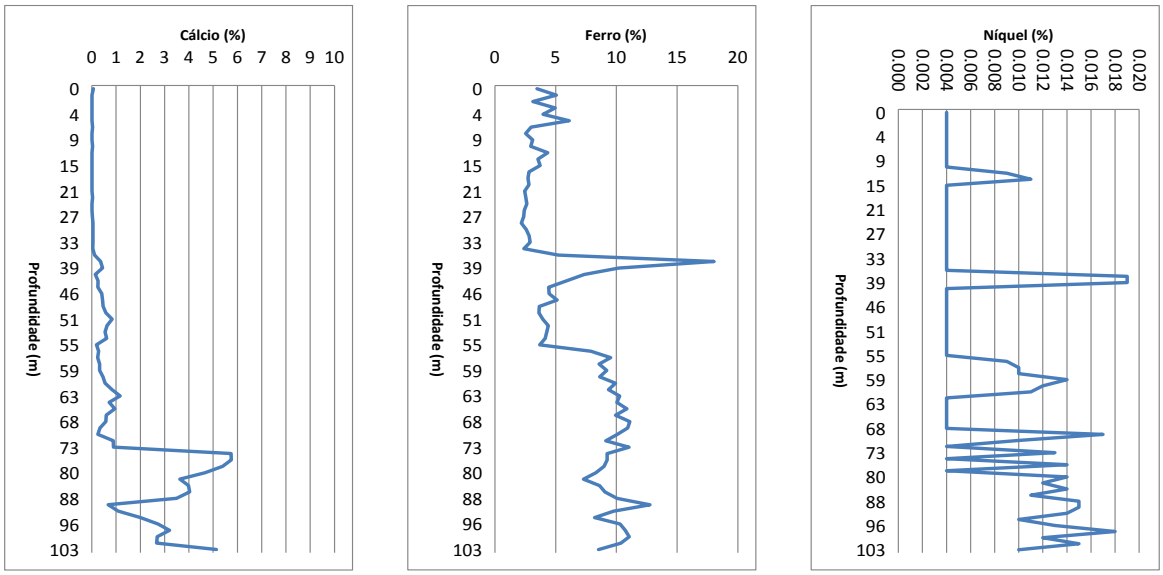


Figura 3. Logs de Ca, Fe e Ni para o furo DH01.

Referências Bibliográficas

Gazley, M.F.; Tutt, C.M.; Fisher, L.A.; Latham, A.R.; Duclaux, G. Taylor, M.D.; Beer, S.J. 2014. Objective geological logging using portable XRF geochemical multi-element data at Plutonic Gold Mine, Marymia Inlier, Western Australia. Journal of Geochemical Exploration 143 (2014) 74–83.

Ross, P.S.; Bourke, A.; Fresia, B. 2014. Improving lithological discrimination in exploration drill-cores using portable X-ray fluorescence measurements: (2) applications to the Zn-Cu Matagami mining camp, Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis,* Vol. **14**, 2014, pp. 187–196.

Vaillant, M.L.; Barnes, S.J.; Fisher, L.; Fiorentine, M.L.; Caruso, S. 2014. Use and calibration of portable X-Ray fluorescence analysers: application to lithogeochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis,* Vol. **14**, 2014, pp. 199–209

NOVAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DO GEOTERMÔMETRO CALCITA-DOLOMITA AOS MÁRMORES DO ESCUDO SUL-RIOGRANDENSE – DADOS DA FORMAÇÃO PASSO FEIO

Rossana V. GOULART[1], Marcus. V.D. REMUS[2], Márcia Elisa Boscato GOMES[3]
1 – Programa de Pós-Graduação em Geociências – IG/UFRGS – rossana.goulart@gmail.com, 2 – Departamento de Mineralogia e Petrologia – IG/UFRGS – marcus.remus@ufrgs.br, 3 – Departamento de Mineralogia e Petrologia – IG/UFRGS – marcia.boscato@ufrgs.br

Resumo: A coexistência de calcita e dolomita nas rochas metamórficas possibilita a aplicação de um método geotermométrico fundamentado no intervalo de imiscibilidade entre esses minerais no sistema $CaCO_3$ - $CaMg(CO_3)_2$. Este geotermômetro é especialmente útil para definir as condições de metamorfismo de mármores dolomíticos puros e impuros onde os silicatos são ausentes ou escassos. Dessa forma, o conteúdo de $MgCO_3$ da calcita coexistente com a dolomita é utilizado para estimar as temperaturas de equilíbrio do metamorfismo. Nesse estudo aplicou-se o método aos mármores fácies anfibolito da Formação Passo Feio no Terreno São Gabriel, setor leste do Escudo Sul-Riograndense. Na amostra escolhida os teores de Mg mais frequentes correspondem a temperaturas que variam de 610ºC até temperaturas inferiores a 250ºC.

Palavras-chave: Mármore, Geotermometria, Temperaturas de Equilíbrio, Formação Passo Feio

Abstract: The coexistence of calcite and dolomite in metamorphic rocks allows the application of a geothermometric method where the range of immiscibility between both minerals in the system $CaCO_3$ - $CaMg\ (CO_3)_2$ is considered. This geothermometer is especially useful for defining the metamorphic conditions of pure and impure dolomitic marbles in which the silicates are absent or scarce. Thereby, the amount of $MgCO_3$ in calcite coexisting with dolomite is used to estimate metamorphic equilibrium temperatures. In this study the method was applied to the amphibolite facies marbles from Passo Feio Formation, in São Gabriel Terrain, east sector of Sul-Riograndense Shield. In the sample chosen, the most frequent Mg contents corresponds to temperatures ranging from 610ºC to temperatures below 250°C.

Keywords: Marble, Geothermometry, Equilibrium Temperatures, Passo Feio Formation

1. Introdução

A coexistência de calcita e dolomita nas rochas metamórficas carbonáticas permite a aplicação de um método geotermométrico baseado no intervalo de imiscibilidade entre esses minerais no sistema $CaCO_3$ - $CaMg(CO_3)_2$. Este geotermômetro é especialmente útil para definir as condições de temperatura durante o metamorfismo de mármores dolomíticos puros e impuros onde paragêneses diagnósticas com silicatos são ausentes. Dessa forma, o conteúdo de $MgCO_3$ na calcita coexistente com a dolomita é usado para estimar a temperatura de equilíbrio do metamorfismo. Todavia, a aplicação desse geotermômetro pode ser afetada por reações retrogressivas, as quais podem alterar a composição da calcita. O alto conteúdo de Mg originalmente existente na calcita em altas temperaturas pode ser modificado pela difusão, fato este que pode acabar por indicar temperaturas baixas para mármores de alto grau metamórfico. Apesar desse fator, o geotermômetro calcita-dolomita foi aplicado com sucesso aos mármores dos fácies anfibolito e granulito do setor

oeste do Escudo Sul-Riograndense (Goulart *et al.,* 2014 b). Além desse, estudos internacionais recentes em mármores de alto grau têm mostrado que o alto teor de Mg na calcita pode ser preservado pela inclusão de calcita na forsterita (Ferry *et al.,* 2011).

2. Contexto Geológico

A Formação Passo Feio está localizada no entorno do Granito Caçapava e trata-se de uma sequência vulcano-sedimentar neoproterozóica metamorfisada em graus variáveis desde o fácies xisto verde inferior até anfibolito, zona da estaurolita (Figura 1- A e B). Essa sequência é composta por xistos pelíticos, mármores, filitos, quartzitos, metaconglomerados, rochas calcissilicáticas e anfibolitos (Ribeiro *et al.,* 1966; Bitencourt, 1983). De forma subordinada, também ocorrem metabasaltos e xistos magnesianos (Remus *et al.,* 2000). Quanto ao metamorfismo e à geocronologia dessa formação, os primeiros dados foram publicados por Soliani (1986) e mostraram idades K/Ar entre 556 Ma, obtidas em muscovitas de quartzitos e atribuídas à idade de resfriamento do evento metamórfico, e 666 Ma, obtida em microdioritos e relativa à idade de cristalização magmática dessas rochas.

Posteriormente, Remus *et al.* (2000) apresentaram dados de U-Pb/SHRIMP em zircões detríticos, obtidos de albita-muscovita-clorita xistos, equilibrados no fácies xisto verde, a uma temperatura aproximada de 400 – 450 ºC, os quais revelaram idades Pb^{207}/Pb^{206} de 2053 ± 46 Ma. Essas idades foram atribuídas à cristalização metamórfica da rocha fonte equilibrada no fácies granulito, cuja área fonte sugerida é o Complexo Granulítico Santa Maria Chico. Nesse trabalho também foi apresentado um diagrama concórdia com idades Pb^{206}/U^{238} entre 908 e 774 Ma, obtidas de zircões concordantes, as quais são atribuídas ao apagamento parcial dos registros dos zircões detríticos durante o evento metamórfico de 700 Ma.

3. Materiais e Métodos

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em um equipamento Cameca SxFive, com tensão de 15keV e corrente de 5nA.

4. Resultados e Discussões

Na Fm. Passo Feio foram analisados 80 pontos em 40 grãos de calcita e os teores de Mg mais frequentemente encontrados indicam temperaturas entre 610ºC e <250ºC (Figura 2-B), com pico elevado em temperaturas inferiores a 250ºC, indicando que essa amostra guarda um forte registro do processo de retrometamorfismo. No entanto, as demais temperaturas verificadas entre 440ºC e 610ºC confirmam o registro de temperaturas características de fácies anfibolito, zona da tremolita. O conteúdo de Mg mais elevado indicou uma temperatura máxima de 730ºC em apenas um ponto (Figura 2-A).

A análise textural desses grãos foi realizada concomitantemente à escolha dos pontos a serem analisados em microssonda eletrônica, por meio de imagens eletrônicas de *backscattering*, a fim de evitar a análise de exsoluções de dolomita localizadas dentro dos grãos de calcita (Figura 2-C). Dessa forma, o conteúdo de Mg desses minerais indica temperaturas de metamorfismo confiáveis entre 610ºC e 250ºC e concordantes com dados obtidos em litotipos pelíticos da mesma formação constantes na literatura.

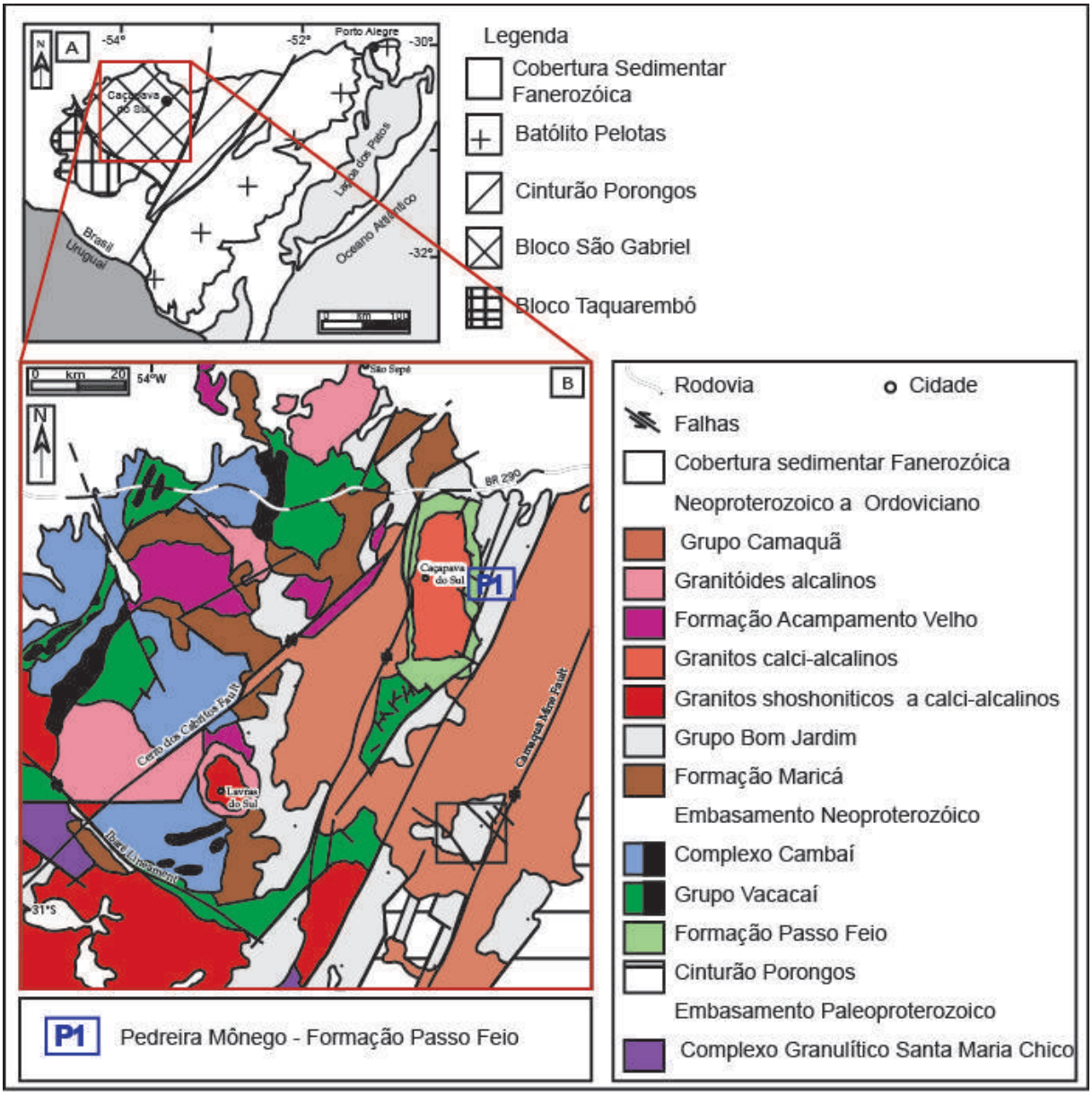


Figura 1: A – Mapa geotectônico esquemático mostrando o contexto regional do Escudo Sul-Riograndense (modificado de Remus *et al.,* 2000); B – Mapa geológico do Terreno São Gabriel na região de Caçapava do Sul. O ponto P1 corresponde à área de estudo.

5. Conclusões

Por meio da aplicação do geotermômetro associado ao intervalo de imiscilbilidade do par calcita-dolomita foi constatado que os mármores da Fm. Passo Feio preservam

temperaturas de metamorfismo orogênico entre 610ºC e <250ºC, as quais podem ser representativas do pico metamórfico a 610ºC, fácies anfibolito, zona da tremolita, bem como do processo de retrometamorfismo. Trabalhos em desenvolvimento associarão o geotermômetro aqui aplicado a métodos geotermométricos modernos utilizando pseudosseções.

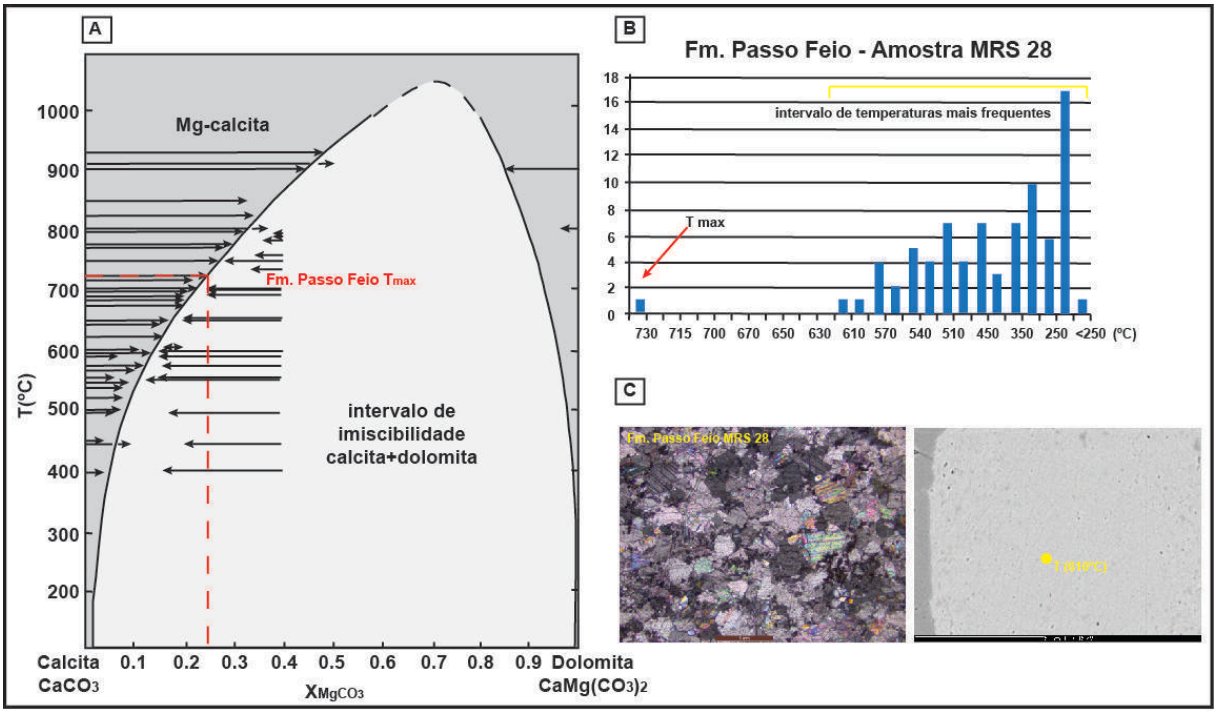


Figura 2: A – Diagrama solvus calcita-dolomita (modificado de Anovitz & Essene, 1987); B – Histograma de frequência de temperatura da amostra MRS 28 da Fm. Passo Feio; C – Fotomicrografia e imagem de *backscattering* utilizadas na análise textural da amostra da Fm. Passo Feio - o ponto amarelo marca o local analisado em microssonda eletrônica e a temperatura obtida através da aplicação do geotermômetro calcita-dolomita.

6. Referências Bibliográficas

Anovitz, L. M. & Essene, E. J. 1987. Compatibility of geobarometers in the system CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 (CFAST): implications for garnet mixing models. Journal of Geology, 95, 633-645.

Bitencourt, M.F. 1983. Geologia, petrologia, e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS. Porto Alegre. 175 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ferry, J.M., Ushikubo, T., Valley, J.W. 2011. Formation of forsterite by silicification of dolomite during contact metamorphism. Journal of Petrology, 52:1619–1640.

Goulart, R. V., Remus, M.V.D., Massonne, H-J, Dani, N. Application of the calcite-dolomite geothermometer to marbles from the Rio Grande do Sul Shield. In: 47º Congresso Brasileiro de Geologia, 2014, Salvador. 47CGB. 2014. v.1.

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Groves, D.I. & Fletcher, I.R. 2000. The link between hydrotermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brasiliano Cycle in Southern Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 13: 191-216.

Ribeiro, M., Bocchi, P.R., Figueiredo Filho, P.M. & Tessari, R.I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM-DNPM, 127: 1-232.

Soliani Jr. E. 1986. Os dados geocronológicos do Escudo-sul-rio-grandense e suas implicações de ordem geotectônica. São Paulo. 425 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.

Química mineral de olivina e serpentina em rochas ultramáficas serpentinizadas do Escudo Sul-Riograndense

Thamy Lara de SOUZA[1], Marcus Vinicius Dorneles REMUS[1], Norberto DANI[1]
[1]Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9.500, Caixa Postal 15001, CEP 91500-000, Porto Alegre, RS, BR (thamylarageo@gmail.com; marcus.remus@ufrgs.br; norberto.dani@ufrgs.br).

Resumo

Cristais de olivina e minerais do grupo das serpentinas são investigados com o objetivo de analisar os processos controladores da mobilidade e concentração do níquel (NiO) em rochas ultramáficas serpentinizadas no Escudo Sul-Riograndense (ESrg). Foram selecionadas quatro unidades ultramáficas: Complexo Serrinha (CS), Ofiolito Cerro Mantiqueira (OCM), Maciço Pedras Pretas (MPP) e Complexo Cambaizinho (CC). Com o uso da petrografia, microscópio eletrônico de varredura e análises químicas de rocha total foi possível classificar quimicamente as rochas e relacionar os aspectos texturais com a variação da intensidade dos diferentes eventos que modificaram a mineralogia dos protólitos. Por meio da microssonda eletrônica foram identificados os cristais de olivina do MPP que contêm baixos teores em NiO (0,08 a 0,29%) e um valor médio de 0,17%, enquanto os cristais de olivina do OCM contêm teores mais elevados de NiO (máximo 0,44%), estabelecendo um valor médio de 0,35%. Em relação à composição, os cristais de olivina do MPP e do OCM são homogêneos, enquanto aqueles do CC mostram variações composicionais entre Fo_{92} e Fo_{84} e teores de NiO entre 0,17 e 0,30%. No CS não foram identificados cristais de olivina devido à intensa serpentinização. No CC e OCM as serpentinas tendem a apresentar concentrações de NiO mais elevadas que o determinado para os cristais de olivina do protólito, porém, nesta última unidade, os teores também empobrecem em algumas serpentinas. Com a comparação das concentrações de NiO entre as unidades foi possível identificar que o OCM apresentou os maiores valores de NiO nos cristais de olivina, enquanto o MPP, as menores concentrações. É importante constatar que os teores de NiO nas unidades estudadas do ESrg são equivalentes aos valores observados em outras rochas ultramáficas serpentinizadas no mundo.

Palavras-chave: olivina, serpentinas, níquel, microssonda eletrônica.

Abstract

Olivine crystals and minerals of the serpentine group are investigated with the purpose of investigate the processes controlling the mobility and concentration of nickel (NiO) in serpentinized ultramafic rocks of the Sul-Riograndense Shield (ESrg). Four ultramafic units were selected: Serrinha Complex (CS), Cerro Mantiqueira Ophiolite (OCM), Pedras Pretas Massive (MPP) and Cambaizinho Complex (CC). Petrography, scanning electron microscope and chemical analysis of whole rock allow to chemically classify the rocks and to relate rock texture with the intensity and degree of the different events that contributed to changes in the mineralogy of the protholiths. The results of electron microprobe analysis performed in olivine crystals of MPP show lower levels of nickel (0.08 to 0.29%), and an average value of 0.17%, while olivines crystals of OCM contain higher NiO levels (maximum 0,44%), with an average value of 0.35%. The olivine crystals composition of MPP and OCM are homogeneous, while those of CC have a slightly higher range of variation with composition ranging between Fo_{92} and Fo_{84}, but with NiO amounts between 0.17 e 0.30%. In CS, the olivine crystals wasn't identified probably due to the intense serpentinization. CC and OCM have serpentine minerals with a tendency to higher concentrations of nickel in relation to values obtained in the olivines crystals, but some serpentines have lower values in the last unit. By comparing the concentrations of nickel in each ultramafic unit, the olivines of OCM have the highest NiO values, while MPP has the lowest values among the investigated ultramafic rocks. It is important to mention that the NiO concentration in the studied ultramafic units show equivalent values when compared to the other ultramafics around the world.

Keywords: olivine, serpentines, nickel, electron microprobe.

1. Introdução

No ESrg, as associações de rochas ultramáficas apresenta variada tipologia, propícia para a aplicação de estudos que envolvam a determinação do comportamento do Ni no sistema endógeno, em processos geológicos em que domina a serpentinização. Utilizando técnicas baseadas na petrografia, microscopia eletrônica de varredura, análise química de rocha total e microssonda eletrônica, propõe-se um detalhamento químico e mineralógico nessas rochas e nos cristais de olivina e minerais do grupo das serpentinas.

2. Geologia Regional

A porção noroeste do ESrg é o domínio do Terreno São Gabriel (BABINSKI *et al.*,1996; HARTMANN *et al.*, 1999), onde situam-se sequências neoproterozoicas (700–800 Ma) de rochas máficas a ultramáficas, representadas por harzburgitos, dunitos, meta-peridotitos, serpentinitos, xistos magnesianos, anfibolitos e gabros na forma de corpos alongados na direção NE-SW (Fig. 1) e intercalados com metassedimentos em (1) CC e (2) CS, ou associados a gnaisses quartzo-feldspáticos como no (4) OCM, ou ainda como intrusões no contato entre epimetamorfitos e granitos no (3) MPP.

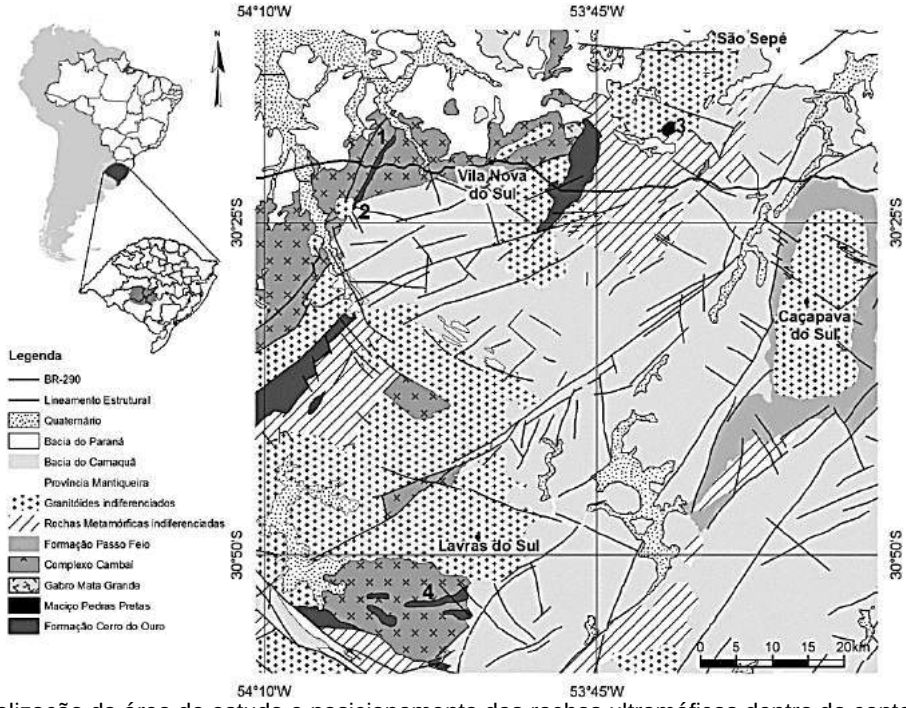


Figura 1: Localização da área de estudo e posicionamento das rochas ultramáficas dentro do contexto geológico no noroeste do ESrg. (1) CC; (2) CS; (3) MPP; (4) OCM. Fonte: Souza *et al*. (2014).

3. Resultados

Foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) diretamente em lâminas petrográficas, na figura 2A, destaca-se a textura *mesh*, onde a olivina do MPP apresenta relevo mais elevado e uniforme no centro do mineral, quando comparado com a lizardita, que ocorre com feições de corrosão nas bordas. Observa-se a mesma tendência na figura 2B, para a olivina do OCM. No CS foi possível a Identificação da antigorita pelo hábito de

lamelas fibrosas do mineral e textura *interlocking* (Fig. 2C). A composição dos elementos maiores e traço determinados nestas rochas permitem estabelecer algumas diferenças entre as unidades ultramáficas (Fig. 3). O CS posiciona-se dentro do campo dos komatiitos, enquanto o CC pertence ao campo dos komatiitos cumuláticos, e o OCM, ao grupo dos sills acamadados de alto magnésio. Seguindo esta sistemática, o MPP não teve representação nos campos delimitados, devido aos teores mais baixos em Cr nestas rochas ou ao fracionamento da cromita. Os cristais de olivina e as serpentinas foram analisados diretamente em lâmina delgada. Em relação à composição, nas olivinas do OCM predomina o conteúdo da Fo_{88}, enquanto no MPP predominam as olivinas com Fo_{78}. No CC o valor modal das análises é de Fo_{87} (REMUS, 1990), porém, observa-se a possibilidade de duas populações de olivinas (Fig. 4), o primeiro grupo de Fo_{92} e o segundo grupo com Fo_{85}.

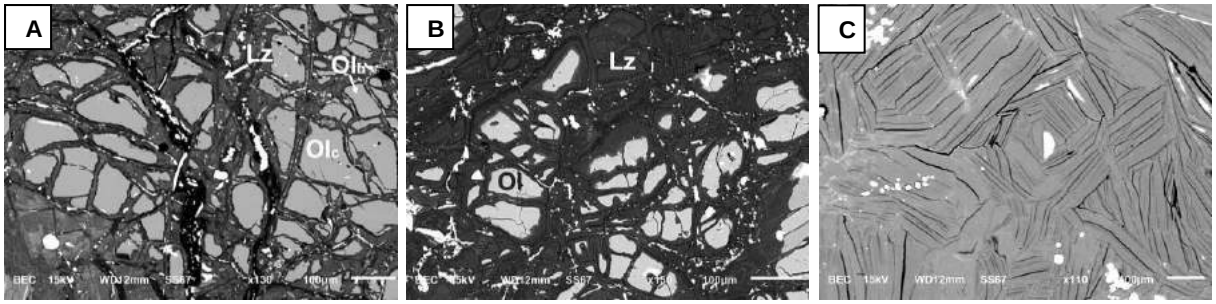


Figura 2: Imagens em BSE. (A) MPP, detalhe das análises realizadas no centro (Olc) e borda (Olb) da olivina e ocorrência da lizardita (Lz). (B) OCM, textura *mesh* entre a olivina (Ol) e a olivina substituída por lizardita (Lz). (F) CS, textura *interlocking* da antigorita.

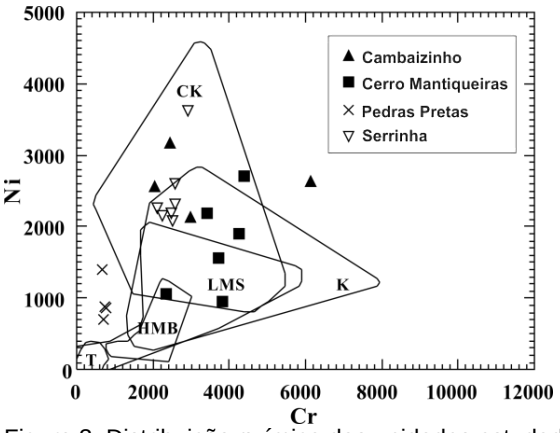


Figura 3: Distribuição química das unidades estudadas. (CK: Komatíito Cumulático; K: Komatíito; LMS: Sills acamadados com alto teor de Mg; HMB: Basalto com alto teor de Mg; T: Tholeíto). Fonte: modificado de Hallberg (1985).

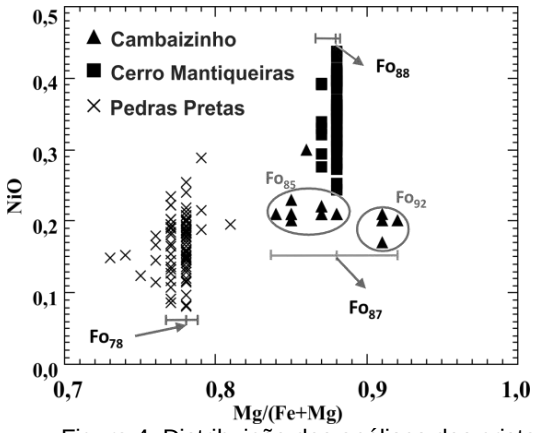


Figura 4: Distribuição das análises dos cristais de olivina em função da molécula de Fo.

Em relação ao conteúdo de NiO nos cristais de olivina analisados, observa-se que o MPP apresenta o menor valor médio, em torno de 0,17%, enquanto as olivinas do OCM apresentam as maiores concentrações, atingindo até 0,44%. Os cristais de olivina do CC apresentaram variação composicional do NiO menor e valores intermediários em relação às unidades ultramáficas do ESrg (0,21% de NiO em média). No CS foram identificadas as

serpentinas nas variedades crisotilo, antigorita e lizardita (Fig. 5), tendo o crisotilo uma tendência de obter teores mais elevados em NiO. Por comparação, verifica-se que as serpentinas do OCM destacam-se das demais devido à ampla variação no teor de NiO (valor médio de 0,28%), atingindo teores mais elevados aos que foram determinados na olivina. O CC também se destaca com o enriquecimento de NiO da olivina para a serpentina associada, passando de 0,21%, determinado na olivina, para 0,31% na serpentina. O conjunto de análises do MPP apresentou leve tendência de diminuição do NiO com a serpentinização.

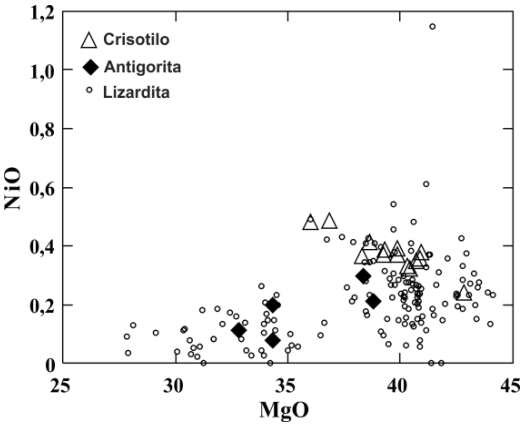


Figura 5 Diagrama de dispersão NiO–MgO para as serpentinas do CS.

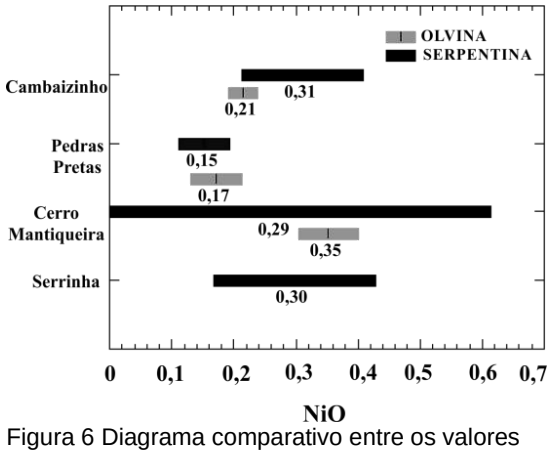


Figura 6 Diagrama comparativo entre os valores médios e intervalos de variação dos teores de NiO nas olivinas e respectivas serpentinas.

4. Conclusões

Os resultados obtidos permitiram caracterizar a mineralogia, as texturas e, quimicamente, as diferentes unidades ultramáficas estudadas, atestam a complexidade dos processos atuantes nessas rochas e a importância de seguir com estudos multidisciplinares. O teor de Ni nessas rochas está relacionado à composição original do magma, que proporcionará a geração de olivinas com maior ou menor participação do Ni. Existem duvidas sobre a acomodação do Ni durante a serpentinização, sendo as rochas ultramáficas do ESrg promissoras para o estudo desta temática.

5. Referências bibliográficas

Babinski, M., Chemale Jr., F., Hartmann, L. A., Van Schmus, W. R., Silva, L. C. (1996). Juvenile accretion at 750 – 700 Ma in Southern Brazil. Geology, 24(5), 439-442.

Hartmann, L. A., Nardi, L. V. S., Formoso, M. L. L., Remus, M. V. D., Lima, E. F., Mexias, A. S. (1999). Magmatism and metallogeny in the crustal evolution of Rio Grande do Sul shield, Brazil. Pesquisas em Geociências, 26(2), 45-63.

Remus, M. V. D. (1990). Geologia e Geoquímica do Complexo Cambaizinho São Gabriel-RS. Dissertação (Mestrado). Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS.

Souza, T. L., Remus, M. V. D., Dani, N. (2014). Controles mineralógicos e geoquímicos do níquel em rochas ultramáficas no Escudo Sul-Riograndense Geologia USP, Série Científica, v. 14, n. 4, p. 78-98.

Mineral Chemistry of the SW Portion of Santa Maria Chico Granulitic Complex

Tiago Jonatan GIRELLI[1], Farid CHEMALE Jr[2]., Ernesto Luiz Correa LAVINA[3]

1 – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – tjonatangirelli@yahoo.com.br

2 – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Universidade Nacional de Brasília – faridchemale@gmail.com

3 – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Lavina@unisinos.br

Resumo

A química mineral para as rochas da porção SW do Complexo Granulítico Santa Maria Chico, apresentam uma boa divisão para os gnaisses ácidos com relação aos gnaisses básicos. A aplicação de química mineral em espinélios demonstrou que estes foram submetidos a condições metamórficas que variam do fácies xisto verde ao fácies granulito.

Palavras chave: Complexo Granulítico Santa Maria Chico; Química Mineral; Cr-espinélios

Abstract

The mineral chemistry studies applied to samples of the Santa Maria Chico Granulite Complex define very well the difference between the acid gneisses versus the basic gneisses. The application of mineral chemistry in the Cr-spinels and Al-spinels indicates these were submitted to different metamorphic conditions, ranging from greenschist to granulite facies.

Keywords: Santa Maria Chico Granulitc Complex; Mineral Chemistry; Cr-spinels

1- Introduction

The Sul Rio-grandense Shield (SRS), is the southernmost portion of the Mantiqueira Province, and consists of two main geotectonic units, the Rio de La Plata Craton (RLPC) and the Dom Feliciano Belt (DFB) (Hartmann et al., 2007). The RLPC occurs dominantly in Taquarembó Terrane (TT), which it consists of the Paleoproterozoic Santa Maria Chico Granulitic Complex (SMCGC) and volcano-sedimentary and plutonic units of Brasiliano age.

The SMCGC was first proposed by Nardi and Hartmann (1979) who reported the presence of large rigid blocks composed of quartz-feldspar and basic gneisses, ultramafites, anorthosite, metapelites and marbles. These rocks show magmatic age of 2.55 Ga (Hartmann, 2010) and polyphasic deformation with four tectonothermal events (Hartmann, 1991). The main mineral paragenesis of Dp + Hp + Grt + Pl formed during the second metamorphic event at 2.1 Ga and does correspond the highest metamorphic event with thermobarometric conditions of 800-850 °C and 10 Kbar (Hartmann, op.cit.). In the region of Igrejinha Sheet (SH.21.ZD-II), southern part of CGSMC, was carried out a systematic mapping survey at scale 1:100.000 by Lavina et al. (2014), who divided the granulite complex into two subunits: acid and basic orthogneisses. In order to characterize the main metamorphic events of this region, petrographic and mineral chemistry analyses of these gneisses were performed.

2- Materials and Methods

Mineral composition of opaque and silicate mineral was determined by electron microprobe analysis on a JEOL JXA-8230 with 1 EDS 5 and WDS Spectrometers at the Institute of Geosciences of Universidade de Brasília, running at 15 kV and 15 nA. The following rocks were analyzed: 2 birbirites, 1 serpentinite, 1 metapyroxenite, 3 metagabbros, 1 metanorthosite and 1 orthogneiss acid.

3- Results

3.1 – Silicates

We identified four feldspar groups, figure 1A, the first a group of acid orthogneisses show X_{an} values (0.01 to 0.03) falling in the field of sanidine, whereas the second group has X_{an} (0.22 - 0.28), and falls in the field of oligoclase. The third group has the largest concentration of spots and belongs to the set of metanorthosites metagabbros with X_{an} (0.37 to 0.70) falling in the field of andesine – labradorite, that was also recognized by Hartmann (1991). The fourth group is composed essentially of plagioclase anorthite (X_{an} = 0.94 to 0.96) from the metapiroxenites. Pyroxene occurs in the form of clino and orthopyroxene, Figure 1B, and where clinopyroxenes are diopsíde and augite and orthopyroxenes are hypersthene. They are divided into three main groups as follow: X_{MgOpx} (0.79 to 0.82), (0.70 to 0.75) and (0.56-.61) and X_{MgCpx} (0.88 - 0.95), (0.8) and (0.68-0.76), respectively. The mineral chemistrydata presented by Hartmann (1991) comprise dominantly the third group.

Amphiboles are divided into three groups: (1) calcic amphibole with $Ca_B \geq 1{,}50$; $(Na+K)_A \geq 0{,}50$ and Ti<0.50, figure 2A, these dominate the pergasite, hastingsite andedenite, (2) A second group $Ca_B \geq 1{,}50$; (Na+K) The $< Ca_A$ 0.50 and <0.50, figure 2B, which dominate hornblende and actinolite. The third group belongs to the series of amphiboles Mn-Mg-Fe-Ni, and these are all cummingtonites associated to serpentinite sample. Hartmann (1991) described the two first groups.

The biotite is present in only two samples, 2C, acid ortognaisses and metagabbros, and are classified as phlogopite in megabbros and in phlogopite-anite in acid orthogneisses.

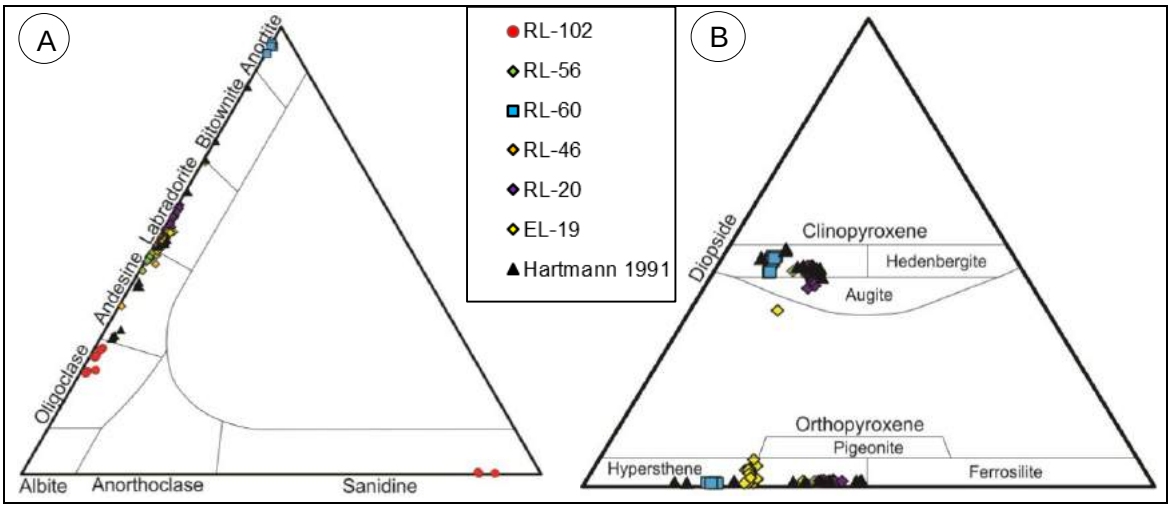


Figure 1: Analyzed feldaspar (A, classification after Deer et al., 1963) and pyroxene grains (B, classification after Morimoto et al., 1968) from samples of the Santa Maria Granulitic Complex in this study.

3.2 – Opaque

Opaque minerals from birbirites, serpentinites and pyroxenites were analyzed. Chromite and Fe-chromite are identified in the first two rock units, whereas pyroxenites contain Al-spinels with average composition of 60% Al . In the discriminant diagram (Irvine 1967) the analyzed cromite grains show a dispersed distribution,. In Cr x Fe^{3+} x Al diagrams (Suita & Strieder, 1996) can be observed that then cromites falls in different metamorphic fields.

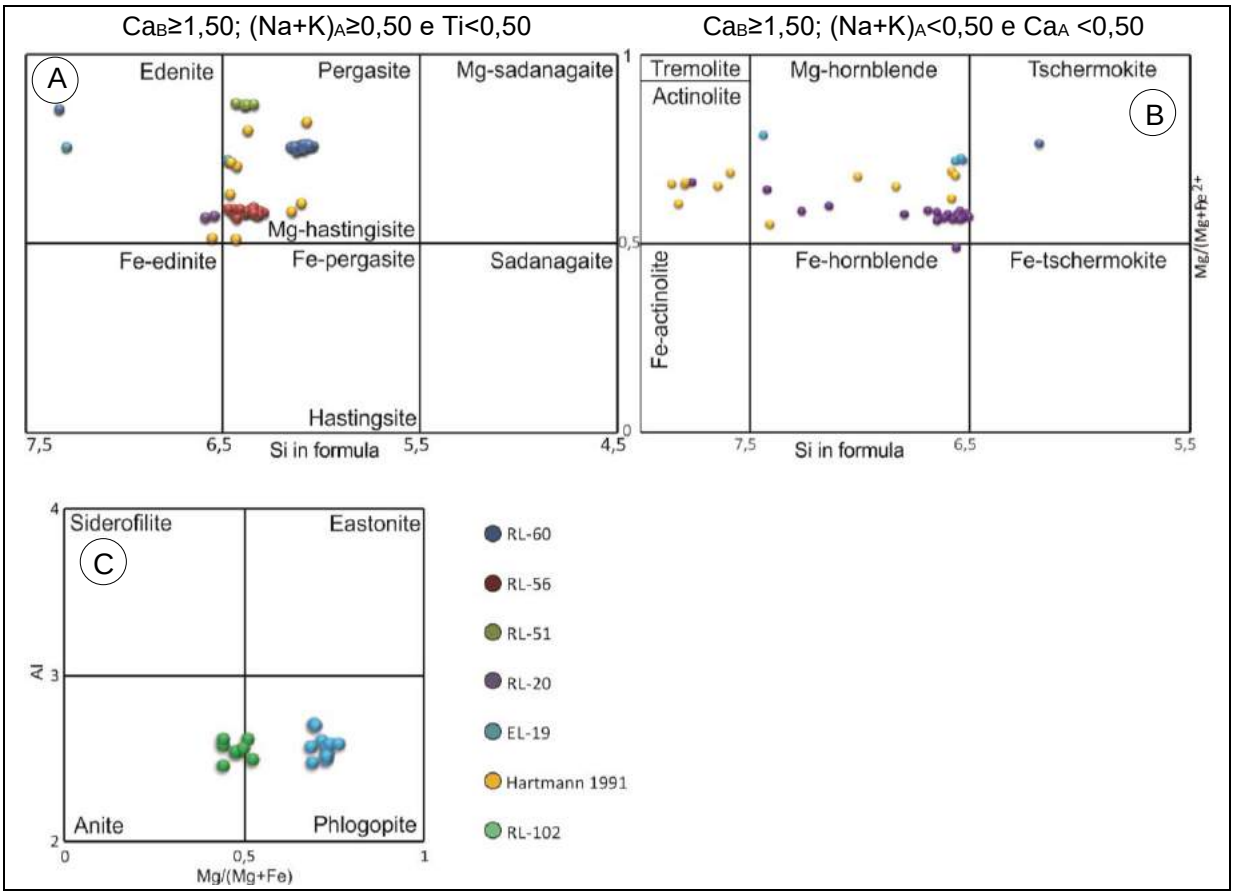


Figure 2: Compositional diagrams for: 2A) amphiboles with $Ca_B \geq 1,50$; $(Na+K)_A \geq 0,50$ and Ti<0,50, Leake (1997), . 2B) for amphiboles with $Ca_B \geq 1,50$; $(Na+K)_A < 0,50$ e $Ca_A < 0,50$, Leake (1997), and . 2C) biotite from samples of the Santa Maria Chico Granultic Complex.

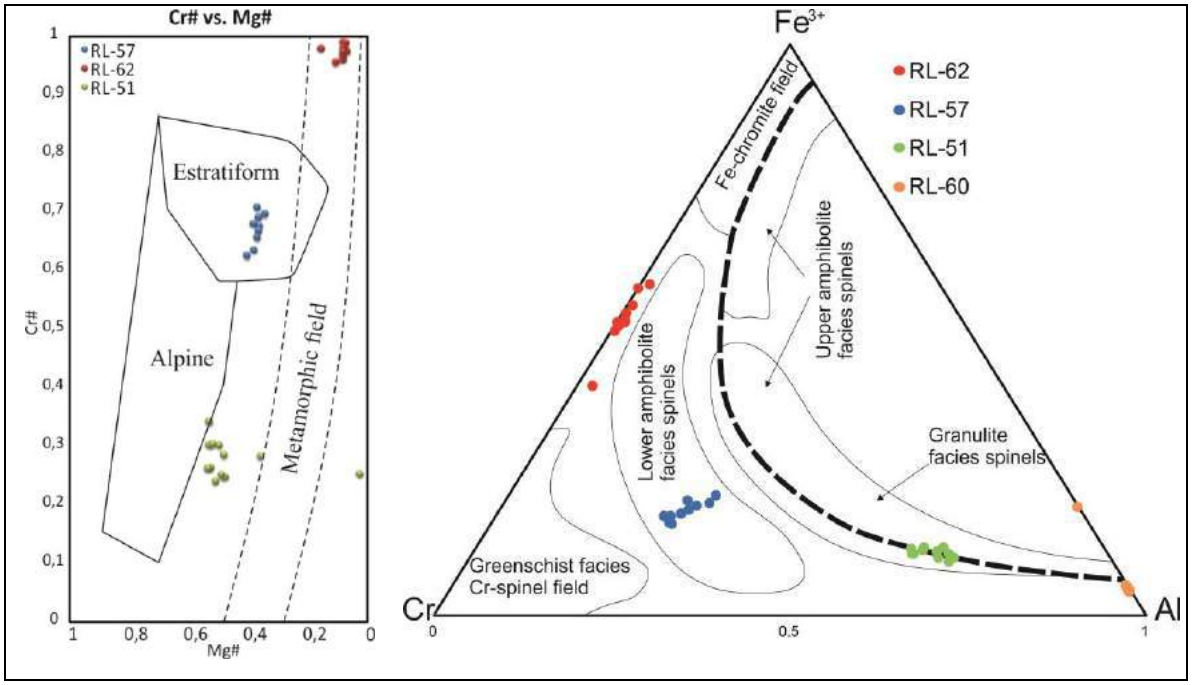


Figure 3: A) Geotectonic diagram for chromites (Irvine 1967). B) Diagram illustrating the metamorphic conditions of spinels. Dashed line indicates the solvus (Suita & Streider, 1996).

4- Conclusion

The characterization of four feldspar groups in the studied samples are closely related to the difference between the basic gneiss versus the acids. However analysis of pyroxene grains in the basic orthogneisses point to a clear division of three groups and are herein associated with specific metamorphic conditions and lithological composition. The opaques (Al-Spinel) suggest distinct metamorphic conditions ranging from granulite to lower amphibolite. The lower (retrometamorphic) metamorphic conditions are also defined by hornblende (Mg-Hornblende) and biotite (anite to phlogopite). The compositional changes of Cr-Spinel due to metamorphism limit the application of the tectonic setting diagrams.

Acknowledgment

The authors are thanked to the Universidade de Brasilia for electron microprobe analyses.

References

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. Rock forming minerals. 1963. Londres, Longman, 558p.

HARTMANN, L. A. Condições de metamorfismo no Complexo Granulítico Santa Maria Chico, RS. 1991. Revista Brasileira de Geociências, v. 21, p. 107-113.

HARTMANN, L. A. Protolith age of Santa Maria Chico granulites dated on zircons from an associated amphibolites-facies granodiorite in southernmost Brazil. 2008. Anais da Academia Brasileira de Ciências. 80(3): 543-551.

HARTMANN, L. A.; CHEMALE JÚNIOR, F.; PHILIPP, R. P. Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-cambriano. 2007. In: IANNUZZI, R.; FRANTZ, J. C. (Ed.). 50 anos de Geologia: Instituto de Geociências, Contribuições. Porto Alegre: Comunicação e Identidade, p. 97-123.

Irvine, T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2: Petrological application. 1967. Canad. Jour. Earth Sci., v. 4, p. 71-103.

LAVINA, E.L.; LOPES, R. da C.; PHILLIP, R. P.; GIRELLI, T. J. 2014. Programa de Geologia do Brasil-PGB. Igrejinha, Folha SH.21-Z-D-II. Estado do Rio Grande do Sul. Carta Geológica. Porto Alegre: CPRM, 2014, 1 mapa colorido, 91,04 x 65,79 cm. Escala 1:100.000.

LEAKE, B. E. Nomenclature of amphiboles. 1978. Canadian Mineralogist, 16: 501-520.

MORIMOTO, N.; FABRIES, J.; FENGUSON, A. K.; GINZBURG, I. V.; ROSS, M.; SEIFERT, F. A.; ZUSSYMAN, J.; AOKI, K.; GOTTARDI, G. Nomenclatura of pyroxenes. 1988. Mineralogical Magazine. Mineralogical Society. 52: 535-550.

NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A. O Complexo Santa Maria Chico do Escudo Sul-riograndense. 1979. Acta Geologica Leopoldensia, 6:45-75.

SUITA F. T. M., STRIEDER, A. J. Cr-Spinels from Brazilian Mafic-Ultramafic Complexes: Metamorphic Modifications, (1996) International Geology Review, 38:3, 245-267.

MONZODIORITO COM EPIDOTO MAGMÁTICO NO TERRENO ALTO PAJEÚ, NE DO BRASIL: O PLUTON LOURENÇO, PARAÍBA

V. P. FERREIRA[1], A.N. SIAL[1], L.M. SANTOS[2], E. J. dos SANTOS[3]
1-NEG-LABISE, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.
valderez@ufpe.br ; 2. Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB; 3. Serviço Geológico do Brasil, SUREG Recife, PE

Resumo
O pluton Lourenço, extremo oeste do Terreno Alto Pajeú da Província Borborema, é composto de dois stocks adjacentes de hornblenda monzodiorito a monzonito com epidoto magmático, contendo enclaves comagmáticos de diorito. A química de anfibólio e epidoto sugere cristalização magmática sob condições de $_fO_2$ altas, apesar de valores baixos de susceptibilidade magnética, o que pode ser explicado pela presença de Fe^{3+} na estrutura do epidoto. O monzodiorito apresenta teores altos de Sr, Ba, e Zr, a baixos de Rb e Nb. Os dados geoquímicos são compatíveis com fracionamento, ao longo da cristalização, de anfibólio, que teve uma longa história de cristalização, (~5 kbar - ~3 kbar). A susceptibilidade magnética é baixa (0,2 x 10^{-3} a 0,75 x 10^{-3} SI). A cristalização do magma Lourenço deu-se sob condições oxidantes tendo em vista a composição de epidoto e anfibólio, e sua ascenção foi relativamente rápida, tendo em vista a sobrevivência de epidoto. O magma Lourenço foi formado possivelmente por diferenciação a partir de fusão parcial na base da crosta em ambiente tardi-tectônico.
palavras-chave: monzodiorito metaluminoso, epidoto magmático

1- Introdução

O magmatismo intermediário a ácido no domínio da Zona Transversal da Província Borborema, nordeste do Brasil, ocorreu em três intervalos principais de tempo: 650-620 Ma, 590-570 Ma e 545-520 Ma (Ferreira et al., 2004). O magmatismo no intervalo mais antigo é caracterizado por intrusões de tonalitos e granodioritos cálcio-alcalinos, quartzo monzonitos a monzogranitos cálcio-alcalinos de alto potássio e granitos shoshoníticos, todos com epidoto magmático. O segundo intervalo de tempo é marcado por intrusões volumosas de quartzo monzonitos cálcio-alcalinos de alto potássio sem epidoto magmático, bem como sienitóides peralcalinos, cálcio-alcalinos metaluminosos, e ultrapotássicos, e menos comumente granitóides shoshoníticos. Granitóides peralcalinos e mais raramente do tipo A marcam o final do ciclo Brasiliano na região. Os granitóides no terreno Alto Pajeú (TAP) da Zona Transversal, em particular, são mais bem estudados na porção oeste do terreno. Na porção leste do TAP, incluindo a região de Guarabira, Paraíba, ocorrem alguns plutons graníticos de características petrográficas similares às de alguns plutons a oeste do TAP, incluindo granitos leucocráticos e granitóides cálcio-alcalinos de altopotássio ou não. Dentre os plutons destaca-se o Lourenço, que consiste de um monzodiorito cálcio-alcalino de alto potássio metaluminoso. Uma datação U-Pb em zircão por SHRIMP indica uma idade de cristalização de 577 Ma (Ferreira et al, 2011). Esta idade confere a este pluton uma característica incomum no TAP que é a presença de epidoto magmático em plutons mais jovens que 600 Ma na Zona Transversal. Alguns dados de química de rocha total, isótopos Sm-Nd e de O, e datação U-Pb SHRIMP em zircão foram apresentados por Ferreira et al. (2011). No presente trabalho são discutidos dados, a maioria inédita, de química de rocha total e química mineral, com ênfase nas condições de cristalização do monzodiorito Lourenço.

2- Feições De Campo E Petrografia

O pluton de Lourenço está situado no limite norte da porção oeste do TAP, próximo à zona de cisalhamento Patos, cerca de 6 km a sudeste de Guarabira, PB. O pluton é composto de dois stocks adjacentes, arredondados, ocupando uma área de cerca 170 km^2, encaixados em gnaisses e migmatitos tonalíticos. Uma foliação NE-SE magmática bem preservada é observada nos dois stocks, dada por alinhamento sub-paralelo de feldspatos e anfibólios, e ao longo da qual podem ser encontrados enclaves máficos alongados com largura variando de cerca 0,2 a 5m e mostrando feições típicas de enclaves co-magmáticos. Os dois stocks são compostos de monzodioritos a monzonitos porfiríticos a equigranulares, médios a grossos, com megacristais de plagioclásio e feldspato potássico de até ~ 4 cm de comprimento, imersos em matriz de granulação grossa, sem orientação preferencial.

Os minerais acessórios são anfibólio, biotita, titanita, apatita, zircão, allanita e epidoto. Os enclaves são mesocráticos, equigranulares de granulação fina, de composição diorítica a quartzo diorítica, contendo anfibólio cálcico e biotita como fases acessórias principais.

3- Química Mineral

Plagioclásio no monzodiorito é oligoclásio ($An_{17}Ab_{82}Or_1$ a $An_{32}Ab_{67}Or_1$), quimicamente zonado, com TiO_2 e CaO diminuindo do centro para o bordo enquanto Na_2O aumenta. Ortoclásio apresenta composição que varia de $Or_{92}Ab_8$ a $Or_{87}Ab_{13}$, e mais altos valores de BaO (1,4 a 2,0%) que plagioclásio (até 0,12%). As micas são biotitas que apresentam zonação incipiente (K_2O ligeiramente mais alto no centro) e variação pequena em FeO/MgO (1,4 a 1,6). TiO_2 varia de 1,4 to 2,5%, as razões Fe/(Fe+Mg) são 0,44 a 0,47, e Si varia de 5,6 a 5,7. As composições de biotitas são compatíveis com aquelas de granitos cálcio-alcalinos orogenéticos. Dois grãos analisados de epidoto, parcialmente inclusos em biotita, apresentam fração molar de pistacita ($Fe^{3+}/(Fe^{3+}Al)$ x 100) alta (34 e 35), fora da faixa de epidoto formados pela alteração de plagioclásio (Ps_0 a Ps_{24}), bem como da faixa para epidoto magmático (Ps_{25} a Ps_{29}). Os teores de TiO_2 baixos (0,14 a 0,16%), por outro lado, sugerem que são primários. Os anfibólios são ferrohornblenda (classificação de Leake et al., 1997) com $(Ca+Na)_B > 1$ e $Na_B < 0,5$. As razões $Mg/(Mg+Fe^{2+}) > 0,5$; Si varia entre 6,5 e 7 átomos p.u.f. As razões Mg/(Mg+Fe) são relativamente altas (0,52 a 0,59), compatíveis com formação sob condições de fO_2 relativamente oxidantes. Esta hipótese é reforçada pela presença de titanita e minerais óxidos de ferro, que são considerados indicadores de ambientes oxidantes (ex. Wones, 1989), bem como com os valores de pistacita do epidoto, que são compatíveis com cristalização sob condições de fO_2 alta.

4- Geoquímica

O pluton Lourenço é caracterizado por SiO_2 variando entre 58,7 a 65,2%; CaO de 3,7 a 4,7%, e MgO de 2,9 a 3,8%. Apresenta valores altos de Ba (1355 –3606 ppm), Sr (944 – 1225 ppm) e Zr (266 – 315 ppm) e teores baixos de Rb (59 – 89 ppm), Nb (13 – 20 ppm), Ni (14 – 32 ppm), e Y (18 – 21ppm). Diagramas de variação entre sílica e outros elementos maiores mostram tendências de correlação negativas e sugerem cristalização fracionada como processo principal controlando a evolução magmática. Ba, Sr e Zr comportam-se de modo geral de forma compatível durante a diferenciação, e Rb e Nb mostram comportamento oposto. Rb/Sr varia de 0,05 a 0,10, sendo mais alto que na crosta continental. Isto, associado ao comportamento compatível de Sr e incompatível de Rb, sugere que as razões não foram fortemente influenciadas por processos de fracionamento mineral, e possivelmente reflete um importante componente do manto. Os enclaves dioríticos apresentam variação composicional total de ~ 3% para a maioria dos óxidos. As composições químicas de dioritos e monzodiorito hospedeiro formam tendências distintas em diagramas de variação, o que descarta mistura química significante, o que poderia ser explicado pelo fato de que mistura ocorre apenas quando há uma abundância grande de magma máfico; enclaves se formam quando magma máfico, mais quente, constitui menos que 30-40% da massa. Os enclaves apresentam razões Rb/Sr = 0,07 a 0,12, típicas de rochas com um importante componente derivado do manto, o que é reforçado por seus altos valores de MgO e Fe_2O_3(total). O pluton de Lourenço possui uma assinatura típica de granito de arco magmático. Apresenta εNd (0.58 Ga) $\approx$ – 15 e idade modelo t_{DM} média de 1,9 Ga, o que segundo Ferreira et al. (2011) sugere um longo tempo de residência crustal, e que deve estar refletindo uma mistura de material Mesoproterozóico e juvenil Neoproterozóico. As razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial são em torno de 0,7095 sugerindo mistura de componentes do manto e crosta.

5- Discussão E Conclusão

Os valores moderados de MgO associados a valores altos de Sr e Zr, valores de Rb mais baixos, e baixas razões Rb/Sr sugerem que o magma Lourenço se formou por fusão parcial de rochas basálticas/anfibolíticas possivelmente na crosta inferior. Feições de campo sugestivas de coexistência do magma Lourenço e um magma máfico (representado por enclaves dioríticos) sugere fusão parcial por elevação de temperatura devido a *underplating* de magma máfico. Os dados geoquímicos são compatíveis com fracionamento de proporções variáveis de anfibólio ao longo da cristalização, tendo hornblenda uma longa história de cristalização, desde ~5 kbar até ~3 kbar. A susceptibilidade magnética é baixa ($0,2 \times 10^{-3}$ a $0,75 \times 10^{-3}$ SI), o que classificaria estas rochas como da série ilmenita (baixa fO_2 durante a cristalização). No entanto, granitóides com epidoto magmático da porção oriental

da província Borborema são tipicamente granitóides do tipo I, da série magnetita (alta fO_2), mas apresentam susceptibilidade magnética baixa. Sial et al. (1999) atribuem valores baixos de susceptibilidade magnética desses granitóides à presença de epidoto que contém Fe^{3+}, aliado à ausência de minerais óxidos de ferro primários. A cristalização do magma Lourenço deu-se sob condições oxidantes como indicado pela composição de anfibólio e os teores de pistacita, e sua ascenção foi relativamente rápida, tendo em vista a sobrevivência de epidoto. O magma Lourenço foi formado possivelmente por diferenciação a partir de fusão parcial na base da crosta possivelmente em ambiente tardi-tectônico.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com recursos financeiros dos projetos CNPq processo número 47001/2006-4 e PRONEX/FACEPE/CNPq (APQ-0479-1.07/06).

Referências

Sial, A.N., Toselli, A.J., Saavedra, J., Parada, M.A., Ferreira, V.P., 1999. Lithos 46, 367-392.

Ferreira, V. P., Sial, A. N, Pimentel, M. M, Moura, C. A V., 2004. In: Mantesso Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C. Dal Re, e Brito Neves, B. B. (Eds.),. Editora São Paulo, USP, chapter XII, 189-201.

V.P. Ferreira, Sial, A.N., Pimentel, M.M, Armstrong, R., Spicuzza, M.J., Guimarães, I.P.,Silva Filho, A.F. da, 2011. Lithos, 21:189-201.

Litogeoquímica das Rochas Ortoderivadas da Litofácies Tarsira, Complexo Cauaburi, Domínio Imeri, Província Rio Negro - Cráton Amazônico (CA)

Vanisse de Oliveira RODRIGUES[1], Ivaldo Rodrigues da TRINDADE [1,2], Rielva Solimairy Campelo do NASCIMENTO[1,2],Carlos Alejandro SALAZAR [1,2], Marcelo Esteves ALMEIDA [1,3]

[1] Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, CEP 69077-000, Manaus, AM, Brasil
[2] Departamento de Geociências – Degeo, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Av. Rodrigo Otávio, 3000, Coroado, CEP 69077-000, Manaus, AM, Brasil
[3] Serviço Geológico do Brasil-CPRM, 69060-000, Avenida André Araújo, 2160, Manaus-AM, Brasil

vanissegeologia@gmail.com, Ivaldo@ufam.edu.br, rielva@ufam.edu.br, csalazar@ufam.edu.br, marcelo.esteves@cprm.gov.br

RESUMO: A Litofácies Tarsira do Complexo Cauaburi, embasamento da Província Rio Negro – CA, é constituída por rochas ortoderivadas com composição monzogranítica a granodiorítica, afinidade cálcio-alcalina de alto potássio, metaluminosa, exibindo, com relação ao aumento em sílica , uma correlação positiva, para K_2O e Na_2O e uma correlação negativa para TiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, FeOt e P_2O_5 . Nos diagramas apresentam padrões de Elementos Terras Raras (ETR) com acentuado fracionamento de ETRL (elementos terras raras leves) em função da presença dos minerais acessórios, e, também, expressivas anomalias negativas de Eu, indicativa do fracionamento de feldspatos, principalmente de plagioclásio.

Palavras chave: Ortoderivadas, Geoquímica, Litofácies Tarsira, Embasamento, Província Rio Negro, Cráton Amazônico.

ABSTRACT: The Lithofacies Tarsira the Cauaburi Complex, basement of Rio Negro Province - CA, consists of ortoderivadas rocks with monzogranitic granodiorite composition, calc-alkaline affinity high potassium, metaluminous, displaying, regarding to the increase in silica, a positive correlation, for K_2O and Na_2O and a negative correlation to TiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, FeOt and P_2O_5. In the diagrams show patterns of Rare Earth Elements (REE) with sharp fractionation of LREE (light rare earth elements) due the presence of accessory minerals, and also significant negative anomalies of Eu, indicative of feldspar fractionation, mainly of plagioclase

Keywords: Ortoderivadas, Geochemistry, Lithofacies Tarsira, Basement, Rio Negro Province, Amazonian Craton.

1. INTRODUÇÃO

A Província Rio Negro (Santos *et al*. 2000) esta situada na porção noroeste do Cráton Amazônico (CA) e foi subdividida por CPRM (2006) em Domínio Alto Rio Negro, porção oeste, e Domínio Imeri na porção leste. O Complexo Cauaburi, embasamento do Domínio Imeri, onde a área de estudo está inserida, compreende um terreno granítico

gnáissico, subdividido por Almeida *et al*. (2002), com base em características composicionais e deformacionais, em Litofácies Tarsira e Santa Isabel do Rio Negro. Os dados disponíveis na literatura, obtidos a partir de trabalhos realizados em escalas regionais (Santos et al. 2000; Almeida et al. 2002; CPRM 2006) relatam que na Litofácies Tarsira o *trend* tectônico tem direção predominantemente NE-SW com ocorrência variada de rochas granitóides, além de (meta) granitos e *augen* gnaisses com quimismo cálcio-alcalino de alto potássio, submetidos a condições de metamorfismo variando da fácies xisto-verde até anfibolito superior. Em função dos dados disponíveis na literatura terem sido obtidos a partir de mapeamentos geológicos em escalas regionais, a pesquisa aqui apresentada, teve como objetivo obter informações a partir de um volume maior de pontos de amostragem e com isso realizar uma caracterização litogeoquímica mais precisa das rochas ortoderivadas da Litofácies Tarsira.

2. METODOLOGIA

Para as análises geoquímicas (rocha total) foram selecionadas 11 amostras, que foram britadas, quarteadas e pulverizadas. Posteriormente enviadas ao Laboratório ACME (Analytical Laboratories LTDA), no Canadá, onde foram analisadas por ICP-MS para elementos maiores e menores e por ICP-AS para elementos traços, incluindo os elementos terras raras (ETRs).

3. RESULTADOS

As rochas da Litofácies Tarsira apresentam variação no conteúdo de SiO_2 (57,84 - 71,30 %) com composição variando de intermediária a ácida. O conjunto de amostras analisadas nos diagramas de Harker (Figura 1) definem *trends* de correlações negativas com diminuição de Al_2O_3, CaO, P_2O_5, MgO, FeOt, TiO_2 e Sr com o aumento do conteúdo de SiO_2, e correlações positivas , com aumento de Na_2O, K_2O e Rb em relação ao conteúdo de SiO_2, Apresentam caráter metaluminoso com razão molecular A/CNK de 0,80 a 0,99 (Figura 2A) e natureza cálcio-alcalina (Figura 2B e C). No diagrama discriminante R2 x R1, as rochas são classificadas como diorito, tonalito e granodiorito (Figura 2D).

Os padrões de distribuição de ETRs normalizados pelo Condrito de Boynton (1984) (Figura 2E) revelam anomalias negativas de Eu (Eu/Eu* 0,17-0,78). Também exibem um padrão de distribuição de ETRs, mostrando um maior fracionamento em ETRL (elementos terras raras leves) com relação aos pesados (ETRP) com moderadas razões de La/Yb (7,45-13,2). Já os ETRP (elementos terras raras pesados) têm um padrão horizontal, apresentando pouco fracionamento. Os dados lançados no Diagrama Multielementar de elementos traços normalizados pelo Condrito de Thompson (1982) mostram anomalias

negativas de Sr, K, P e Ti, com os três últimos mostrando-se empobrecido com relação ao Condrito.

4. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os estudos geoquímicos nas litologias da área indicam que se trata de rochas ortoderivadas, cujos protólitos apresentavam características químicas, com base em índice de saturação em alumina, metaluminosas, e em termos de séries magmáticas com afinidade cálcio-alcalina de alto potássio. Os diagramas de Harker mostram que estas rochas definem e uma correlação negativa para TiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, FeOt e P_2O_5 (compatíveis) em função desses elementos entrarem nas estruturas dos minerais ferromagnesianos cristalizados inicialmente para formar as rochas menos evoluídas. A correlação positiva para Na_2O, K_2O e Rb (incompatíveis) se dá em função dos primeiros minerais máficos e os plagioclásios inicialmente cristalizados serem pobres em Na_2O, K_2O. O Rb apresenta o mesmo comportamento do K_2O em função de suas afinidades no ciclo geoquímico.

Os padrões de ETRs mostram anomalias negativas de Eu indicando o fracionamento de feldspato principalmente de plagioclásio. O fracionamento em ETRL (elementos terras raras leves) com relação aos pesados (ETRP) deve-se a concentração de minerais acessórios com altas concentrações em ETRL, como titanita e apatita nessas rochas. No Diagrama Multielementar, o empobrecimento em Sr é condizente com o fracionamento do plagioclásio e Ti pode esta relacionados com fracionamento de titanita e P e K está relacionado ao fracionamento de biotita e apatita. Enquanto que o enriquecimento em Th, La, Nd e Tb têm provavelmente contribuição da alanita na rocha (Figura 2F).

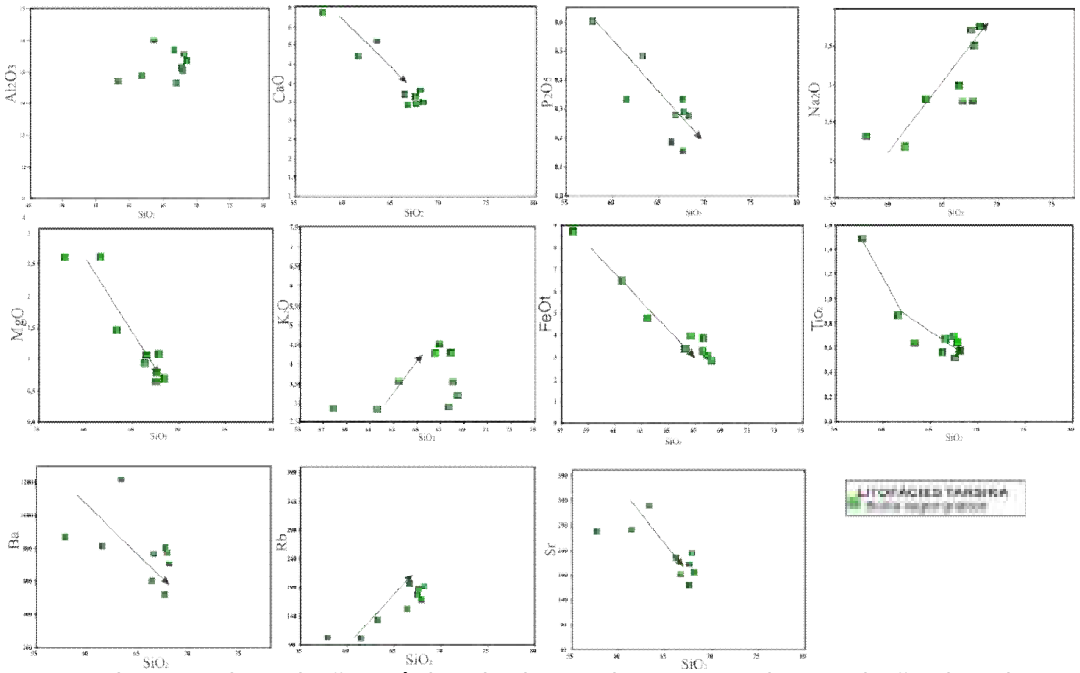


Figura 1. Diagrama de variação química do tipo Harker, mostrando a variação dos elementos maiores e menores versus a SiO_2, utilizado nos gnaisses da Litofácies Tarsira.

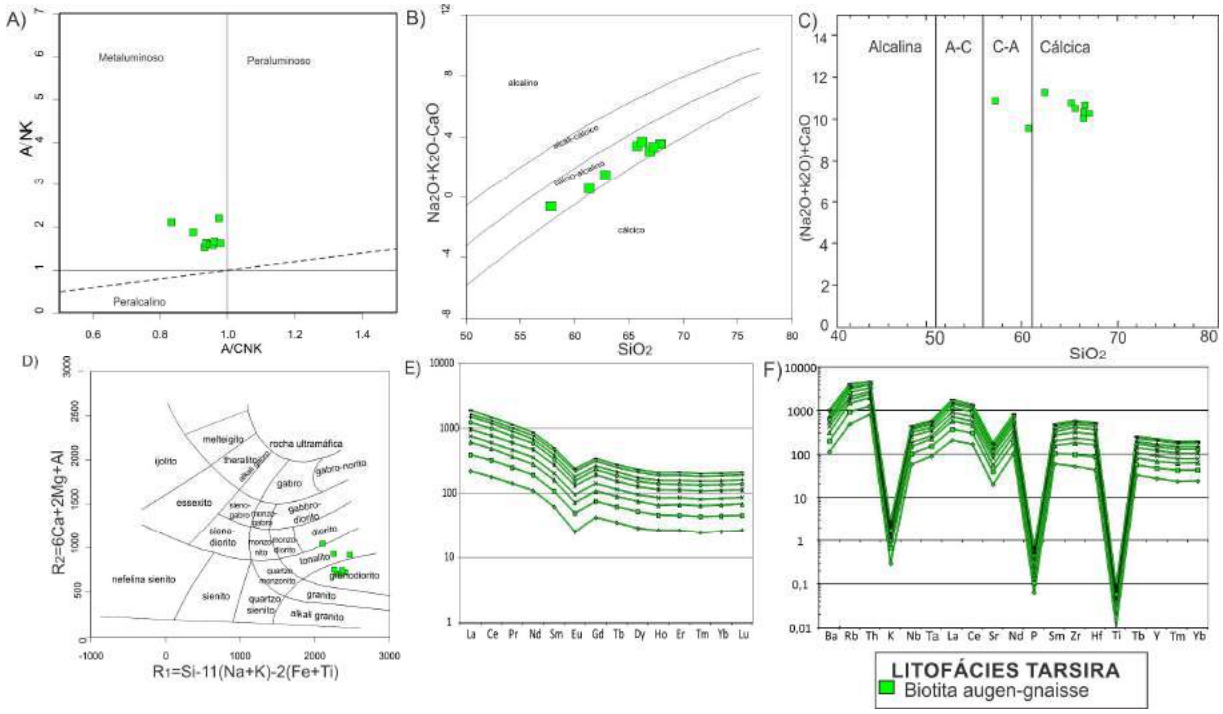


Figura 2. Diagramas utilizados em rochas ortoderivadas da Litofácies Tarsira. (A) Diagrama de classificação A/NK VS A/NCK discriminante de saturação em alumina; (B) Diagrama de MALI- Índice Álcali-Cálcico, modificado por Frost et al. (2001); (C) Total de álcalis e CaO versus sílica, Diagrama de Peacock (1931); (D) Diagrama R_1 e R_2 de La Roche et al. (1980); (E) Gnaisses normalizados pelo condrito de Boynton (1984); (F) Diagrama multielementar normalizados pelos valores do condrito de Thompson (1982) para os gnaisses da Litofácies Tarsira.

5. REFERÊNCIAS

Santos J.O.S, Hartmann L.A., Gaudette H.E., Groves D.I., McNoughton N.J., Fletcher I.R. 2000. A new undestanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. Gondwana Research, 3 (4): 453-488.

CPRM 2006. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas. Escala 1:1. 000.000 Manaus. 153.

Almeida M.E., Pinheiro S. da S., Luzardo R. 2002. Reconhecimento Geológico ao longo dos rios Negro, Xié e Içana (Missão Tunuí), noroeste do Estado do Amazonas. CPRM, Manaus, Superintendência Regional de Manaus, 16 p.

Frost B. R., Barnes C. G., Collins W. J., Arculus R. J., Ellis D. J. & Frost C. D. 2001. A geochemical classification for granitic rocks. Journal of Petrology, 42:2033-2048.

Peacock, M. A. 1931. Classification of igneous rock series. Journal of Geology, 39, 54–67 p.

De La Roche H. Leterrier J. Grandclaude P. & Marchal M. 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1 R2-diagram and major element analyses- its relationships with current nomenclature. Chemical Geology 29. 183-210.

Boynton, W.V.1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (ed), Rare earth element geochemistry, Elsevier Publ, 63-114 p.

Thompson R.N. 1982. British Tertiary volcanic province. Scott. J. Geol, 18: 49-107 p.

A Multi-Phase Interplay of Hypogene Fluids, Host Itabirite and Country Rocks during Iron Ore Genesis at Pau Branco, Quadrilátero Ferrífero, Brazil

Ana-Sophie HENSLER[1,2], Steffen HAGEMANN[2], Carlos Alberto ROSIÈRE[3], Thomas ANGERER[2], Phil BROWN[4]

[1)] Instituto de Geociências, Universidade de Brasilia, Brasilia, 70910-900, Brazil, anasophiehensler@gmail.com
[2)] Centre for Exploration Targeting, University of Western Australia (UWA), Australia
[3)] Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (UFMG), 31270-901, Brazil
[4)] Department of Geoscience, University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin, USA

Abstract. The Pau Branco ore deposit in the Quadrilatero Ferrifero contains several iron oxide generations (from early- to late-stage: magnetite, martite, granoblastic, microplaty and specular hematite) that form hypogene, itabirite-hosted hard and schistose iron ore. Whole-rock geochemistry, LA-ICP-MS trace element and oxygen isotope chemistry reveal a multi-phase iron ore genesis, involving early-stage isotopic light hypogene (basinal brines, ancient meteoric water) and late-stage isotopic heavy hypogene fluids (metamorphic, magmatic). During early-stage martitisation and cogenetic iron ore formation, an elemental exchange is recorded between underlying phyllite and itabirite. Later-stage formation of schistose iron ore includes the precipitation of element-poor specular hematite.

Keywords iron ore, hematite, iron oxide, LA-ICP-MS, oxygen isotope

1. Introduction

The Pau Branco iron ore deposit is located the Moeda syncline in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil and consists of itabirite-hosted hard and soft iron ore. This study is the first to investigate the (hypogene) iron ore genesis of Pau Branco via detailed oxygen isotope analyses, *in-situ* laser ablation ICP-MS trace element and REE mineral chemistry and whole-rock geochemistry. This integrated approach will help to identify fluid-rock interactions in the itabirite and country rocks and elucidate the key geochemical processes that were essential for the iron ore formation of Pau Branco.

2. Stratigraphy, Structural Setting and Iron Ore Mineralogy of Pau Branco

The outcropping geological sequences in Pau Branco comprise- from foot- to hanging wall- quartzites, phyllites and Cauê itabirites of the Minas Supergroup, which are crosscut by metadiabasic dikes. The phyllitic sequences comprise dolomite-, sericite- and chlorite-bearing, carbonaceous phyllites. In the uppermost meters towards the hanging wall, the phyllite displays iron enrichment. The contact to the overlying itabirite and associated iron ore is sharp and formed by a layer-concordant shear zone. The itabirite contains alternating magnetite-martite- and quartz-rich layers and is of Neoarchean (~2.65 Ga; Cabral et al. 2012) to Paleoproterozoic (<2.6 Ga; Babinski et al. 1995) age. Within the weathering horizon, the rocks have been extensively weathered, resulting in a hard lateritic cover. The

stratigraphic sequences trend mainly N-S with dip direction towards S-SE. The rocks were affected by two distinct folding phases that are likely associated to the Transamazonian orogeny (Rosière et al. 2013). The itabirite is host to soft and hard iron ore. Magnetite is the oldest iron oxide generation and present in itabirite, iron ore and in the Fe-rich phyllite. It is mainly oxidized to kenomagnetite (a Fe-deficient magnetite) and martite (hematite pseudomorph after magnetite). In the hard iron ore, martite is partially recrystallised to granoblastic hematite. Along the sheared contact to the underlying phyllite, schistose iron ore formed, containing cm-large, idiomorphic specular hematite with crystal orientation parallel to the main deformational plane. Within the Fe-rich phyllite, fine-grained microplaty hematite formed, likely contemporaneous to iron ore formation and modification.

3. Methodology

Whole-rock geochemistry was analysed at the ACMELabs laboratory in Vancouver, Canada. LA-ICP-MS analyses were conducted at the CODES, University of Tasmania, Australia using a Resonetics Resolution ArF193nm Excimer laser coupled to an Agilent 7500cs ICP-MS. Oxygen isotope analysis were conducted at the Department of Geoscience of the University of Wisconsin-Madison, United States, via laser fluorination method and using a Finnigan MAT251 isotope ratio MS. Detailed information about the analytical parameters can be requested from the corresponding author and are further given in Hensler (2014) and Hensler et al. (2015).

4. Geo- and Mineral Chemical Processes during Iron Ore Genesis and Modification

Whole-rock geochemical mass balance calculations (Hensler 2014) reveal that the formation of high-grade iron ore at Pau Branco is accompanied by a significant depletion of most major oxides (SiO_2, CaO, Na_2O, P_2O_5), trace elements (except Co, Sb and U) and REEs. This is interpreted to reflect gangue leaching, removal of most elements and subsequent residual iron enrichment. Mass balance calculations comparing unaltered and Fe-rich phyllite show a strong enrichment of Fe_2O_3, Na_2O, P_2O_5, Co, Ni, Pb, U and REE and depletion of Al_2O_3, MnO, MgO, CaO and K_2O in the latter. These elemental changes may reflect the destruction and removal of carbonates and phyllosilicates and their subsequent replacement by microplaty hematite. Interestingly, most of the trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) that were enriched in the Fe-rich phyllite, are simultaneously removed from the itabirite during iron enrichment, suggesting an elemental exchange between phyllite and itabirite during iron ore genesis. These chemical changes were likely driven by one or more hypogene fluid generations that circulated and interacted with both lithostratigraphic sequences. Most PAAS-normalized REEY patterns of itabirite, iron ore, unaltered and Fe-

rich phyllite show enrichment in HREE and positive Eu anomalies. Most samples from the itabirite and hypogene iron ore have positive La or no anomalies. Positive La anomalies are also reported from other BIFs in the QF (Spier et al. 2007) and are interpreted to reflect typical seawater chemistry (Bau and Dulski 1995). Unaltered and Fe-rich phyllites have "true" negative Ce anomalies, likely caused by a deposition in a highly oxidative environment and subsequent oxidation of Ce^{3+} to less mobile Ce^{4+}, which was removed from the solution by suspended particles. *In-situ* LA-ICP-MS data show lower Mg and higher Al and Ti contents in granoblastic hematite relative to earlier itabirite-hosted martite-magnetite (Fig. 1). A depletion of Mg is likely caused by the exclusion of less compatible Mg^{2+} from the hematite ($Fe^{III}_2O_3$) crystal lattice during oxidation and subsequent recrystallisation. An elevated Ti mobility during the recrystallisation might be associated to the presence of fluoride or chloride complexing agents in the hydrothermal fluid (Purtov and Kotelnikova 1993). Relative to itabirite-hosted martite (Hoefs et al. 1982), a strong decrease of the $\delta^{18}O$ ratios is recorded in granoblastic hematite and phyllite-hosted martite. This decrease suggests the involvement of isotopic "light" fluids (e.g. meteoric waters or basinal brines) during the iron enrichment of the itabirite and upper parts of the phyllite sequence.

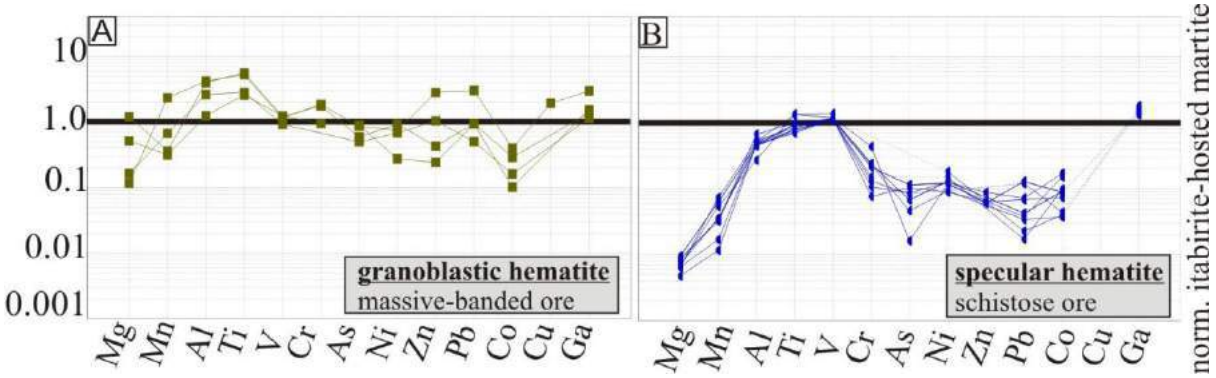


Fig. 1: LA-ICP-MS data of granoblastic and specular hematite, normalized to itabirite-hosted martite.

LA-ICP-MS analyses of shear zone-hosted specular hematite record a strong depletion in most trace elements (except Ti, V, Ga) compared to itabirite-hosted martite-magnetite. This low trace element contents in specular hematite may reflect either its precipitation from a Si-Fe-rich, trace element-poor fluid or alternatively, the formation of cogenetic gangue minerals, which preferentially incorporate trace elements and REE. Microplaty hematite from the Fe-rich phyllite has lower Mg, Ni and Co, but higher Al and Ga contents relative to martite-magnetite. The elevated Al contents in phyllite-hosted hematite suggest that microplaty hematite replaced phyllosilicates (e.g. chlorite), therefore inheriting high Al contents. The $\delta^{18}O$ ratios of specular hematite are higher relative to older granoblastic hematite and martite-magnetite. This may point towards the involvement of isotopic heavier fluids (e.g. magmatic or metamorphic) during its formation.

5. Conclusions

The integration of whole-rock geochemical, mineral chemical and oxygen isotope data of the Pau Branco ore deposit suggests a multi-stage chemical evolution of the iron ore, that involves the following key processes: 1) Martitisation and iron enrichment of the itabirite and underlying phyllite is strongly influenced by an oxidative environment and driven by “light” isotopic fluids, such as meteoric water or basinal brines; 2) Iron ore formation involves larger-scale fluid circulation, reaction and elemental exchange between the itabirite and underlying phyllite; 3) Precipitation of later-stage specular hematite along shear-zones is driven by “heavy” isotopic fluids (magmatic or metamorphic). These fluids were either trace elemen-poor or the formation of specular hematite was accompanied by precipitation of gangue minerals that preferentially incorporate trace elements and REE.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge V&M Tubes for their logistical and technical support. Luiz Vannucci, Felipe Moreira, Dayse de Araújo and Flávio Anunciação are thanked for interesting discussions and support during field campaigns. We would also like to thank the research staff at the UWA, the UFMG, University of Tasmania and the University of Wisconsin-Madison for their assistance during analyses.

References

Babinski M, Chemale Jr F, Van Schmus WR (1995) The Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. Precambrian Research 72:235-245.

Bau M, Dulski P (1995) Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. Contributions to Mineralogy and Petrology 119:213-223.

Cabral AR, Zeh A, Koglin N, Seabra Gomes Jr AA, Viana DJ, Lehmann B (2012) Dating the Itabira iron formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil, at 2.65 Ga: Depositional U–Pb age of zircon from a metavolcanic layer. Precambrian Research 204–205:40-45.

Hensler A-S (2014) Chemical Evolution and Hydrothermal Processes during the Genesis of Itabirite-hosted, High-grade Iron Ore in the Quadrilátero Ferrífero , Brazil In: Australia TUoW (ed). PhD thesis edn. Australia, pp 305.

Hensler A-S, Hagemann SG, Rosière CA, Angerer T, Gilbert S (2015) Hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction associated with hypogene “hard” iron ore mineralisation in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications from in-situ laser ablation ICP-MS iron oxide chemistry. Ore Geology Reviews 69:325-351.

Hoefs J, Müller G, Schuster AK (1982) Polymetamorphic relations in iron ores from the Iron Quadrangle, Brazil: The correlation of oxygen isotope variations with deformation history. Contributions to Mineralogy and Petrology 79:241-251.

Purtov VK, Kotelnikova AL (1993) Solubility of titanium in chloride and fluoride hydrothermal solutions. International Geology Review 35:279-287.

Rosière CA, Garcia OL, Siemes H, Schaeben H (2013) Domainal Fabrics of Hematite in Schistose, Shear Zone-hosted High-Grade Fe Ores: the Product of the Interplay between Deformation and Mineralization. Journal of Structural Geology 55:150-166.

Spier CA, de Oliveira SMB, Sial AN, Rios FJ (2007) Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Caue Formation, Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil. Precambrian Research 152:170-206.

Geochemical Studies of Impactites – An Introduction

Wolf Uwe REIMOLD[1], Natalia HAUSER[2]

[1]Museum für Naturkunde – Leibniz Institute for Evolution and Biodiversity Science, Invalidenstrasse 43, 10115 Berlin, Germany, uwe.reimold@mfn-berlin.de, [2]Laboratory of Geochronology, Department of Geosciences, University of Brasilia, Brazil, nataliahauser77@gmail.com

1. Introduction

Impact cratering has been a fundamental process of planetary evolution throughout the history of the solar system, having been integral to planetary accretion and fundamental in shaping planetary surfaces. While other planetary bodies, such as the Moon, have retained much of their >4.4 Ga extended impact record, the total number of recognized and confirmed impact structures on Earth totals a mere 186 impact structures – at the time of writing of this review (www.passc.net/EarthImpactDatabase/). The Vredefort impact structure in South Africa is, at an age of 2.02 Ga, the oldest known impact structure on Earth; the impact crater record for more than 50% of Earth evolution has remained obscured. In addition to this limited impact crater record, some distal impact ejecta layers have been identified (Glass and Simonson, 2013), including some Archean and Proterozoic, so-called spherule layers. Obviously Earth's impact record is still far from complete (see, e.g., a recent open access review by Reimold and Koeberl, 2014, of the impact record of Africa).

Why are impact cratering and impact crater studies important? Amongst other issues, the impact cratering record on planetary surfaces is fundamental to understanding the changing impact flux throughout solar system history. This, of course, also entails contributions to our understanding of Hadean and Archean development of planet Earth. Only by understanding cratering mechanics and associated physicochemical processes can we attempt to improve our tools for the recognition of impact structures, as well as derive an understanding of the environmental effects of impact throughout the biological history of our planet – including the role that catastrophic impact may have played in relation to mass extinction events in Earth history.

Impact cratering and impact structure investigations have been multidisciplinary. Remote sensing, geophysics, regional geology, stratigraphy, paleontology, mineralogy, and geochemistry have all, inter alia, featured strongly. But the onus has been on the latter two disciplines when the focus was on elucidating proof for the presence of an impact structure or for impact-affected rocks.

2. The impact process, impactites, and how to recognize an impact structure

No other geological process can compete with impact cratering in terms of strain rates attained. To form a several hundred kilometer wide impact structure may take some 15 min only. The process is usually divided into the (1) contact and compression phase that only lasts until the shock wave has traversed the target volume, (2) the excavation phase of perhaps a few minutes that is terminated when the transient cavity has reached its final depth and extent, and (3) collapse and modification phase that is dominated by inward crater wall collapse (terracing) and central uplift formation (Melosh, 1989). Stage (1) results in shock metamorphic overprint and melting, stage (2) in fragmentation, brecciation and mixing of materials of varied shock degrees, and (3) in complex interaction and distribution/emplacement of different impactites.

Impactites are those lithologies affected by impact-induced shock. They include in the proximal crater facies unshocked and variably shocked rocks, impact breccias of purely clastic (lithic breccias), mixed clast-melt (suevite), and melt-matrix (impact melt rock) types. The crater floor can contain in situ generated breccia formations (veins, dikes, and pods) such as cataclasite, pseudotachylite [friction melt], or injections of the different impact breccia types. Where the true nature of such an occurrence of either cataclasite, friction melt, or impact melt has not been deciphered yet, it is recommended to apply the non-genetic term pseudotachylitic breccia, to ensure that it will eventually be understood by which process(es) and at what stage in the crater development (shock compression, decompression after shock wave propagation, decompression as a result of uplift formation) the various breccia formations have been generated and emplaced. In the distal impact facies, various types of ejecta are categorized, including potentially global airfall beds (including spherule layers), tektites, and micro-tektites.

Accepted recognition criteria for impact structures are (1) macroscopic to mesoscopic shatter cones, (2) diagnostic shock metamorphic features (e.g., planar deformation features [PDF], diaplectic glass [e.g., maskelynite after plagioclase], some high-pressure polymorphs of silicates [e.g., reidite after zircon], or high-temperature decomposition products exotic to upper-crustal rocks [e.g., baddeleyite after zircon in supracrustals]), and (3) chemical/isotopic traces of extraterrestrial projectiles.

Impact studies involve one or all of these types of investigation: field work in possible/confirmed impact structures and on ejecta layers; sample-based analytical laboratory studies; shock experimentation to study material response to shock waves and calibrate P-T conditions for development of specific shock effects; and numerical modeling (parameter studies) of the impact process at all scales (planetary to microscopic). For further information, refer to French and Koeberl (2010) and the various papers in Jourdan and Reimold (2012).

3. Topics and means of geochemical/chronological investigation in the context of impact

Main issues related to impact cratering/impact structure studies to be investigated by geochemical and geochronological means include

- Obtaining proof for impact origin
- Identify traces of an extraterrestrial component (ETC - meteoritic projectile and its meteoritic type; see also Koeberl, 2014)
- Determine the age of an impact structure, thereby improving the terrestrial impact cratering record and understanding of impact flux onto Earth
- Investigate possible links between impact events and (bio)stratigraphic events (incl. mass extinctions); link impact structures with tektite/ejecta layer deposits
- Define target rock types and investigate respective contributions to impact melt and other polymict impact breccias (aiming for a better understanding of the impact process and of the genesis/emplacement of impact breccias)
- Identify the post-impact thermal and hydrothermal effects that may modify the primary character of impact deposits
- Obtain discriminative information to allow distinction of different impact breccia types (e.g., impact melt rock, pseudotachylite, or other pseudotachylitic breccia)

Besides major and trace element chemistry, isotopic methods are being used as tracers for ETCs or mixing/melting and subsequent differentiation/alteration of terrestrial lithologies. Radiogenic isotope methods are chosen according to age of the formations concerned, as well as to discriminate different litho-components. In the past, enrichments of siderophile elements and Ir were used widely to track and identify ETCs. Today, with vastly improved ICP-MS based techniques available, the full spectrum of PGEs is generally investigated in target rocks and impact breccias. For projectile ID the Cr isotopic system has been shown to be effective for projectile typing according to meteoritic class - where the trace of an extraterrestrial component is strong enough. The Re-Os isotopic system is less discerning regarding meteoritic types but more sensitive to small extraterrestrial contributions than the Cr isotopic system. The Ru and Ge isotopic systems are currently evaluated for potential to identify/discriminate meteoritic components.

The preferred techniques for dating of impact structures have been single zircon U-Pb chronology, ion probe dating of zircon or other refractory accessories, and the ^{40}Ar-^{39}Ar stepheating technique. U/Th-He dating has been tried, but the low closure temperatures for

the minerals applicable to this system have precluded so far to obtain conclusive results, unless good age estimates were already available from other methodology, for comparison.

Several examples for such geochemical/geochronological studies from our active research projects, for example on the impact melt rocks from the Vredefort, South Africa, and Araguainha, Brazil, impact structures will be given during this presentation.

4. Challenges

A general problem with impact studies is that only a few terrestrial impact sites are well preserved – all others have been subject to erosion, covered by sedimentation, or dismembered by tectonics. It is, however, essential – when applying geochemistry to target/litho-mixing studies – that all target components are known and analyzed, also for proper discrimination of extraterrestrial components.

Concerning impact chronology, only a small portion of the confirmed terrestrial impact structures, and by implication, the impact events, have been dated at acceptable resolution (Jourdan et al., 2012). Being dependent on impactites with thoroughly reset isotopic clocks has been a major obstacle. Thus, further detailed studies of the response of isotopic systems to shock/post-shock thermal overprint are required. And shock calibration of isotope system responses for various other accessory minerals (besides zircon and monazite already widely used) may also result – eventually – in obtaining additional impact chronometers.

5. References

French, B.M. & Koeberl, C., 2010. The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: What works, what doesn't, and why. Earth-Science Reviews, 98, 123-170.

Glass, B.P. & Simonson, B.M., 2013. Distal Impact Ejecta Layers - A Record of Large Impacts in Sedimentary Deposits. Springer Publ. Berlin-Heidelberg-New York, ISBN: 978-3-540-88261-9.

Jourdan, F. and Reimold, W.U. (Guest Editors), 2012. IMPACT! Special issue dedicated to Impact Cratering, ELEMENTS, 8, No. 1, Febr. 2012.

Jourdan, F., Reimold, W.U., & Deutsch, A., 2012. Dating terrestrial impact structures. ELEMENTS, 8, 49-53.

Koeberl, C., 2014. The geochemistry and cosmochemistry of impacts. In: Treatise of Geochemistry (2nd Ed., H. Holland and D. Turekian, Editors-in-Chief, Elsevier, Amsterdam, pp. 73-118.

Melosh, H.J., 1989. Impact Cratering – A Geologic Process, Oxford University Press, 245pp.

Reimold, W.U. & Koeberl, C., 2014. Impact structures in Africa: A review. Journal of African Earth Sciences, 93, 57-175.

Keywords: Meteorite impact, impactite, impact melt rock, pseudotachylitic breccia, target-impactite systematics, projectile identification

Geochemistry of Carajás Iron-Formations in Serra Sul, Pará, Brazil

Ana P, JUSTO[1-2], Flávio H. FREITAS-SILVA[2], Elton L. DANTAS[2]
ana.justo@cprm.gov.br CPRM/UnB, fhfsilva@hotmail.com UnB, elton@unb.br UnB

Abstract: Rare-earth elements + Yttrium (REY) in detritus-free banded iron-formations (bifs) act as reliable paleo-seawater proxies, providing insights into ancient ocean chemistry and redox state. This approach is based on the relative stability of REY during seafloor geological processes and on the well-known behavior of REY in seawater and colloidal particles. As evidenced by modern seawater and by Archean-Paleoproterozoic chemical sediments, bifs from Serra Sul display depletion of light rare-earth elements (LREE), positive La, Gd, Y anomalies and superchondritic Y/Ho ratios. Positive Eu and no true negative Ce anomalies indicate that bifs precipitated on seafloor with contribution of high temperature hydrothermal fluids and under anoxic conditions, respectively. Geochemistry suggests that bifs from S16 ore-body could be distinct from S11A, S11B, S11C and S11D ore-bodies.

Keywords: banded iron-formations, REY, Precambrian seawater proxies

I. Introduction

Bifs are iron rich chemical precipitates formed directly from seawater solutions. The distribution of REY in bifs is characterized by the interplay of high- and low-temperature hydrothermal solutions, terrestrial waters and clastic detritus (Bau and Dulski, 1992). On the base of natural systems and experimental studies, several authors assume REY fractionation during Fe oxyhydroxides precipitation, arguing that bifs store REY signature of the seawater from which they precipitated (Bau *et al.* 1997b, Planavsky *et al.* 2010).

The scavenging of dissolved REY by Fe-Mn oxyhydroxides modify REY distribution in the remaining solution, resulting in positive non-redox-sensitive element anomalies: La, Gd and Y (Bau, 1999), typical of modern seawater. As regards redox-sensitive lanthanides, negative Ce anomalies reflect oxygenated seawater, while positive Eu anomalies refer to discharge of high-temperature hydrothermal fluids (> 250°C) on the sea floor (Danielson *et al.* 1992). The geochemical twins Y and Ho should behave coherently, but in seawater, Ho is scavenged twice as faster than Y (Nozaki *et al.* 1997), resulting in superchondritic Y/Ho ratio.

According to Bau (1993), one percent of clastic material in seawater is enough to mask REY distribution signature in chemical sediments. So, in order to bifs reflect the composition of paleo-seawater, they need to be detritus-free. This contribution discusses a geochemical study on 75 fresh bulk-rock bifs samples, collected in five different ore-bodies of

Serra Sul, focused on REY concentrations and its implications as paleo-seawater proxies. This is the first systematic study concerning bifs of Serra Sul, Carajás Mineral Province.

II. Geologic Setting

The Carajás Mineral Province (CMP) hosts the largest high-grade iron ore deposits of the world, with resource of about 50 Gt @> 65% Fe; 9 Gt @ 67% only in S11D ore-body located at Serra Sul (Cabral *et al.* 2013). CMP is situated at the southeastern portion of the Amazon Craton. On the plateaus of Serra Sul, it outcrops Cretaceous to Cenozoic iron duricrust, developed over metavolcanic-sedimentary rocks of Grão Pará Group. The Grão Pará Group (~2.74 Ga) comprises the basal portion of Itacaiúnas Supergroup, which records volcanism followed by sedimentation in an, up to now, considered intracratonic rift, stablished directly on TTG-greenstone belt terrain (3.2-2.9 Ga) (Gibbs *et al.* 1986, Teixeira *et al*. 2009).

The main bifs (100-300 m thick) are enclosed in Carajás Formation, overlapping metabasalts and basaltic andesites of Parauapebas Formation, and underlying metasediments and metabasalts of Igarapé Cigarra Formation (Fig.1 - Beisiegel *et.al.,* 1973; Macambira, 2003). At Serra Sul, magnetite broadly predominates as the iron oxide phase, occurring in micro and mesobands interspersed with white chert, pink jasper, red jasper, and as ferruginous matrix of sedimentary breccia with clasts of chert. Apart quartz, significant minerals that occur, are carbonates disseminated in chert bands.

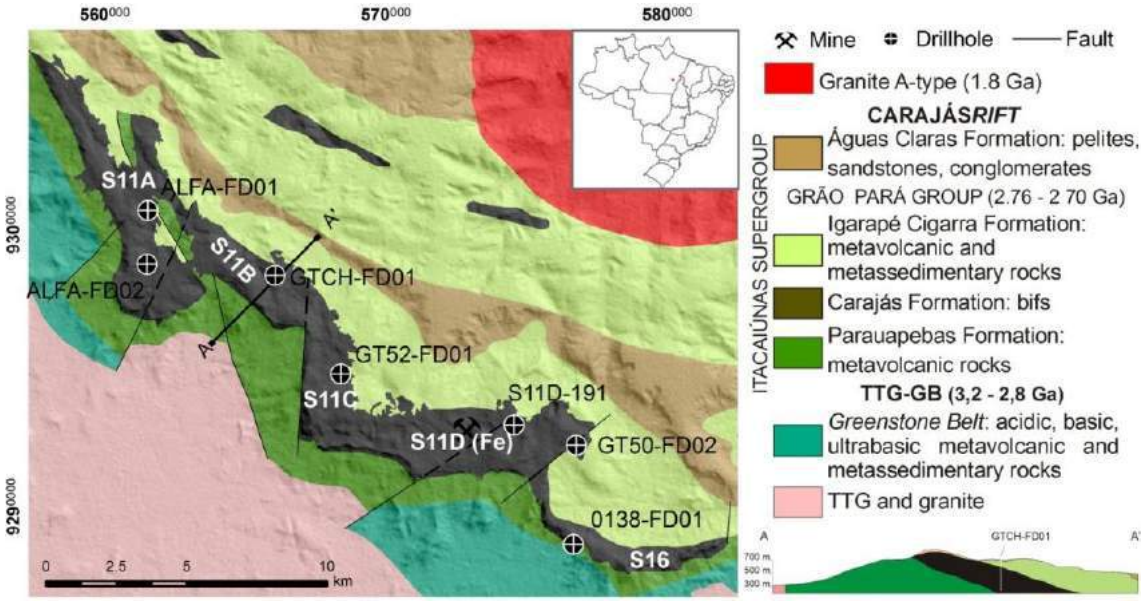


Fig.1: Geological map of Serra Sul, Carajás (adapted from Justo and Lopes, 2014)

III. Sampling and lithogeochemistry analysis

Seventy-five fresh bulk bifs samples were collected from 5 different ore-bodies in 6 drill holes of Serra Sul (Fig. 1 and Table 1). It was sampled ¼ of the drill cores (NQ diameter

= 4.7 cm), each sample ranging 0.5-1 meter in length, embracing tens to hundreds micro and mesobands. Major, minor and trace elements were analyzed by ALS Chemex laboratory.

IV. Results

Bifs from Serra Sul display low levels of immobile elements (averaging Sc, Hf, Th < 1 ppm; Zr<3 ppm; Th/U<5; TiO_2, Al_2O_3<0.1%); this, coupled to very low Na_2O and K_2O grades, suggests that bifs are detritus-free, working as reliable paleo-seawater proxies. Higher Zr values of S16 bifs (7.6 ppm) may indicate presence of volcanic detritus (Fig.2a and Table 1).

Table 1: Average major (wt%) and trace (ppm) elements, Y/Ho ratio, ∑REY, shale-normalized (PAAS) La, Ce, Gd, Pr and chondrite-normalized Eu anomalies of bif samples from 5 ore-bodies of Serra Sul. Calculated anomalies according to Bolhar *et al.* (2004): [a]La/La*=La/(3Pr-2Nd), [c]Eu/Eu*=Eu/(0,67Sm+0,33Tb), [d]Gd/Gd*=Gd/((2Tb-1Dy), [e]Pr/Pr*=Pr/0.5(Ce+Nd); and Bau and Dulski (1996): [b]Ce/Ce*=Ce/0.5(Pr+La).

	S11A n=15	S11B n=18	S11C n=12	S11D n=21	S16 n=9		S11A n=15	S11B n=18	S11C n=12	S11D n=21	S16 n=9
SiO_2	44.65	42.28	47.57	43.06	42.76	**∑REY**	9.84	9.17	9.74	14.57	9.01
Fe_T	35.01	36.29	32.77	35.47	37.93	**$(La/La^*)_{SN}$ [a]**	2.89	3.05	2.31	1.82	1.74
Fe_2O_3	35.83	30.67	31.21	35.74	37.15	**$(Ce/Ce^*)_{SN}$ [b]**	0.72	0.69	0.75	0.76	0.81
FeO	13.17	20.27	14.74	14.14	16.15	**$(Eu/Eu^*)_{CN}$ [c]**	2.39	3.00	2.68	2.09	1.44
CaO	2.21	2.55	2.15	2.45	1.10	**$(Gd/Gd^*)_{SN}$ [d]**	1.18	1.57	1.73	1.29	1.63
MgO	1.45	1.30	1.69	1.85	2.46	**$(Pr/Pr^*)_{SN}$ [e]**	0.90	0.85	0.92	0.96	0.94
MnO	0.26	0.30	0.17	0.12	0.10	**$(Pr/Yb)_{SN}$**	0.73	1.19	0.96	0.63	0.51
Al_2O_3	0.08	0.01	0.03	0.06	0.15	**Hf**	0.11	0.10	0.10	0.16	0.24
Na_2O	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	**Zr**	2.13	1.44	2.83	2.59	7.55
K2O	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	**Th**	0.14	0.03	0.22	0.27	0.39
P_2O_5	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	**U**	0.06	0.03	0.04	0.19	0.14
LOI	2.27	2.50	2.35	2.50	-0.02	**Th/U**	2.39	1.07	5.44	1.40	2.77
Sc	0.50	0.50	0.50	0.52	0.68	**Y/Ho**	106.55	82.60	155.56	91.63	125.22

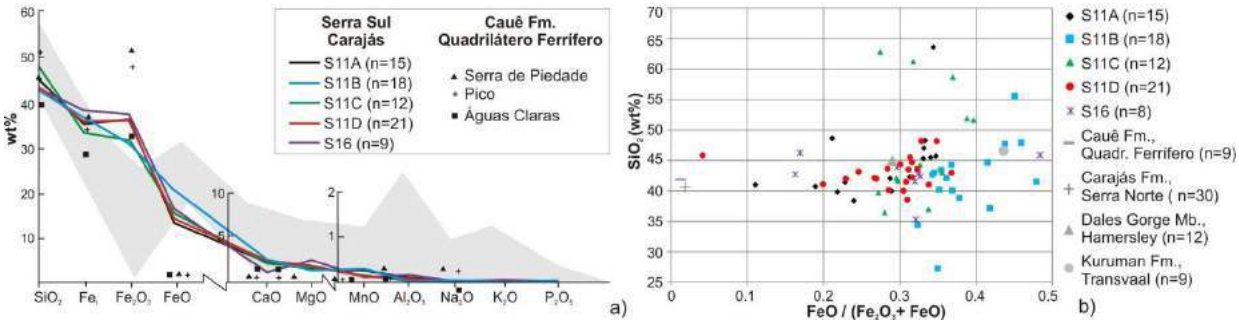


Fig.2: **a)** Plot of bifs' major chemical oxide components, (results recalculated to 100% on an volatile-free basis), of the Serra Sul, Quadrilátero Ferrífero and a range of 204 chemical analyses of Archean-Proterozoic bifs (shaded region, Klein and Beukes, 1992 *apud* Klein and Ladeira, 2000); **b**) SiO_2 *vs.* FeO/(Fe_2O_3+FeO) for bifs samples from Serra Sul, Quadrilátero Ferrífero (Spier *et al.*, 2007), Serra Norte (Lindenmayer *et al.,* 2001), Hamersley and Kuruman, Transvaal (Taylor *et al.*, 2001; Klein and Beukes, 1989, respectively, *apud* Spier *et al.,* 2007).

The FeO/(FeO+Fe_2O_3) ratio mainly about 0.35, for most of the samples, associated to low, sometimes negative, LOI corroborates magnetite as the main iron oxide phase. The samples with higher FeO/(FeO+Fe_2O_3) ratios (> 0.35) correlates with higher LOI and MgO+CaO+MnO and lower Al_2O_3+Na_2O+K_2O, indicating the presence of carbonate minerals (Fig. 2b). Manganese oxide has not been found directly associated with any of the bifs, in accordance with inferred relatively reduced (low oxygenated) environment.

Bif samples display averages of ∑REY from 9 to 14 ppm, the ore-bodies show quite similar REY patterns normalized to shale composites (Post-Archean Australian Shale – PAAS) and light REE depletion (Pr_{SN}/Yb_{SN}=0.51–0.96), except for the REE pattern of S16 and the Pr_{SN}/Yb_{SN} ratio of S11B, which is just above shale composite ratio (1.19), Fig.3a, Table 1. All samples show positive La (1.74 to 3.04), Eu (1.43 to 3.00) and Gd (1.18 to 1.73) anomalies. Most bif samples do not show true negative Ce anomalies (Fig.3b and Table 1), stating an overall low oxygenated environment. Some few samples display true negative Ce anomalies, suggesting localized incursions of oxygenated fluids or transient oxygenated environment. The Y/Ho ratios display extremely high supercondritic values (82 to 155), indicating the presence of particles in suspension in seawater.

The flatter REY pattern, lower positive Eu anomaly and higher Y/Ho ratio of S16 samples, decouple S16 from the S11 ore-bodies and suggest distinctive stratigraphic level, paleogeographic environment distal to hydrothermal iron sources (lower temperature), and/or the presence of detritus contaminants in S16 samples. In general, REY patterns of bifs from Serra Sul are similar to ~2.7 Ga bifs (*eg.* Tati Greenstone Belt, Dossing *et al.* 2009 - Fig. 3a).

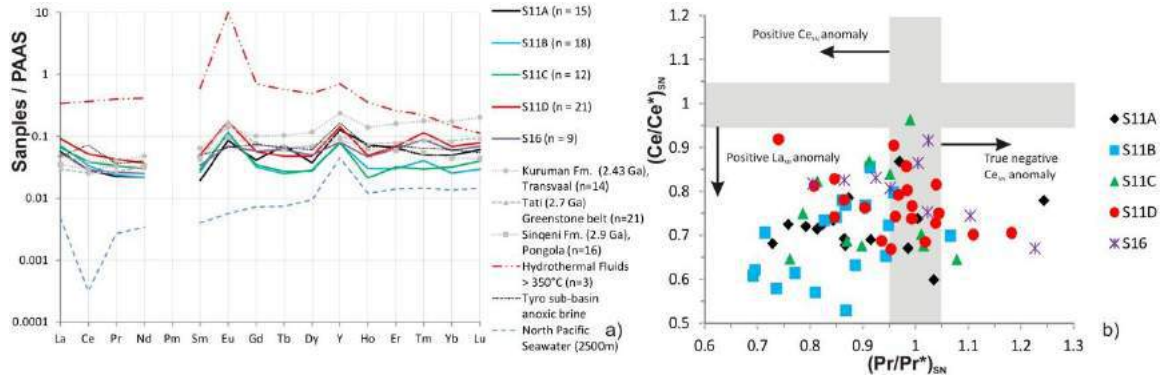


Fig.3: **a**) REY patterns for bifs samples from Serra Sul (this work); Tati Greenstone Belt (Dossing *et al.* 2009), Sinqeni, Pongola Supergroup (Alexander *et al*. 2008); Kuruman, Transvaal Supergroup and hydrothermal fluids (Bau and Dulski, 1996), anoxic brine (Bau *et al.* 1997b), Pacific seawater (Alibo and Nozaki, 1999); **b**) Pr_{SN} *vs.* Ce_{SN} anomalies plot for bifs samples from Serra Sul ore-bodies, Bau and Duslki (1996).

V. Conclusions

Exclusively magnetitic bifs at Serra Sul (Cabral *et al.* 2013; this work) and dominantly hematitic bifs at Serra Norte (Lindenmayer *et al*., 2001; Macambira, 2003; Fabre *et al*., 2011), highlight lateral and/or temporal variations in Carajás Basin. As observed in modern seawater and in Archean-Paleoproterozoic chemical sediments worldwide, bifs from Serra Sul display radius-dependent and radius-independent fractionation, involving redox-sensitive and non-redox-sensitive elements, respectively. Strong positive Eu anomalies indicate great contribution of high temperature hydrothermal fluids in the genesis of these chemical precipitates. Variations in Ce anomaly suggest transient oxidative environments. The REE patterns of bifs from Serra Sul more closely resemble those of ~2.7 Ga bifs.

Acknowledgements

We thank VALE S.A. for access to the drill cores, geochemistry analysis, and together with the Brazilian Geological Survey to the logistical support. The present study is part of the first author's Ph.D. thesis project, developed at Universidade de Brasília with the institutional support of the Brazilian Geological Survey (SBG-CPRM) and VALE S.A.

Referências Bibliográficas

Alexander B.W., Bau M., Andersson P., Dulski P., 2008. Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare Earth element and Nd isotope evidence in iron formation from 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**:378-394.

Alibo D.S. and Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(3/4): 363-372.

Bau M. 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(1): 67-77.

Bau M. 1993. Effects of syn- and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations. *Eur. J. Mineral.,* **5**: 257-267.

Bau M. and Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambr. Res*., **79**:37-55.

Bau M. and Dulski P. 1992. Small-scale variations of the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations. *Eur. J. Mineral.,* **4**: 1429-1433.

Bau M., Möller P., Dulski, P. 1997b. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fraction during redox-cycling. *Mar. Chem.,* **56**: 123-131.

Beisiegel V. de R., Bernardelli A.L., Drummond N.F., Ruff A.W., Tremaine J.W. 1973. Geologia e recursos minerais da Serra dos Carajás. *Rev. Bras. de Geoc.*, **3**: 215-242.

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

Cabral A.R., Creaser R.A., Nägler T., Lehmann B., Voegelin A.R., Belyatsky B.,Pašava J., Seabra Gomes Jr A.A., Galbiatti H., Böttcher M.E., Escher P. 2013. Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archean black shales, Carajás iron-ore district, Brazil. *Chem. Geol.*,**362**:91–104.

Danielson A., Möller P. and Dulski P. 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chemi. Geol.,* **97**: 89-100.

Døssing L.N., Frei R., Stendalc H., Mapeod R.B.M. 2009. Characterization of enriched lithospheric mantle components in ~2.7 Ga Banded Iron Formations: An example from the Tati Greenstone Belt, Northeastern Botswana. *Precambr. Res*., **172**: 334–356.

Fabre S., Nedelec A., Poitrasson F., Strauss H., Thomazo C., Nogueira A. 2011. Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archean-Proterozoic transition. *Chem. Geol.*, **289**:124-139.

Gibbs, A.K., Wirth, K.R., Hirata, W.K., Olszewski Jr., W.J. 1986. Age and composition of the Grão-Pará Group volcanics, Serra dos Carajás. *Rev. Bras. de Geoc.*, **16**: 201-211.

Justo A.P., Lopes E.S., 2014. Programa Geologia do Brasil-PGB. Serra dos Carajás. Folha SB.22-Z-A-II. Estado do Pará. Carta Geológica. Belém: CPRM, 2014, 1 mapa colorido. Escala 1:100.000.

Klein C., Ladeira E.A. 2000. Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.*, **95**:405–428.

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. de Geoc.*, **31**:21–28.

Macambira J.B. 2003. O ambiente deposicional da Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará, Belém, 217p.

Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**: 329-340.

Planavsky N., Bekker A., Rouxel O.J., Kamber B., Hofmann A., Knudsen A., Lyons T.W. 2010. REY compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(22): 6387-6405.

Spier C.A., Oliveira, S.M.B., Sial A.N., Rios F.J. 2007. Geochemistry and genesis of banded iron formations of Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, MG, Brazil. *Precambr. Res.,* **152**:170-206.

Teixeira N.A., Freitas-Silva F.H., Corrêa C.R.A., Rosa W.D., Oliveira J.K.M. de, Rosendo O.S.C., Pinheiro Jr. V. 2009. Evolução geológica e mineralizações primárias da Província Mineral de Carajás. *In:* III Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Gramado, RS.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUIMICA DAS ROCHAS ULTRAPOTASSICAS DO SIENÍTO DE URUANA, GOIAS.

Sergio A. REYES[1], Massimo MATTEINI[2] Dantas E. L A [3] *& Márcio M.PIMENTEL[4]*

[1]Universidade de Brasília,geosergioreyes@gmail.com;
[2]Universidade de Brasília,massimo@unb.br
[3]Universidade de Brasília,elton@unb.br
[4]Universidade de Brasília,marcio@unb.br

Palavras-chave: Magmatismo Ultrapotássico, Sieníto de Uruana, Faixa Brasilia.

RESUMO: As rochas sieníticas do sieníto de Uruana tem uma idade de 618 Ma e se localizam na parte norte do complexo granulítico Ánapolis-Itauçu (zona central da faixa Brasília), onde se alojam ao longo do lineamento dos Pireneus na direção E-W e sugere tratar-se de corpos sin-tectônicos. O corpo sienítico de Uruana varia composicionalmente desde quartzo-monzonitos a sienítos e se caracteriza pela presencia de enclaves microgranulares máficos (MME), de tamanhos centímetros a decimétricos, com concentrações de biotita e actinolita abundantes. As rochas sieníticas e os enclaves do sieníto de Uruana são rochas de afinidade alcalina com tendências a sub-álcalinas saturadas em sílica, dominantemente metaluminosas, se caracterizam por ter altos conteúdos de K_2O (7wt.%), MgO (2-9 wt.%) e baixos teores de TiO_2 (<2 wt.%), como também fortes enriquecimentos dos ETR leves, exibem depleção dos HFSE, como Nb, Ta, Ti, em contraste com enriquecimento dos LILE como Sr, Rb e Ba, O que poderia indicar uma fonte produto da fusão de porções do manto litosferico metassomatisado durante um evento prévio de subdução.

1. INTRODUÇÃO

A Província Tocantins representa um extenso orógeno Neoproterozoico Pan-Africano/Brasiliano (Almeida et al, 1981) gerado pela colisão dos Crátons Amazonas, São Francisco-Congo, e Paranapanema, este último recoberto pelos sedimentos Fanerozoicos da Bacia do Paraná (Mantovani & Brito Neves 2005). A Província Tocantins compreende as Faixas Araguaia e Paraguaia, desenvolvidas na margem leste do Cráton Amazonas, e a Faixa Brasília enquanto na margem oeste do Cráton São Francisco (Pimentel et al, 2000; Dardenne et al, 2000). A faixa Brasília se encontra situada na porção central da Província Tocantins e aflora por uma extensão 1200 km de direção N-S e se caracteriza também pela presença de um importante granitogenese de carater pre-, sin- e pós-colisional (Pimentel et al, 1999; Marini et al, 1981; Fuck, 1994; Dardenne, 2000).

A Faixa Brasília é marcada por dois ramos de orientação distinta: um ramo norte de orientação NE, e outro ramo sul de orientação NW. Estes dois ramos se encontram na altura do paralelo de Brasília, formando a inflexão dos Pirineus a qual se encontra inserida na porção central entre dois grandes complexos granulíticos os quais são constituídos pelos Complexos Barro Alto e Niquelândia e o Complexo Ultramáfico Cana Brava de idades Paleo-Neoproterozoica, estes lineamentos se encontram intrudidos por dois corpos intrusivos ao longo da direção E-W, representativos da suíte Itapuranga (álcali granito de Itapuranga e sieníto de Uruana) (Souza et al, 1993, Lacerda Filho & Oliveira 1995, Oliveira 1997) de idades de cristalização de 624 ± 10 Ma e 618 ± 4 Ma respectivamente, Essas intrusões são contemporâneas, ou mais jovens, que o pico metamórfico Brasiliano na porção sul da Faixa Brasília. Seu alojamento ao longo do lineamento dos Pireneus sugere tratar-se de corpos sin-tectônicos em relação a essas estruturas, tendo os magmas originais cristalizados em zonas de transtensão ao longo das falhas (Pimentel et al, 2003).

2. GEOLOGIA LOCAL

O sieníto de Uruana encontra-se dentro da parte norte do complexo granulítico Anápolis-Itauçu (com idades de cristalização que variam entre 760 e 650 Ma e pico metamórfico em 680 Ma Della Giustina et.al., 2011). Este compreende ortogranulitos, parágranulitos, complexos máfico-ultramáficos.

Este sieníto apresenta contato tectônico marcado com zonas miloníticas com as seguintes rochas encaixantes: (I) rochas ortognaissicas de idades desconhecidas que se encontram incluídas dentro do complexo Anápolis-Itauçu, (II) sequências vulcânicas do rio Peixe de possíveis idades Paleo-Neoporterozoicas composta por anfibolitos, rochas calcissilicáticas, mica-xistos com granada e estaurolita e em menor proporção rochas metavulcanicas felsicas (Oliveira 1997), (III) grupo Araxa formada por dominantemente por micaxistos como também calco-xisto, clorita±muscovita-xisto, staurolita- xisto e xisto feldespatico, os quais são derivados da plataforma continental de margem passiva com afinidade turbiditica (Fuck et al, 1994), (IV) sequência serra Dourada de idade desconhecida e formada principalmente por quartzitos e mica-xistos (Oliveira, 1997).

3. RESULTADOS

3.1 *ESTUDOS PETROGRÁFICOS*

O sieníto de Uruana é um corpo de dimensões 60x20 km e encontra-se alongado em direção E-W e está constituído essencialmente: (I) quartzo-monzonitos a sienítos de granulação meia a grossa que apresentam diferentes estágios deformacionais, de proto-

milonitos a milonitos com uma textura porfíritica primaria preservadas com fenocristais centimétricos de microclínio de tipo pertitico. A paragênese metamórfica de fácies xisto-verde é constituída por plagioclasio, quartzo, biotita, actinolita, epidoto, titanita. Clinopiroxênios primários são preservados nos núcleos dos anfibólios. O corpo sieníticos se caracteriza pela presencia de enclaves microgranulares máficos (MME), de tamanhos centimetricos a decimetricos, com abundantes biotita e actinolita.

3.2 *GEOQUIMICA*

Em termos de conteúdos de álcalis as rochas do sieníto de Uruana são rochas de afinidade alcalina com tendências a sub-álcalinas saturadas em sílica, dominantemente Metaluminosas, existindo algumas amostras Peraluminosas. As rochas do sieníto de Uruana tem teores de SiO_2 que variam entre 50 e 67%. Apresentam razões K_2O/Na_2O que variam entre 2 e 5%, com conteúdos de K_2O que se aproxima a 7wt.%, apresentando também conteúdos de MgO entre 2 e 9 wt.% e TiO_2 menores que 2 e de acordo com os diagramas de classificação de Foley (1987), as rochas estudadas plotam no campo transicional (IV) entre o grupo (I) e o grupo (III).

As rochas do sieníto de Uruana apresentam fortes enriquecimentos de ETR Leves, exibem depleção high field strength elements (HFSE), como Th, Ta, Nb e Ti em contraste com enriquecimentos dos large-ion lithophile elements (LILE); Sr (500-1200 ppm), Rb (200-700 ppm) e Ba (600-2900 ppm) acompanhados de uma anomalia de Nb, Ta, e Ti. (Figura 1).

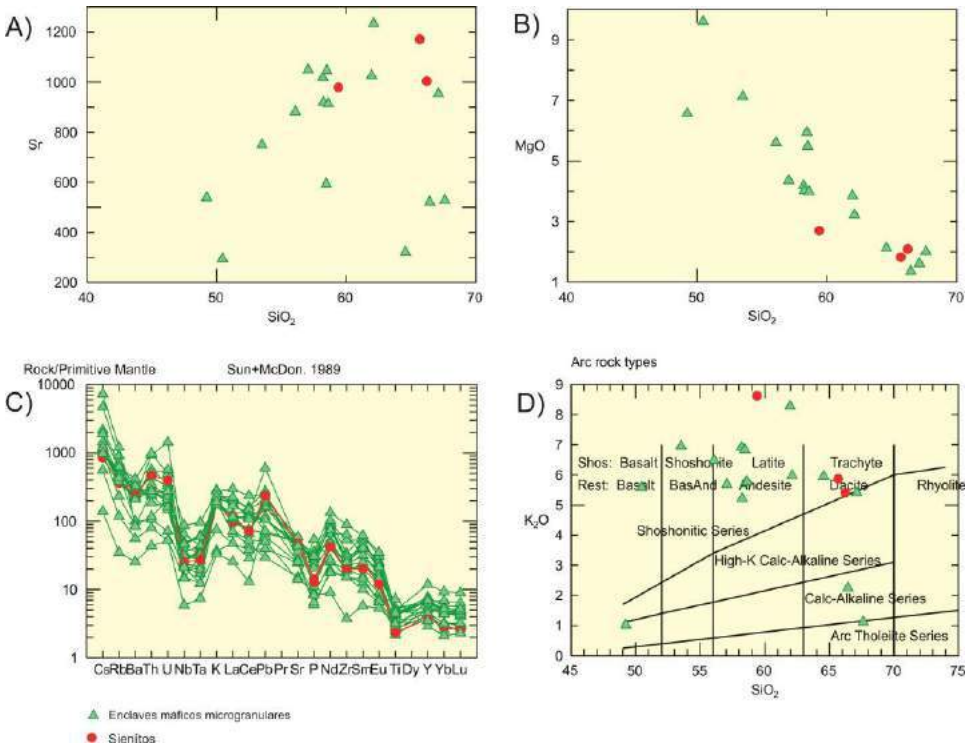


Figura 1- A e B) Diagramas de Hacker de Sr vs SiO_2 e MgO vs SiO_2, C) Diagrama multielementar normalizado respeito al manto primitivo McDonough. & Sun (1989), D) Diagrama K_2O versus SiO_2 para classificação das séries magmáticas de Peccerillo e Taylor (1976)

4. DISCUSSÔES E CONCLUSÕES

Os enclaves d o sieníto de Uruana são classificados como rochas ultrapotássicas e apresentam similaridades mineralógicas e geoquímicas com rochas lamprófiricas tipo minettes, provavelmente produto da fusão de porções do manto litosférico metassomatisado durante um evento prévio de subdução, devido a contaminação de rochas crustais o que concorda com Pimentel (2003).

A presença de uma enclave de afinidade lamproítica sugere a que as rochas do complexo sienítico de Uruana possam ter sido gerada por uma mistura entre magmas de composição lamproítica e magmas potássicos de origem crustal.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Foley, S.F.; Venturelli, G.; Green, D.H.; Toscani, L.. 1987. **The ultrapotassic rocks: Characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models**: Earth-Science Reviews, v. 24, p. 81–134.

Lacerda Filho, J. V.; Oliveira, C. C.. 1995. **Geologia da Região Centro-Sul de Goiás**. Boletim de Geociências do Centro-Oeste, 18(1/2):3-19.

Mantovani, M. S. M. & Brito Neves, B. B.. 2005. **The Paranapanema lithospheric lock: its importance for Proterozoic (Rodinia, Gondwana) supercontinent theories**. Gondwana Research, 8, 303–315.

Oliveira,C.C.;1997. **Folha SD.22-Z-C-VI, Itaguaru. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB. Brasilia**, CPRM, 107 p.

Pimentel, M.M., Fuck, R.A., Jost, H., Ferreira Filho, Botelho N. F. 1999. **Granites and the geodynamic history of the neoproterozoic Brasília belt, Central Brazil: a review.** *Lithos. 463–483*

Pimentel, M.M.; Dantas, E.L.; Fuck, R. a.; Armstrong, R. a.. 2003. S**hrimp and conventional U-Pb age, Sm-Nd isotopic characteristics and tectonic significance of the K-rich Itapuranga suite in Goiás**, central Brazil: Anais da Academia Brasileira de Ciencias, v. 75, p. 97–108.

Souza E.C.; Marques M.T.G.; Cavalcante C.J.; Camargo M.A.. 1993. **Lithogeochemical panorama of the subalkaline (shoshonitic) Itapuranga Suite, SE Goiás State, central Brazil**. In: WORKSHOP MAGMATISMO GRANÍTICO E MINERALIZAÇÕES ASSOCIADAS, 1.; Resumos Expandidos... Rio de Janeiro, Acad Bras Ciênc p. 82.

Caracterização geoquímica das rochas vulcânicas da bacia de rifte jurássico de Cañadón Asfalto, Chubut, Argentina.

Lucas Batista Albergaria de MAGALHÃES[1]; Natália HAUSER[2], Marcelo SOARES[2], Nora CABALERI[3], SILVA NIETO Diego[4]

[1]Instituto de Geociências – Universidade de Brasília, lucasalbergaria@gmail.com.

[2]Laboratório de Estudos Geodinâmicos do Instituto de Geociências - Universidade de Brasília. nataliah@unb.br

[3]Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina. ncabaleri@gmail.com

[4]Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Av. Julio A. Roca 651, 10_ Piso, C1067ABB Buenos Aires, Argentina. diego.silvanieto@segemar.gov.ar

Resumo A bacia de Cañadón Asfalto surgiu em decorrência de eventos extensionais durante a abertura do Oceano Atlântico no Jurássico Inferior, sendo classificada como rifte ou *pull-apart.* Petrografia e geoquímica do embasamento da bacia, Formação Lonco trapial e dos basaltos da Formação Cañadón Asfalto foi realizada com o objetivo dea caracteriação as rochas pré-rift e syn-rift. A Formação Lonco Trapial é classificada como um Traqui-andesito basáltico apresentam forte alteração hidrotermal e as análises geoquímicas determinaram que a rochas desse embasamento apresentam forte afinidade com ambientes de arco. Os basaltos da Formação Cañadón Asfalto, classificados como basaltos alcalinos e caracterizados por ter texturas ofíticas, sub-ofíticas e porfiríticas, com uma grande presença de fenocristais de olivina e plagioclásio peretceriam a ambientes de intraplaca. As análises geoquímicas em conjunto com dados geocronológicos prévios determinam que o vulcanismo Jurássico associado a formação dessas rochas apresenta gênese combinada de rochas geradas em margem de subducção ativa e extensão litosférica.

1. Introdução e contexto geologico

A bacia de Cañadón Asfalto classificada como Rifte ou *pull-apart* (Silva Neto et. al 2007), foi originada como consequência de eventos extensionais relacionados com a abertura do Oceano Atlântico durante o Jurássico Inferior e Médio (Cabaleri et AL., 2010; Cúneo et AL., 2012. A mesma compreende uma sequência vulcano- sedimentar e está exposta na região central de Chubut, Patagônia, ao Sul da Argentina. A bacia pode ser subdividida em três sub-bacias: (1) Cerror Cóndor ao sul, (2) Fossati ao nordeste e (3) Llanquetruz ao norte. O embasamento da bacia é composto pela Formação Lonco Trapial, formado por rochas vulcano clásticas e vulcânicas de natureza andesítica. A Formação Cañadón Asfalto, se apoia sobre a Formação Lonco Trapial em contacto gradacional. A Formação Cañadón

Asfalto, que representa o preenchimento da bacia, pode ser subdividida em dois membros: (1) Las Chacritas (inferior) caracterizada por derrames basálticos intercalados com litofácies lacustres profundas e horizontes evaporíticos e deformação sin-sedimentar e (2) Membro Puesto Almada (superior) caracterizado por litofacies claticas e vulcanismo ácido. As rochas da base da Formação foram datadas pelo-método-U-Pb em zircão em 178 Ma (Cúneo et al., 2013). As rochas da Formação Lonco Trapial estariam relacionadas à etapas de pre-rifte, a sequência do Membro Las Chacritas à etapa de syn-rifte e o Membro Puesto Almada à etapa de postrifte. A proposta deste trabalho foi à caracterização petrográfica e geoquímica das rochas vulcânicas básicas da Formação Cañadón Asfalto nas três sub-bacias e da Formação Lonco Trapial. O objetivo do mesmo foi comparar a geoquímica das rochas de pre-rifte e syn-rifte para entender a evolução magmática da área.

2. Materiais e Métodos

O estudo baseou-se na descrição petrográfica detalhada de 5 amostras utilizando o microscópio de luz transmitida e em analises de elementos maiores, menores e traços. A descrição petrografica permitiu reconhecer as diferentes texturas e identificar os minerais presentes. Para as analises de elementos maiores foram elaborados discos de vidro para serem analisados na Fluorescência de raios-X marca Rigaku ZSX Primus II, instalada no Laboratório de Geocronologia da UnB. As análises de elementos menores, traço e terras raras foram feitas na Universidade de Campinas (Quadrupole ICPMS X Series^{II}).

3. Resultados e discussões

A amostra LTCT-1, da Formação Lonco Trapial, apresenta textura holocristalina, porfirítica com fenocristais de plagioclásio, clinopiroxênio e quartzo imersos em matriz microcristalina composta por quartzo, plagioclásio e clinopiroxênio. As amostras CAB-3, CAB-5 e CAV-71 do Membro Las chacritas da sub-bacia de Cerro condor, apresentam textura holocristalina, inequigranular, porfirítica com porções ofíticas a subofíticas caracterizam estas rochas. Ocorrem fenocristais de plagioclásio e olivina imersos em uma matriz composta por microcristais de clinopiroxênio e plagioclásio.

No diagrama TAS (Le Bas et. al, 1986) os basaltos analisados caem no campo das rochas alcalinas, sendo que os basaltos da sub-bacia de Cerro Cóndor foram classificados como basalto alcalinos e os basaltos da sub-bacia de Llanquetruz como Traqui-basaltos. A amostra LTCT-1, que representa o embasamento cai no campo da serie subalcalina sendo classificado como Traqui-andesito basáltico. Os diagramas de variação: FeO x Al_2O_3, P_2O_5 x

Al_2O_3, Na_2O x Al_2O_3 e MgO x Al_2O_3 permitiram determinar os basaltos como uma série magmática, sendo os basaltos de Cerro Cóndor menos evoluídos e os basaltos de Llanquetruz mais evoluídos. Os diagramas das terras raras normalizados ao Manto Primitivo mostram anomalia negativa do európio o que indica a presença de plagioclásio na fonte. A forte inclinação de (La/Sm)N e (Gd/Yb)N indicam a possível presença de granada na fonte das amostras de Cerro Cóndor, o que não ocorre com a amostra de basalto da sub-bacia de Llanquetruz. Os dados de elementos menores, traço e terras raras obtidos foram diagramados em alguns diagramas de classificação de ambientes. Os resultados obtidos podem ser observados na descrição da tabela 1.

Tabela 2 - Características das rochas segundo os diagramas.

Diagrama	**Classificação**		
	Cerro Cóndor	**Llanquetruz**	**Lonco Trapial**
SiO_2 x Zr/TiO_2 (Winchester & Floyd, 1977)	Basalto Alcalino	Basalto Alcalino	Andesito
Zr/Ti x Nb/Y (Pearce 1996)	Basalto	Basalto	Andesíto/ Basalto Andesítico
Th x Zr/177 x Nb/16 (Wood, 1980)	Basalto de Arco/ E-MORB	Basalto de Arco	Basalto de Arco
Th/Yb x Ta/Yb (Wilson, 1989)	Margem Continental Ativa	-	-
Zr x Ti/100 x Y*3 (Pearce & Cann, 1973)	Intraplaca	Intraplaca/ Calcialcalino	-

Ambiente de geração

As anomalias negativas de Nb e Ta indicam que o traqui-andesito basáltico da Formação Lonco Trapial poderia ter sido gerada num ambiente de arco. Isso também é evidente no diagrama Th x Zr/117 x Nb/16 no qual a amostra cai no campo de basaltos de arco. Para análise comparativa dos basaltos, foram utilizados os dados geoquímicos de uma amostra retirada em uma zona de magmatismo de rifteamento continental no Quênia (Castilho et. al, 2014). As análises dos basaltos e ferrobasaltos dessa região apresentam alto grau de semelhança com os basaltos de Cañadón Asfalto, evidenciando que processos equivalentes ocorrem nas duas regiões.

Os diagramas Harker nos permitem determinar as amostras de Cerro Cóndor como menos evoluídas, já a de Llanquetruz como a mais evoluída em relação ao processo de cristalização fracionada. Em termos de sílica, elas apresentam conteúdos similares. Nos diagramas de discriminação Th x Zr/177 x Nb/16 e Zr x Ti/100 x Y*3, os basaltos são caracterizados tanto como basaltos de intraplaca, como basaltos de arco e E-MORB, não sendo conclusivo. Uma combinação de margem de subducção ativa e extensão litosférica são sugeridas como cenário para o ambiente de formação desse vulcanismo Jurássico. Além dos dados obtidos, análises isotópicas (Nd) com o objetivo de vislumbrar as possíveis fontes estão sendo feitas.

Referências

Castillo PR, Hilton DR and Halldórsson SA (2014) Trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of Rungwe Volcanic Province, Tanzania: implications for a Superplume source for East Africa Rift magmatism. *Front. Earth Sci*. **2**:21. doi: 10.3389/feart.2014.00021

Cabaleri, N.G., Silva Nieto, D.G., Armella, C., Gallego, O.F., Cagnoni, M.C., Ramos, A.M. and Panarello, H.O. 2008a. Estratigrafía de la Formación Cañadón Asfalto (Jurásico Superior). Localidades tipo: Río Chubut medio, Depocentro de Cerro Cóndor, Cuenca de Cañadón Asfalto, Patagonia, Republica Argentina. 17° Congreso Geológico Argentino (San Salvador de Jujuy, 2008), Actas, p. 821–822.

Cabaleri, N.G., Volkheimer, W., Silva Nieto, D.G., Armella, C., Cagnoni, M.C., Hauser, N., Matteini, M. and Pimentel, M.M. 2010b. U—Pb ages in zircons from Las Chacritas and Puesto Almada members of the Jurassic Cañadón Asfalto Formation, Chubut province, Argentina. 7th South American Symposium on Isotope Geology (Brasilia, 2010), Short papers, p. 190–193.

Michael J. Le Bas, Le Maitre & Zanettin, A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali – silica diagram. Journal of Petrology. Oxford. Vol. 27, pp. 745-750, 1986.

Pearce, J. A. 1996. A user's guide to basalt discrimination diagrams. In: Wyman, D. A. (ed.) Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration. Geological Association of Canada, Short Course Notes 12, 79–113.

Pearce, J. A. & Cann, J. R. (1973). Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. Earth and Planetary Science Letters 19, 290–300.

Winchester, J.A., and Floyd, P.A., 1977, Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements: Chemical Geology, v. 20, p. 325-343.

Espectometria de Micro-Raman Aplicada ao Estudo de Minerais de Alta Pressão (reidita) no Domo de Araguainha (GO-MT).

MACHADO, Raiane[1] , HAUSER, Natália[2] , RUBIM, Joel C.[3], NOVAIS RODRIGUES Eduardo[1]

[1] Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, raiane.fcmachado@gmail.com
[2] Laboratório de Geocronologia, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, nataliah@unb.br
[3] Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, jocrubim@gmail.com
[1] Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, enrmesmo@hotmail.com

RESUMO

Com o objetivo de identificar o mineral reidita, dois grãos de zircão, provenientes de uma amostra de brecha monomictica localizada no central *uplift* da estrutura de impacto de Araguainha foram analisados utilizando espectrometria Raman (Renishaw in Via). A reidita é um polimorfo de alta pressão de zircão ($ZrSiO_4$), gerada a partir de 30 GPa até 80 GPa através da polimorfização da estrutura cristalina do zircão. As amostras utilizadas foram selecionadas, pois elas apresentavam feições como granularização e presença de baddeleyita nas bordas que indicam condições de PT mais altas que aquelas requeridas para a formação de reidita. As analises efetuadas não permitiram a identificação deste mineral. A ausência deste mineral nas amostras estudadas pode se dever a dois motivos: 1) realmente não existe e 2) ela existiu mais a temperatura alcançada foi maior de 1200°C, temperatura a partir da qual a reidita se reverte a zircão.

PALAVRAS-CHAVE: Domo de Araguainha, reidita, crateras de impacto complexas, micro-Raman.

1. Introdução

O zircão é um mineral muito comum e vários tipos de rochas, suscetível de ser datado pelo método U-Pb e que aguenta condições de PT muito altas. Nos últimos anos ele bem sido amplamente utilizado na determinação das condições de PT no estudo de crateras de impacto (Wittmann et al., 2005; Timms et al., 2012). O zircão pode adquirir feições com o aumento da P e T, feições típicas de metamorfismo de impacto como deformações planares (PDF - *planar deformation features*), granularização, decomposição para baddeleyita e silica e mesmo transformação para reidita.

O mineral reidita é um polimorfo de alta pressão de $ZrSiO_4$ cuja ocorrência natural é rara. Ate o presente esse mineral foi apenas identificado em quatro crateras de impacto na Terra: Chesapeake Bay Crater e Rock Elm (Estados Unidos) Reis Crater (Alemanha) e Xiuyan Crater (China). A fase de transformação de zircão em reidita começa em aproximadamente 30 GPa e se completa a 80 GPa passando de uma estrutura cristalina

de zircão para uma estrutura cristalina do tipo scheelita ($CaWO_4$) e também resultando em um aumento de densidade em relação ao zircão. A espectrometria de micro-Raman é um método que permite a diferenciação de minerais a partir de sua estrutura cristalina, portanto ele possibilita a diferenciação entre minerais e seus respectivos polimorfos. Por isso, este método vem sendo amplamente utilizado neste contexto, tanto para a caracterização de reidita, quanto para polimorfos de alta pressão de quartzo, coesita e stishovita (Chen, 2013; Gucsik et AL., 2002).

O Domo de Araguainha é uma cratera de impacto localizada no estado de Mato Grosso (MT), entre as cidades de Araguainha e Ponte Branca. Ele representa uma estrutura concêntrica de aproximadamente 40 km de diâmetro (Engelhardt et al., 1992) resultado do impacto de um bólido de aproximadamente 2 km de diâmetro na porção nordeste da Bacia do Paraná, no limite Permiano-Triássico. Os estudos efetuados ate o momento indicam que as máximas pressões alcançadas foram de 27 GPa (Martinez and Sharer, 1994) ou maiores a 40 GPa (Hauser et al., 2014). Nos grãos de zircão analisados das brechas de impacto do *central uplift* do Domo de Araguainha, as feições antes mencionadas foram observadas (Tohver et al., 2012; Hauser et al., 2014), exceto a presença de reidita. O objetivo do presente trabalho foi a identificação do mineral reidita, em grãos de zircão de uma amostra de brecha monomictica do *central upift,* utilizando espectrometria Raman, para precisar melhor as condições de P alcançadas durante o impacto.

2. Geologia

O Domo de Araguainha é uma cratera erodida do tipo complexa onde, são identificados um núcleo soerguido (*central uplift*) e estruturas que o circundam como, depressões e vales anelares, arcos de colinas isoladas e terraços escarpados (Crósta, A. P., 2002). O granito alcalino do embasamento (pré-devoniano), aflora no centro desse núcleo assim como as brechas de impacto com matriz fundida, polimíticas e monomíticas de arenitos,. São identificados também diques de cor avermelhada de espessura de 10 a 100 cm, e de veios de brecha de alguns centímetros de espessura cortando o granito. As litologias encontradas nas estruturas anelares tratam-se das rochas sedimentares da Bacia do Paraná, Fm. Ponta Grossa, de idade Devoniana, e Fm. Aquidauana, de idade Carbonífera.

3. Materiais e Métodos

Os grãos de zircão estudados são provenientes da brecha monomítica (amostra AM-21B) da porção nordeste da cratera de Araguainha. As amostras foram previamente pré-

concnetradas por método gravimétricos e montadas em uma fita dupla faz. Foram obtidas imagens de elétrons secundários (SE) na superfície dos grãos e imagens de elétrons retro-espalhados (*Back-scattering eletron image-BSE*) e de cathodo-luminescência (*Cathodoluminiscence-CL*) na parte interna. Para isso foi usado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL QUANTAS 450 instalado no Laboratório de Geocronologia da UnB. Aqueles grãos com evidencias de metamorfismo de impacto foram levados no micro-Raman de marca Renishaw inVia ConFocal, instalado no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB para identificar o mineral reidita.

4. Resultados e Discussões

Foram realizadas análises em dois grãos de zircão. O zircão Z-24 se caracteriza por apresentar granularização e possíveis PDFs (Fig. 1a), entanto que o zircão Z-58 apresenta granularização e fraturas não planares. As analises por microRaman efetuadas em duas áreas permitiram a identificação de picos a ~1000 cm^{-1} característicos da zircão.

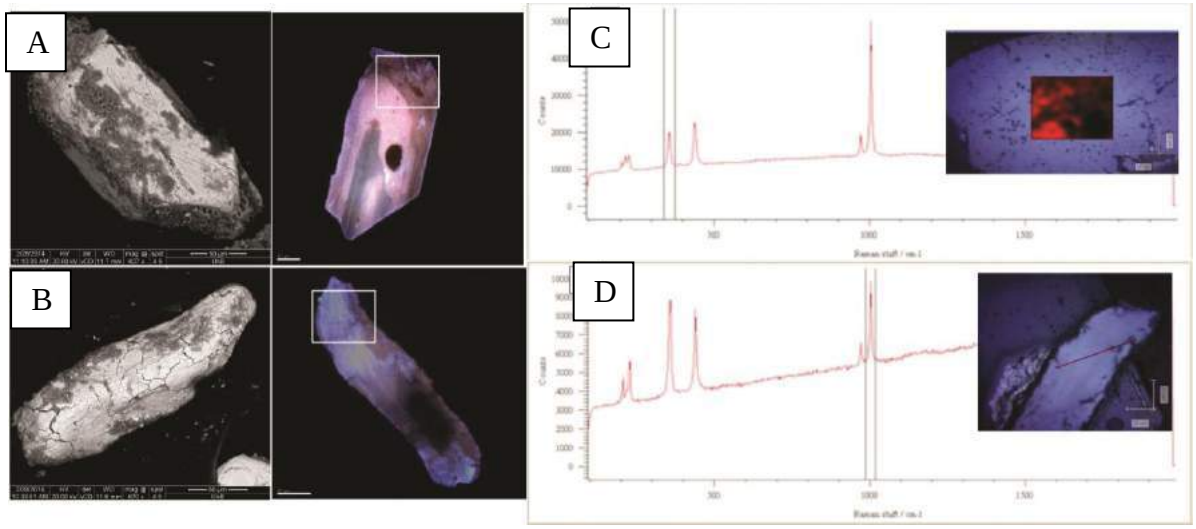


Figura 1: A e B correspondem às análises feitas nos zircões Z-24 e Z-58, com suas respectivas imagens de back-scattering (a izquerda) e cathodo-luminescência (a direita). C e D correspondem aos locais onde as análises foram realizadas nos zircões e seus respectivos espectros.

O mineral reidita não foi identificado durante este trabalho e também não foi identificado em trabalhos prévios em Araguainha. Isso sugere duas hipóteses, o que as pressões atingidas não foram superiores a 40 GPa ou que a reidita existente tenha sido revertida a zircão a

temperaturas post-impacto superior a 1200°C, limite superior do campo de estabilidade deste mineral.

A primeira hipótese é descartada em função da presença de feições como decomposição para baddeleyita e granularização que indicam que estes minerais foram submetidos a pressões maiores a 40 GPa. Na segunda hipótese, da reversão da reidita para zircão, deve ser testada a presença de minerais de alta temperatura como lechatelierita. A presença de impurezas ou metamictização nos grãos de zircão aumenta o campo de estabilidade do mesmo, o qual poderia ser outra explicação para a ausência de reidita no Domo de Araguainha.

Referências Bibliográficas

Chen, M., Yin, F., Li, X., Xie, X., Xiao, W., Tan, D., 2013. Natural occurrence of reidite in the Xiuyan crater of China. Meteoritics & Planetary Science 48.

Crósta, A. P., 2002. Domo de Araguainha, GO/MT – O maior astroblem da América do Sul. In: Schobbenhaus,C.; Campos, D. A. ;Queiroz, E.T.; Winge, M.; Berbert-Born, M. L. C. (edits.) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. 1. ed. Brasília: DNPM/CPRM-Comissão Brasileira Dde Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), 2002, v.01: 531-540.

Engelhardt, W., Matthai, S., Walzebuck, J., 1992. Araguainha impact crater, Brazil. I. The interior part of the uplift. Meteoritics 27.

Gucsik, A., Koeberl, C., Brandstatter, F., Reimold, W.U., Libowitzky, E., 2002. Cathodoluminescence, eletron microscopy, and Raman spectroscopy of experimentally shock-metamorphosed zircon. Earth and Planetary Science Letters, 202 (2002) 495-509.

Hauser, N., Matteini, M., Brown, M., Novais, E., Cuadros, F. A., Pereira, L., 2014. Shoecked zircons from Araguainha impact structure, Brazil: Textural evidences for high pressure (>40 GPa) conditions?. 77th Annual Meteoritical Society Meeting (2014).

Martinez, I., Schärer, U., 1994. Determination of shock-wave peak pressure and Rb-Sr isotope systematics in a granite from the Araguainha impact crater (Brasil). Lunar and Planetary Institute, LPSC XXII.

Timms, N., Reddy, S., Healy, D., Nemchin A., Grange, M., Pidgeon, R., and Robert Hart, R., 2012. Resolution of impact-related microstructures in lunar zircon: A shock-deformation mechanism map. Meteoritics & Planetary Science 47.

Tohver, E., Lana, C., Cawood, P.A., Fletcher, I.R., Jourdan, F., Sherlock, S., Rasmussen, B., Trindade, R.I.F, Yokoyama, E., Souza Filho, C.R., Marangoni, Y., 2012. Geochronological constraints on the age of a Permo-Triassic impact event: U-Pb and $^{40}Ar/^{39}Ar$ results for the 40 km Araguainha structure of central Brazil. Geochimica et Cosmochimica Acta 86 (2012) 214-227.

Wittmann, A., Kenkmann, T., Schmitt, R. and Stöffler, D., 2006. Shock-metamorphosed zircon in terrestrial impact craters. Meteoritics & Planetary Science41.

Yokoyama, E., 2013. Petrology and Magnetism of the Impact Structures from Paraná Basin: Insights into the cratering process. 259 pp, Thesis (PhD) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013

Anfibolitos da Sequência Vulcanossedimentar Rio Veríssimo – Faixa Brasília: ambientes de geração de magmas

Pedro F. PIAUILINO[1], Natalia HAUSER[1], Elton L. DANTAS[1], Marcelo SOARES[1], José Eloi G. CAMPOS[1], Percy B. W. KLEIN[1]

[1] Instituto de Geociências, Universidade de Brasília – UnB. pfpiauilino@hotmail.com

Resumo: A Sequência Vulcanossedimentar Rio Veríssimo é localizada a sul da zona interna da Faixa Brasília, próximo aos municípios de Pires do Rio e Ipameri, Goiás. Intrudidos entre rochas metavulcânicas Neoproterozoicas ocorrem corpos de anfibolitos (metabasaltos a metagabros) alongados no sentido N-S, apresentando características geoquímicas tanto de fontes magmáticas do tipo E-MORB (Enriched Mid-Ocean Ridge Basalts) quanto OIB (Ocean Island Basalts), podendo ser interpretadas respectivamente de ambiente tectônico de margem de placa ou de intra-placa. Contudo, há vários fatores que podem intervir na interpretação geotectônica de formação e de evolução do contexto regional da área, devido os diversos processos sobrepostos a essas rochas.

Palavras-chave: anfibolito, geoquímica, Rio Veríssimo, OIB, E-MORB.

1. Introdução

As gerações de magmas nos processos tectônicos são influenciadas diretamente pela relação entre a composição do manto, suas interações com a crosta e os processos tectônicos atuantes, seja na evolução do arco vulcânico, na geração de uma bacia de *back-arc* ou até mesmo em rifts continentais. A geoquímica dos elementos maiores, menores e traços é uma ferramenta essencial para o estudo geotectônico da evolução e dos processos magmáticos envolvidos de tais regiões.

O projeto visa à caracterização geoquímica de amostras de anfibolitos presentes na Sequência Vulcanossedimentar Rio Veríssimo com a finalidade de se inserir as rochas da sequência num ambiente geológico adequado e contextualizá-lo dentro da evolução da Faixa Brasília meridional.

2. Geologia

Na região de Pires do Rio, sudeste do Estado do Goiás, encontram-se rochas típicas de arco vulcânico tectonicamente justapostas e são subdivididos em Sequência Metavulcanossedimentar Maratá a oeste e Sequência Metavulcanossedimentar Rio Veríssimo a leste, basicamente compreendidas por xistos de geoquímica dacítica a riolítica

sub-alcalinas e peraluminosas (Pimentel *et al*., 1995), sobrepostas por metapelitos, metagrauvacas, quartzitos micáceos e quartzo xistos (Dardenne *et al.,* 1991). Além disso, ocorrem intrusões de granitos e leucogranitos sin a pós-tectônicos, e corpos alongados preferencialmente no sentido norte-sul de anfibolitos finos a médios, cartografados durante o Trabalho Final de Graduação da Universidade de Brasília de 2013 (Figura 1).

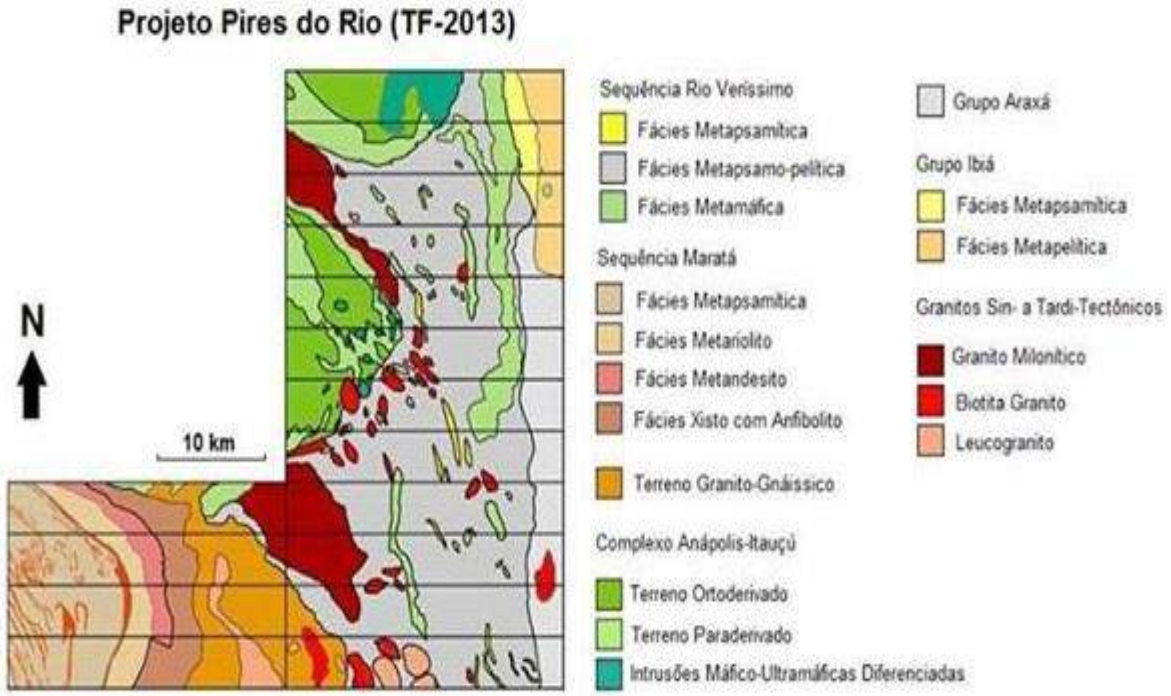


Figura 1: Mapa do Trabalho Final de Graduação da Universidade de Brasília de 2013, mostrando os corpos de anfibolitos (fácies metamáfica) cartografados na Sequência Rio Veríssimo, de coloração cinza.

3. Resultados: Geoquímica

As análises geoquímicas de elementos maiores, menores e traços pertencentes ao Projeto Pires do Rio e ao trabalho de Klein (2008) apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório ACME. Um total de 7 das Unidades Rio Veríssimo e Araxá foram analisadas e interpretadas. Com os dados, foram gerados no *software* IGPET diferentes gráficos de classificação e variação a fim de analisar o contexto tectônico e magmático das intrusões metamáficas (Figura 2).

De acordo com os dados geoquímicos apresentados, é possível a distinção de dois grupos de anfibolitos. Cinco amostras apresentaram uma distribuição de Terras Raras com afinidades E-MORB e as duas restantes apresentaram afinidades OIB (Figura 2a). Nos diagramas da Figura 2b é possível observar que essas 5 amostras com afinidade E-MORB caem no campo de basaltos de margem de placa convergente (Pearce & Gale 1977) e no campo de basaltos enriquecidos tipo E-MORB (Wood 1980). As duas amostras com

afinidade OIB caem no campo de basaltos de intraplaca (Pearce & Gale 1977) e no campo C de basaltos tipo OIB de rifte (Wood 1980).

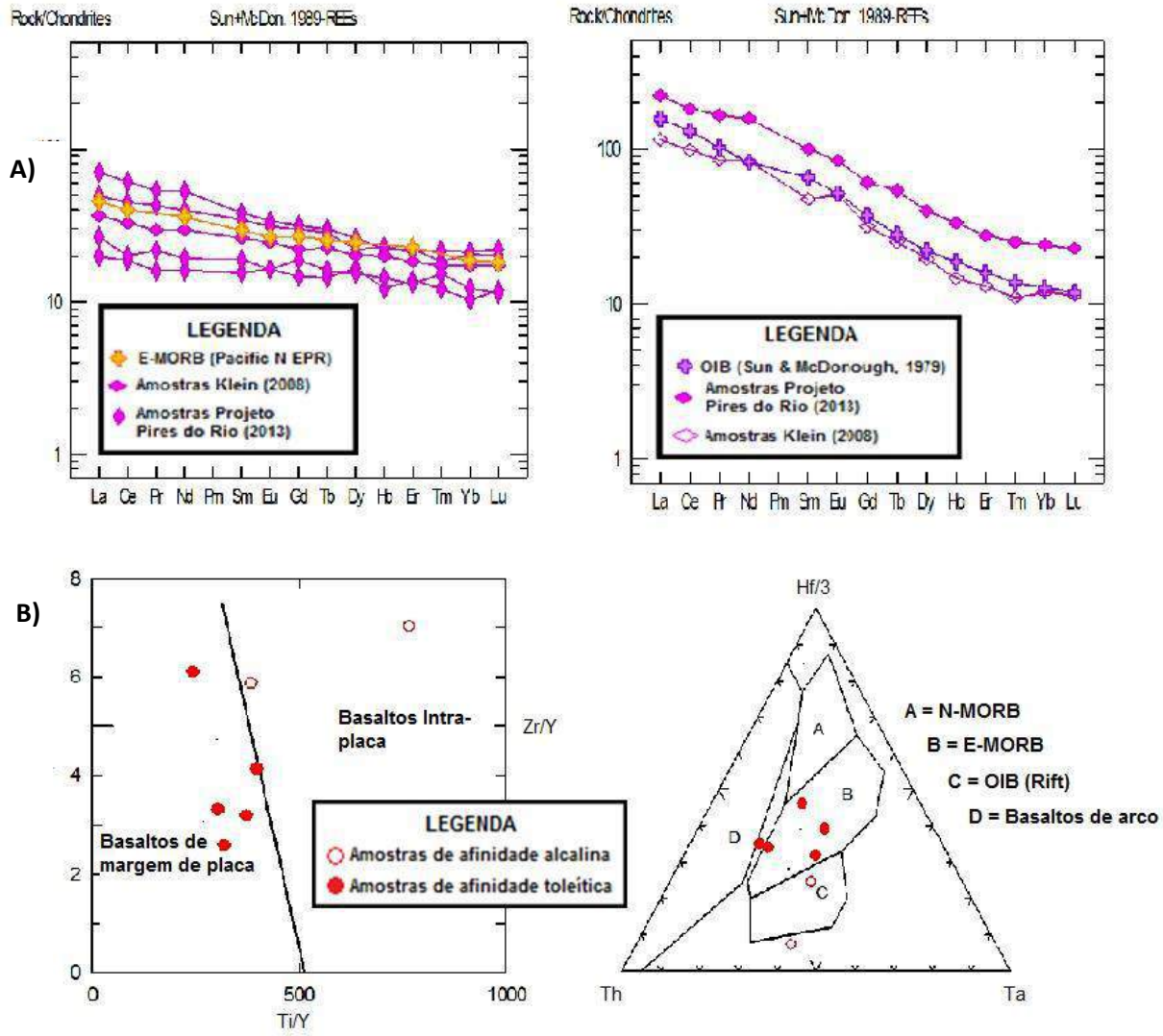


Figura 2: a) Padrões de ETRs normalizados ao condrito de Sun & McDonough (1989) dos dois grupos de anfibolitos reconhecidos. Amostras comparativas foram plotadas com os padrões típicos de fontes E-MORB (esquerda) e OIB (direita). b) Diagramas de Pearce & Gale (1977) à esquerda, e Wood (1980) à direita, mostrando respectivamente o possível ambiente de geração dos magma relacionados aos dois grupos de anfibolitos da Sequência Metavulcanossedimentar Rio Veríssimo.

4. Discussão

Em função dos resultados obtidos, estima-se a possibilidade de que possa haver uma heterogeneidade de fonte magmática, talvez relacionada a diferentes estágios evolutivos durante a história tectônica da região, apesar das possibilidades de presença de

fluidos durante processos de subducção de placas, contaminação de crosta continental ou até de remobilização de elementos e consequentemente desvios nas características geoquímicas primárias devido ao metamorfismo e ao forte intemperismo da região.

Contudo, no contexto geotectônico evolutivo da área, a geoquímica pode evidenciar a possibilidade da existência de diferentes ambientes, podendo haver anfibolitos relacionados a arcos vulcânico, *back arc,* ou relacionados ao posterior relaxamento do orógeno. A associação da geoquímica de rocha com outras ferramentas, como os isótopos radiogênicos, poderia melhorar o entendimento sobre os possíveis ambientes geradores de magma, melhorando a acurácia na investigação geológica.

5. Referências Bibliográficas

DARDENNE M.A., FUCK R.A., MENESES P.R., PIMENTEL, M.M. 1991. Mapa Geológico - Projeto Sucuri. Brasília, UnB (Undergraduate Final Essay)

KLEIN P.B.W., 2008. Geoquímica de Rocha Total, Geocronologia de U-Pb e Geologia Isotópica de Sm-Nd das Rochas Ortognáissicas e Unidades Litológicas Associadas da Região Ipameri – Catalão (Goiás). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Univerdade de Brasília – UnB.

PEARCE, J. A. & GALE, G. H. 1977. Identification of ore deposition environments from trace element geochemistry of associated igneous host rocks; In Volcanic processes in ore genesis; Institute of Mining and Metallurgy, London, 14-24.

PIAUILINO P.F., MAIA J. G. A., SCHMIDT K. C. S. 2013. Projeto Final de Graduação em Geologia – Projeto Pires do Rio. Universidade de Brasília – UnB. 127p.

PIMENTEL M.M. & FUCK R.A. 1992. Neoproterozoic crustal accretion in Central Brazil. Geology, 20:375-379.

PIMENTEL M.M., FUCK R.A., D'EL REY SILVA L.J.H.. 1995. Dados Rb-Sr e Sm-Nd de rochas graníticas da região de Jussara e a cidade de Goiás: Implicações para a natureza do limite entre terrenos arqueanos e neoproterozóicos em Goiás: In: Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, 5, Goiânia, Ata Goiânia: 137-140.

ROLLINSON H. 1993. Using Geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman & Technical. 352p.

SUN S.S. AND MCDONOUGH W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. (Eds.), Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society, v. 42 p. 313/345, 1989.

WOOD D.A., 1980, The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Terciary volcanic province. Earth Planet, Sci. Lett., 50, 11-30.

Prospecção, Modelagem Geoquímica e Geoestatística de Depósitos Minerais

Assinatura geoquímica do minério hematítico compacto de diferentes regiões do Quadrilátero Ferrífero/MG

Daniel Aparecido da Silva RODRIGUES [1], Hermínio Arias NALINI JR. [1], Adriana Trópia de ABREU [1], Issamu ENDO [1]

Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas/ Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).
daniel.silva@ifmg.edu.br, herminio.nalini@gmail.com, adrianatropia@gmail.com e issamu.endo@gmail.com

Resumo

As amostras de hematita compacta utilizadas no presente estudo foram coletadas em três regiões distintas do Quadrilátero Ferrífero: Complexo Itabirito, Complexo Fazendão e Complexo Itabira. O objetivo desse trabalho é comparar e verificar se há semelhança geoquímica entre as amostras de hematita das diferentes áreas de estudo, sobretudo no que se refere à composição de elementos-traço, inclusive os elementos terras raras (ETR's). A composição da hematita compacta é bastante simples, sendo constituída essencialmente por hematita. Em todas as amostras foram observados a presença de magnetita e, ainda em algumas amostras foram evidenciados a martitização, que é um processo de alteração oxidativa, em que a magnetita se converte a hematita. Os valores de ferro total variaram de 98,51 a 99,86%; 87,45 a 98,51% e 98,59 a 99,74% para os complexos Itabirito, Fazendão e Itabira. O somatório médio dos elementos-traço, determinados por ICP-MS, foram iguais a: 95,13; 52,90 e 43,56 ppm e o somatório médio de ETR's foram iguais a: 13,99; 14,19 e 6,03 ppm para as amostras de hematita compacta dos complexos Itabirito, Fazendão e Itabira. Todas as amostras analisadas apresentam anomalias positiva de Eu, indicando uma possível contribuição de fontes hidrotermais na formação da hematita compacta.

Palavras-chave: Hematita compacta, ETR's e gênese.

Abstract

The compact hematite samples for this study were collected in three different regions of the Iron Quadrangle: Itabirito Complex , Fazendão Complex and Itabira Complex. The intention this works to compare and check for geochemical similarity between them, particularly with regard to the composition of trace elements including rare earth elements (REE's). There was mineralogical characterization of the samples by XRD and microscopic techniques. The composition of compact hematite is quite simple, being composed mainly of hematite (Fe_2O_3 average = 98.0%). In all samples were observed traces of magnetite (Fe_3O_4 = 3.0 - 20.0%) and even in some samples were shown to martitização, which is an oxidative modification process in which magnetite is converted to hematite. The total iron values ranged from 98.51 to 99.86%; 87.45 to 98.51% and from 98.59 to 99.74% for samples of compact hematite Complexes: Itabirito, Fazendão and Itabira, respectively. The average sum of trace elements,

determined by ICP-MS were the same: 95.13; 52.90 and 43.56 ppm, and the average sum of REE's were equal to: 13.99; 14.19 and 6.03 ppm for samples compact hematite complexes: Itabirito, and Fazendão Itabira respectively. All samples presented positive anomalies of Eu, indicating a possible contribution of hydrothermal vents in the formation of compact hematite.

Keywords: Compact hematite, REE's and genesis

1.0-Introdução e Objetivos

Os corpos enriquecidos, em ferro, são denominados de corpos de hematita compacta, fazendo referência ao principal mineral minério. A hematita compacta é um termo comercial para hematititos, que são rochas com elevado teor em ferro, sendo a hematita o óxido predominante. O minério hematítico compacto é um tipo especial de minério de ferro de alto grau que apresenta características químicas e físicas peculiares, dentre as quais: alta quantidade em Fe_2O_3, sendo aproximadamente 70 % em ferro e baixo teor em sílica, que permitem que esse minério seja usado como granulado (*lump ore*) nos processos de obtenção do ferro via redução direta (Vilela *et al*. 2004). A hematita compacta pode se apresentar de três formas: maciça, bandada ou laminada (Varajão *et al*. 2002). O estudo da gênese da hematita compacta do QFe é motivo de grande interesse tanto científico quanto econômico (Dorr II *et al*. 1952). Esse trabalho tem como objetivo principal contribuir para o entendimento da gênese da hematita compacta presente na região do QFe/MG por meio de estudos geoquímicos de detalhe, ou seja, determinação dos elementos maiores, menores e traço, inclusive os elementos terras raras (ETR's).

1.1-Áreas de estudo

Foram selecionadas três áreas distintas do QFe: Complexo Itabirito, Complexo Fazendão e Complexo Itabira, conforme apresentado na figura 1.1.

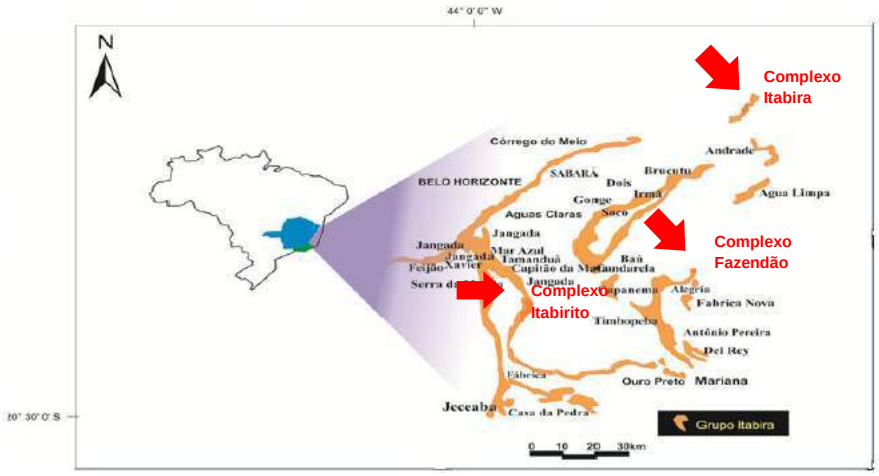


Figura 1.1: Mapa geológico simplificado do QFe, as setas indicam as áreas de estudo.

1.2-Materiais e Métodos

Foram coletadas amostras de hematita compacta dos complexos Itabirito, Fazendão e Itabira (figura 1.1), com o objetivo de se buscar a assinatura geoquímica das amostras de hematita compacta desses complexos e de se comparar e verificar a existência de semelhanças geoquímicas entre essas amostras, sobretudo no que se refere à composição de elementos-traço, inclusive os ETR's. Fez-se a caracterização mineralógica das amostras por técnicas microscópicas (Microscopia Óptica de Luz Refletida, Transmitida e MEV-EDS) e por DRX. A determinação de ferro total das amostras coletadas foi realizada pelo método titulométrico com dicromato de potássio. As análises geoquímicas foram realizadas por ICP-OES (determinação de elementos maiores e menores) e ICP-MS (determinação dos elementos-traço, inclusive os ETR's) no Laboratório de Geoquímica (LGqA) do Departamento de Geologia da Escola de Minas / Universidade Federal de Ouro Preto.

1.3-Resultados

A composição da hematita compacta analisada é bastante simples, sendo constituída principalmente por Fe_2O_3 (valor médio de Fe_2O_3 = 98,0%). Em todas as amostras foram observadas também a magnetita, em proporção variada (até 20,0% Fe_3O_4). Em algumas amostras foram evidenciados a martitização, que é um processo de alteração oxidativa, em que a magnetita se converte a hematita. Os valores de ferro total ($Fe_2O_{3\ total}$), determinados pelo método titulométrico variaram de 98,51 a 99,86%; 87,45 a 98,51% e 98,59 a 99,74% para os complexos: Itabirito, Fazendão e Itabira, respectivamente. A composição média dos outros elementos maiores analisados encontram-se na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Composição química (%) média dos elementos maiores, determinados por ICP-OES e ICP-MS, das amostras de hematita compacta dos complexos: Itabirito, Fazendão e Itabira.

Elementos maiores	Complexo Itabirito	Complexo Fazendão	Complexo Itabira
Fe total	69,61	66,04	69,33
P_2O_5	0,11	0,18	<LQ
Al_2O_3	0,20	1,23	0,19
SiO_2	<LQ	4,37	<LQ
MnO_2	0,02	0,13	0,047
CaO	0,03	<LQ	0,06
MgO	0,008	0,01	0,06
TiO_2	0,016	0,04	0,02
LOI	0,25	1,00	0,16

<LQ = menor que o limite de quantificação do equipamento

O somatório médio dos elementos-traço, determinados por ICP-MS, foram iguais a: 95,13; 52,90 e 43,56 ppm e o somatório médio de ETR's foram iguais a: 13,99; 14,19 e 6,03

ppm para as amostras de hematita compacta dos complexos: Itabirito, Fazendão e Itabira, respectivamente. A determinação dos elementos-traço, inclusive os ETR's das amostras são apresentados na figura 1.2.

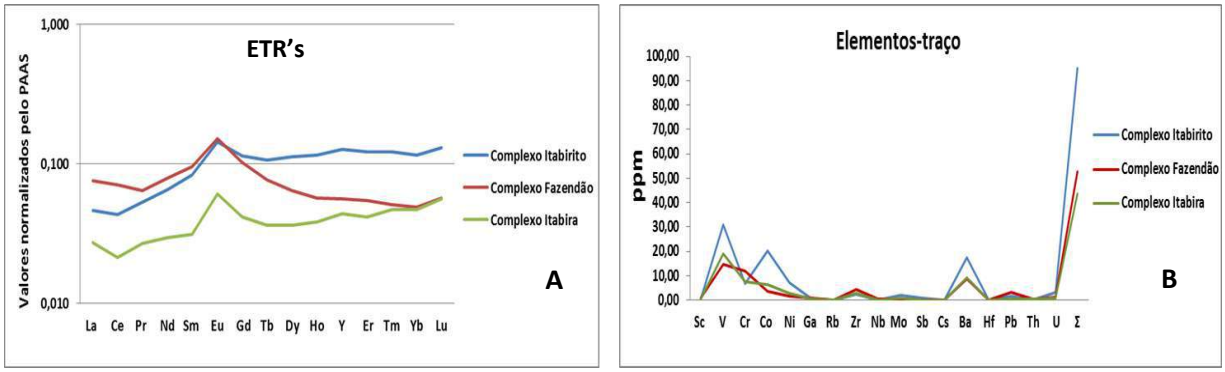


Figura 1.2: A) Comparação entre os elementos-traço das amostras de hematita compacta dos complexos: Itabirito, Fazendão e Itabira; **B)** comparação entre os ETR's + Y, em ppm, das amostras de hematita compacta, normalizados pelo PAAS (McLennan 1989).

1.4-Conclusão

As amostras de hematita compacta do Complexo Itabirito são as que apresentam maiores teores de Fe total médio e maiores teores médio de elementos-traço analisados quando comparado com os outros complexos estudados. Todas as amostras analisadas apresentam anomalias positiva de Eu, indicando uma possível contribuição de fontes hidrotermais na formação da hematita compacta. A variação na concentração de elementos-traço, inclusive os ETR's, pode indicar heterogeneidade na concentração original dos fluidos mineralizantes ou nos processos envolvidos na gênese desse minério. Apesar das variações de concentração, observa-se um enriquecimento dos ETR's pesados para os ETR's leves nos complexos Itabirito e Itabira. Já no Complexo Fazendão observa-se o comportamento contrário.

1.5-Referências

Dorr II J. V. N., Guid P. W.; Barbosa A. L. M. 1952. The Iron ore deposits of Brazil, origin of the Brazilian iron ores. In: *Symp. surles gisements du fer du monde, in 19th International Geological Congress*, 286–298.

McLennan S. M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: B. R. Lipin & G. A. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements.* Reviews in Mineralogy, **21**: 169-200.

Varajão C. A. C., Bruand A., Ramanaidou E. R., Gilkes R. J. 2002. Microporosity and reducibility of BIF hosted massive hematite ores, Iron Quadrangle, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **74**: 113-126.

Vilela R. A., Melo R. J., Costa T. A. V., Lagoeiro E. L., Varajão C. A. C. 2004. Petrografia do minério hematita compacta da Mina do Tamanduá (QFe, MG). *Revista Escola de Minas (REM),* **57**(3): 157-164.

1.6-Agradecimentos: CNPq, CAPES e ao projeto FAPEMIG-VALE CRA RDP 00063/ 10.

MINERAIS METÁLICOS EM METAULTRAMAFITOS DO CÓRREGO DOS BOIADEIROS, GRUPO NOVA LIMA, QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG

Victor Matheus Tavares FERNANDES[1], Hanna JORDT-EVANGELISTA[1], Gláucia Nascimento QUEIROGA[1], Ottavio CAMIGNANO[2], Alexandre PIZARRO[2]

[1]DEGEO/UFOP – vmtfernandes@gmail.com, hanna_jordt@yahoo.com.br, glauciaqueiroga@yahoo.com.br
[1]Pedras Congonhas Ltda. – ottavio@pedrascongonhas.com.br, appizarro@gmail.com

Resumo

A Unidade Metaultramáfica do Córrego dos Boiadeiros pertencente ao *greenstone belt* Rio das Velhas no Quadrilátero Ferrífero, MG, é composta por serpentinitos, talco xistos e rochas com teores variáveis de clorita, talco, tremolita/actinolita e serpentina. Microestruturas e composição química dos minerais metálicos pentlandita, cobaltita, pirrotita, cromita e magnetita foram analisados por MEV/EDS para obter informações acerca do protólito ígneo e processos metamórficos. A composição química de cromita relítica indica associação destas rochas a complexos ígneos acamadados, o que é corroborado por texturas blastocumuláticas. Magnetita envolvendo minerais metálicos relíticos sugere o seu crescimento metamórfico às custas do Fe liberado de minerais ígneos como olivina durante o processo de serpentinização das rochas metaultramáficas.

Palavras-chave: Metaultramafitos, Minerais metálicos, Química mineral, Greenstone Belt Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero

Abstract

The Córrego dos Boiadeiros Unit of the Rio das Velhas Greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, MG, is composed of serpentinites, talc schists and rocks with variable contents of chlorite, talc, tremolite/actinolite and serpentine. Microstructures and chemical composition of the metallic minerals pentlandite, cobaltite, pyrrhotite, chromite and magnetite were analyzed by SEM/EDS in order to obtain information about the igneous protolith and the metamorphic processes. The chemical composition of relictic chromite suggests association of these rocks to layered igneous complexes, as corroborated by blastocumulatic textures. Magnetite surrounding relictic metallic minerals suggest its metamorphic growth using Fe released from igneous minerals such as olivine during the serpentinization of the metaultramafic rocks.

Keywords: Metaultramafic rocks, Metallic minerals, Mineral chemistry, Rio das Velhas Greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero

1. Introdução

Estudos petrogenéticos em metaultramafitos são complexos devido às recorrentes transformações metamórficas e metassomáticas nestas rochas. Uma chave para o correto

entendimento da evolução destas rochas é a análise de estruturas ou minerais relíticos. Nesta temática destacam-se os minerais metálicos, normalmente estáveis a processos hidrotermais. A partir de análises MEV/EDS, este estudo apresenta dados de química mineral de minerais metálicos, bem como suas implicações petrogenéticas para as rochas metaultramáficas da Unidade Córrego dos Boiadeiros.

2. Contexto geológico

A área de estudo está situada na porção meridional do Cráton do São Francisco, denominada Quadrilátero Ferrífero (QF). Segundo Dorr (1969) o QF é compartimentado em três unidades geológicas, a saber, Terrenos Granito-gnáissicos Arqueanos (Embasamento TGG), Sequência Vulcano-sedimentar Arqueana (Supergrupo Rio das Velhas) e Sequência Sedimentar e Vulcano-sedimentar Proterozóica (Supergrupo Minas).

O Supergrupo Rio das Velhas (SGRV) representa uma associação metavulcanossedimentar do tipo *greenstone belt*, constituída de derrames básicos a ultrabásicos associados à sedimentos químicos e clásticos. A Unidade Córrego dos Boiadeiros (Padilha 1984, Costa et al. 1992) está posicionada estratigraficamente no Grupo Nova Lima, na base do SGRV e contém os metaultramafitos deste estudo .

3. Materiais e métodos

O estudo dos metaultramafitos do Córrego dos Boiadeiros baseou-se na descrição de afloramentos da cava de serpentinito e de um furo testemunhado cedido pela mineradora Pedras Congonhas. Com base nestes dados, foram confeccionadas 16 seções delgadas convencionais para caracterização dos litotipos estudados e 4 seções polidas, para estudo detalhado dos minerais metálicos.

Para identificação ótica dos minerais, utilizou-se o microscópio de luz transmitida e refletida da marca Zeiss, modelo Axioskop 40, pertencente ao laboratório de ótica do DEGEO-UFOP. Para geração de imagens de elétrons retroespalhados e análise química dos minerais metálicos utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), de marca JEOL modelo JSM com EDS (espectrometria por dispersão de energia) Thermo Electron acoplado, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEGEO-UFOP. Este equipamento foi utilizado em condições analíticas de 20 kV e largura de feixe de 25 µm.

4. Resultados e conclusões

As rochas metaultramáficas são serpentinitos, esteatitos, clorita-talco-tremolita xistos e clorita-talco-tremolita-serpentina granofels. Feições relíticas da rocha magmática original

são raramente encontradas, tais como texturas blastocumuláticas compostas de pseudomorfos de olivina e piroxênio, substituídos por anfibólios e serpentina, associados à clorita e serpentina intercumulus. Porções mais preservadas das transformações metamórficas/metassomáticas são contempladas por acumulações de minerais metálicos.

Os minerais metálicos encontrados nos metaultramafitos do Córrego dos Boiadeiros correspondem à pentlandita, cobaltita, pirrotita, cromita e magnetita.

Pentlandita (Fig. 1a, c) pode ocorrer intercrescida com outros sulfetos, ou constituindo exsoluções do tipo *flame* em pirrotita. Possui composição média de 28,3% de Ni, 24,4% de Fe e 47,3% de S.

Pirrotita (Fig. 1c) ocorre ora como cristais euédricos a subédricos isolados na matriz da rocha, ora como agregados anédricos associados à pentlandita e, por vezes, à magnetita. Possui composição média de 45,8% de Fe e 54,2% de S.

Cobaltita (Fig. 1a) ocorre associada aos demais sulfetos e possui composição média de 24,1% de Co, 37,5% de As, 32,4% de S, 2,6% de Fe e 3,4% de Ni.

Cromita constitui cristais subédricos a euédricos, comumente configurando núcleos envoltos por magnetita (Fig. 1b, c, d). A composição média é de 26,6% de Cr, 31,85% de Fe, 7,6% de Al e 0,7% de Ti. Um teor expressivo de Al substituindo parte do Cr é comum em cromitas descritas na literatura (Deer et al. 1996). No diagrama de Irvine (1967, Fig. 1e), as cromitas analisadas concentram-se no campo dos complexos ígneos acamadados (Fig. 1e). Esta filiação é corroborada por relictos de texturas blastocumuláticas em clorita-talco-tremolita-serpentina granofels.

Magnetita possui teores médios de 8,4% de Cr e 61,4% de Fe, constituindo cromo-magnetita nos termos mais enriquecidos em Cr. Ocorre como cristais subédricos a anédricos, geralmente envolvendo os demais minerais metálicos (Fig. 1 a, b, c, d). Segundo Bucher & Frey (2002), uma possível explicação para a recorrente borda de magnetita envolvendo minerais ígneos primários se deve ao metamorfismo de minerais como olivina. Durante a transformação de olivina ígnea para serpentina, é liberado ferro no sistema, o qual gera magnetita metamórfica, justificando as texturas envoltórias encontradas nos metaultramafitos do Córrego dos Boiadeiros.

AGRADECIMENTOS: a Pedra Congonhas Ltda. pela cessão do testemunho de sondagem; a Leonardo Alkmim pelas análises de MEV/EDS; a CAPES pela bolsa de mestrado do primeiro autor.

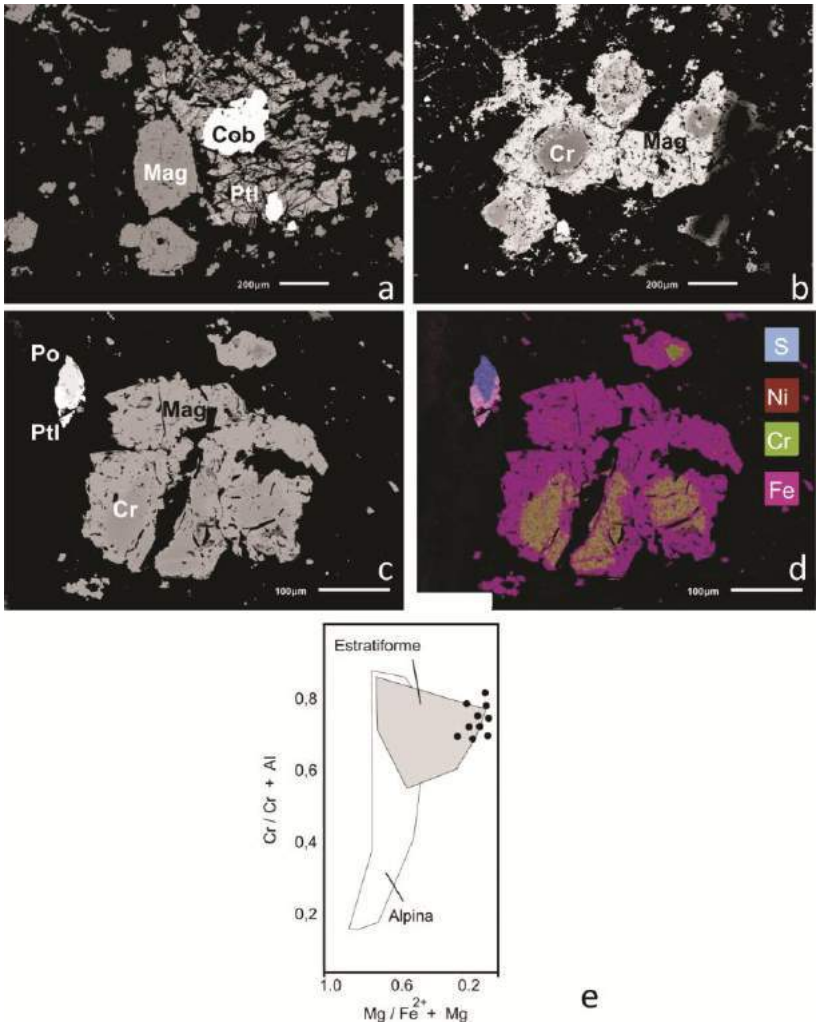


Figura 1: Imagens de elétrons retroespalhados de minerais metálicos dos metaultramafitos do Córrego dos Boiadeiros. a) Magnetita, pentlandita e cobaltita; b) magnetita envolvendo relictos de cromita; c) pentlandita associada a pirrotita e magnetita envolvendo cromita; d) mapa composicional da imagem c; e) cromita estudada (círculos pretos) no diagrama de associação tectônica de cromititos de Irvine (1967). Cob: Cobaltita, Cr: Cromita, Mag: Magnetita, Ptl: Pentlandita, Po: Pirrotita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bucher K., Frey M. 2002. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Springer, Berlim, 7a ed., 318p.

Costa C.S., Costa A.G., Rosière, C.A. 1992. Considerações preliminares sobre a ambiência magmática das rochas do Complexo Córrego dos Boiadeiros, Quadrilátero Ferrífero, MG. *In:* 37 Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, São Paulo, *Bol. Res. Exp,* 455-456.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1996. An introduction to the rock-forming minerals, 2a ed, Longman. Hong Kong, 695p.

Dorr J.V.N. II. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 641-A. U.S. Geological Survey, 110p.

Irvine T.N. 1967. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2: petrological application. *Can Jour. Earth Sci.* **4**: 71-103.

Padilha A.V. 1984. Formação Córrego dos Boiadeiros – uma sequência komatiitica na base do Grupo Nova Lima, Supergrupo Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *In:* 33 Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Rio de Janeiro, *Resumos*, 146-147.

Avaliação de incertezas em cálculos de equilíbrio químico

Alexey A. NOVOSELOV[1]*, Serguei POPOV[2], Carlos Roberto de SOUZA FILHO[1]

[1]Instituto de Geociências, UNICAMP

[2]Departamento de Estatística, Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, UNICAMP

*E-mail: alexey@ige.unicamp.br

Resumo: Tradicionalmente os cálculos termodinâmicos são realizados com a suposição que os parâmetros de entrada estão determinados. Por causa isso, os intervalos de erros associados com os resultados frequentemente não são estimados. Neste trabalho representamos um algoritmo novo que propaga os intervalos de incerteza nas constantes termodinâmicas (a energia de Gibbs, a entalpia e outros) à incerteza nos composições de equilíbrio químico. A diferença máxima na composição química de um sistema pode ser encontrada pela maximização da função de Gibbs-Durham no espaço *n*-dimensional constrangido com as incertezas de valores iniciais das energias livres de Gibbs. Em casos numerosos, os intervalos resultantes das incertezas podem ser estimados somente por 5 cálculos de equilíbrio e não superior a *2n + 5*, onde *n* é um número de componentes do sistema considerado. Na maioria das aplicações, esta abordagem exige menos cálculos de equilíbrio químico do que os métodos baseados em Monte Carlo. A computação utiliza um conjunto de dados de incertezas sobre os parâmetros termodinâmicos para minerais, espécies de solução e gases compatíveis com o banco de dados SUPCRT92. O algoritmo é realizado no software CRONO e podem ser incorporados em modelos geoquímicos de transporte de massa reativo como um núcleo para os cálculos das composições de equilíbrio. O desempenho do algoritmo foi testado no sistema experimental que envolve a argila Mont Terri Opalinus interagindo com água intersticial. A eficiência do metodo também foi avaliado com simulações de Monte Carlo e o metodo Latin Hypercube Sampling. O artigo foi publicada na revista Computers&Geosciences.

Esta pesquisa foi financiada pela FAPESP, bolsa No. 2011 / 12682-3 e CNPq, bolsa No. 164939 / 2014-8.

Palavras-chave: incertezas, constantes termodinâmicas, SUPCRT92, modelagem geoquímico

GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE NO ENTORNO DO DEPÓSITO FÓSFORO-URÂNIFERO DE ITATAIA-CE: DISPERSÃO DOS ELEMENTOS FAREJADORES

Bruno de Oliveira CALADO[1], Claudio Gerheim PORTO[2], Maisa Bastos ABRAM[3]

Serviço Geológico do Brasil – CPRM

[1] CPRM - Residência de Fortaleza - CE, e-mail: bruno.calado@cprm.gov.br

[2] CPRM - Rio de Janeiro - RJ, e-mail: claudio.porto@cprm.gov.br

[3] CPRM – Salvador – BA, e-mail: maisa.abram@cprm.gov.br

1. Introdução

A seleção da melhor fração granulométrica para amostragem de sedimentos de corrente de forma a reconhecer a presença de mineralização na bacia de captação desempenha papel importante a ser considerado em exploração mineral. É necessário compreender o comportamento dos elementos traços em drenagens de áreas mineralizadas e confronta-las com áreas não mineralizadas. Beeson (1984) conclui que frações mais finas, mesmo com problemas de diluição proveniente de material atmosférico e sedimentos com material insuficiente, não restringem sua aplicabilidade em prospecção no semiárido. Outro aspecto importante da amostragem geoquímica é a densidade de amostragem. Éden & Björklund (1994) estudaram amostragem de overbank em escala de baixa densidade (1 amostra/23000Km2) em grandes bacias hidrográficas na Fennoscandia. Os resultados mostraram que sedimentos de overbank são meio de amostragem adequado para mapeamento geoquímico global. As amostras de superfície no overbank podem refletir contaminação antrópica, enquanto as amostras em profundidade revela o background geoquímico natural.

Um laboratório natural para estudar o comportamento geoquímico em função da granulometria, como também da aplicabilidade da amostragem de overbank em terrenos do semiárido nordestino brasileiro, é a área de influência do depósito fósforo-uranífero de Itataia. Os resultados revelam importantes marcadores ou assinaturas geoquímicas, que podem ser utilizadas em ambientes geológicos semelhantes para localizar novas anomalias de urânio por meio de amostragem superficial. Neste trabalho será discutida a distribuição geoquímica de elementos farejadores do depósito fósforo-uranífero de Itataia nos solos e depósito de overbank (paleoaluvião) na área de influência do depósito fósforo-uranífero de Itataia.

2. Métodos de trabalho

O depósito fósforo-uranífero de Itataia é constituída por colofanitos que ocorrem em corpos irregulares, maciços e em veios, associados a corpos lenticulares de mármores e de rochas calcissilicáticas, intercaladas em rochas metapelíticas e metapsamíticas meso a neoproterozóicas metamorfisadas na fácies anfibolito alto (Castro et al., 2005). A cubagem do depósito indicou uma reserva de 142.500 t de minério com teor médio de 0,19% de U3O8, e 18 Mt de minério de fosfato com teor médio de 26,35% de P205 (Mendonça et al. 1984). A mina de Santa Quitéria está prevista para entrar em operação em 2017, com capacidade de produção de 1.200t de U3O8 (http://www.eletronuclear.gov.br/Saibamais; acessado em junho/2015).

As amostras de solos foram coletadas em um perfil de aproximadamente 700 metros ao longo de uma encosta partindo do topo do Serrote Verde, onde aflora o depósito, até as margens do Riacho das Guaribas, em intervalos aproximados de 100 m, e uma amostra distante 1 Km para jusante deste mesmo riacho, totalizando 10 amostras. Nas margens do Riacho do Bitu, na localidade de Morrinhos, foram coletados seis intervalos regulares de um pacote sedimentar de 2 metros de altura, erodido nas margens deste riacho, constituído de depósitos sedimentares pretéritos (paleoaluvião), intercalados em fácies conglomeráticas e silto-arenosas, e finas camadas argilosas. As amostras de campo (1 Kg) foram enviadas para a SGS-Geosol Laboratório, que seguiu o roteiro analítico de secagem/desagregação, quarteamento, peneiramento nas frações <20#, <20>40#, <40>80#, <80>150#, <150# e analisadas por ICP-MS após digestão multiácida.

3. Resultados e discussão

A geoquímica dos solos em função da granulometria e distância do depósito fosforo-uranífero de Itataia forneceram informações da dispersão dos elementos químicos, principalmente aqueles relacionados ao P, U, Ce e La (Fig.1). Os elementos P e U se concentraram na fração <20# e uma dispersão de até 700 metros. Os intervalos de sedimentos do paleoaluvião apresentaram variação significativa destes elementos em função da granulometria. Os altos teores de U, Ce e La nas frações mais finas do paleoaluvião sugerem que estes elementos são lixiviados e depositados pelos processos sedimentares associados ao clima semiárido. O fósforo no paleoaluvião não apresentou teores anômalos quando comparados aos solos sobre o minério (com teores acima de 1%), mas mostrou-se concentrado na fração mais fina. Os elementos U, Ce e La nas frações finas do paleoaluvião apresentaram teores muito acima dos solos analisados, sugestivo de lixiviação, transporte e deposição na bacia hidrográfica.

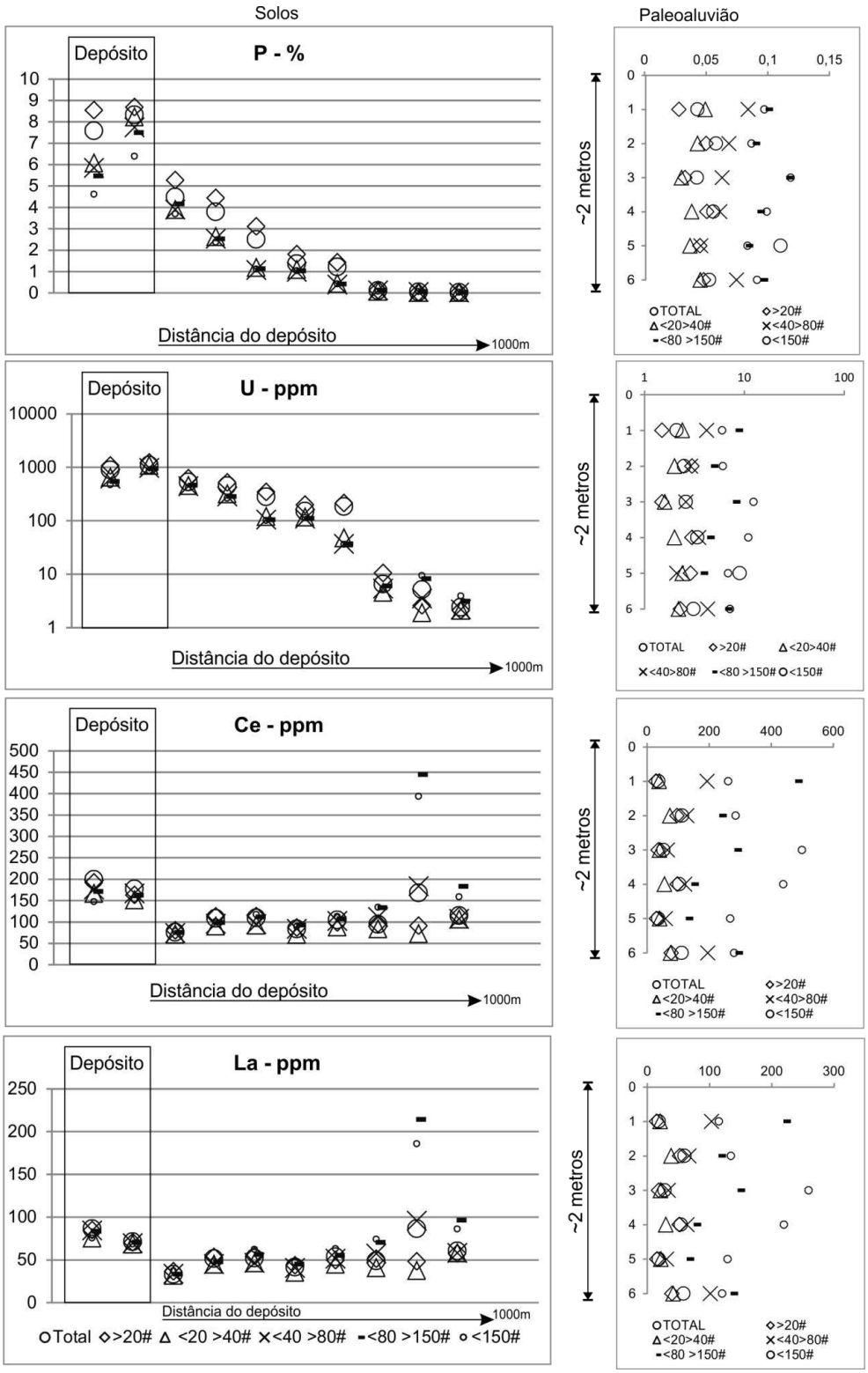


Figura 1 – Composição de P, U, La e Ce em solos em função da distância do depósito de Itataia e do paleoaluvião na área de influência da bacia hidrográfica.

4. Conclusões

A dispersão do P e U nos solos do entorno do depósito fósforo-uranífero de Itataia não ultrapassam 700m e delimita a natureza localizada e fragmentária do minério. O uso de amostragem de overbank ou paleoaluvião em condições de semiárido permitiu identificar processos de lixiviação, transporte e deposição de elementos químicos na bacia hidrográfica. Os elementos P, U, Ce e La se concentraram nas frações mais finas dos terraços aluvionares pretéritos (paleoaluvião) e nos dois solos de background distantes cerca de 800 e 1500m da jazida. A hipótese é de que os elementos móveis, como U, Ce e La, são lixiviados e pelos processos sedimentares trapeados pelas fácies de inundação máxima de depósitos paleoaluvinares pretéritos.

Estes resultados reafirmam que os sedimentos de overbank ou paleoaluvião são meio de amostragem adequado para mapeamento geoquímico, assim como observaram Edén & Björklund (1994) e Nude & Arhin (2009), e podem ser utilizados no reconhecimento geoquímico de áreas remotas ou de pesquisa de baixo custo em escala regional.

5. Referências Bibliográficas

Beeson, R., 1984. The use of the fine fractions of stream sediments in geochemical exploration in arid and semi-arid terrains. J. Geochem. Explor., 22: 119-132.

Castro, G.L.; Parente, C.V.; Veríssimo, C.U.V.; Sial, A.N.; Garcia, M.G.M.; Santos, R.V.; Melo, R.C.; Santos, A.A. 2005. Isótopos de Carbono e Oxigênio dos Mármores Associados com o Depósito Fósforo Uranífero de Itataia, Ceará. Revista Brasileira de Geociências, 35 (2): p.199-208.

Mendonça J.C.G.S., Campos M., Braga A.P.G., Souza E.M., Favali J.C., Leal J.R.L.V. 1984. Jazida de Urânio de Itataia-CE. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil, DNPM, v.1, pp. 121-131.

Nude, P.M. & Arhin, E., 2009. Overbank sediments as appropriate geochemical sample media in regional stream sediment surveys for gold exploration in the savannah regions of northern Ghana. Journal of Geochemical Exploration, 103. P.50-56.

Modelo Conceitual Simplificado de dados aplicado à Levantamentos Geoquímicos: Proposta para a Gestão de Dados Geoquímicos da CPRM

Carlos Eduardo Miranda MOTA[1], João Henrique LARIZZATTI[1], Cláudio Gerheim PORTO[1], Alessandra Pereira Cardoso MOREIRA[1], Francisco Valdir SILVEIRA[2]

(1) CPRM/Serviço Geológico do Brasil – Divisão de Geoquímica. carlos.mota@cprm.gov.br, joao.larizzatti@cprm.gov.br, claudio.porto@cprm.gov.br, alessandra.moreira@cprm.gov.br
(2) CPRM/Serviço Geológico do Brasil – Departamento de Recursos Minerais. francisco.silveira@cprm.gov.br

Resumo

Este trabalho apesenta uma proposta de modelo conceitual de dados, segundo conceitos de modelos de entidade-relacionamento, que engloba todas as fases de atividades, produtos e processos correspondentes a levantamentos geoquímicos da CPRM. Os aspectos a destacar neste modelo correspondem a mudança do conceito de "ponto de amostragem" para estação geográfica e visita de campo, a inserção no atributo temporal/histórico relacionado às entidades descritas para o modelo, a criação de relação de dependência entre amostras duplicatas e a caracterização do resultado analítico a partir do ternário amostra-analito-método analítico.

1. Considerações iniciais

Com a iminência da aprovação do novo Marco Regulatório da Mineração (MME, 2015), a CPRM, a partir do aprimoramento e fortalecimento de suas funções, passará a ter papel fundamental para subsidiar o planejamento setorial e assessorar o Conselho Nacional de Política Mineral. As atividades de gestão competentes à Divisão de Geoquímica da CPRM (DIGEOQ) compreendem o planejamento e execução de todas as atividades ligadas ao mapeamento geoquímico regional no país (amostragem de superfície, preparação e análise das amostras, controle de qualidade dos resultados, tratamento e interpretação dos dados, elaboração de mapas e relatórios). Além disso, deve consistir e validar todo o acervo de dados geoquímicos existentes, hoje estimado em 500.000 amostras coletadas e analisadas desde a década de 70.

Se considerar o grande volume de dados geográficos e analíticos dentro de mais de 40 anos de prospecção geoquímica da CPRM e a necessidade de integração dos dados geoquímicos com os de outras disciplinas, tais como geofísica, sensoriamento remoto, geologia estrutural e geologia isotópica, é desejável que as estruturas de bancos de dados

sejam otimizadas e flexíveis a tal ponto que possa interagir com outras bases de dados.

A partir deste cenário, o objetivo é propor um modelo conceitual simplificado, com possibilidades de expansão e customização para a gestão dos levantamentos geoquímicos da CPRM, executados pela DIGEOQ. Este modelo poderá ser implementado em qualquer sistema de gerenciamento de banco de dados.

2. Conceitos fundamentais de modelagem de dados

A modelagem de dados responde a um conjunto de questões específicas relevantes para qualquer aplicação de processamento de dados. Por meio da modelagem de dados, consegue-se identificar quais são os principais objetos de dados a serem processados pelo sistema; qual a composição de cada objeto de dados; que propriedades os descrevem; onde os objetos costumam ficar; quais as relações entre cada objeto e os demais; quais as relações entre os objetos e os processos que os transformam (PRESSMAN, 2002).

Em engenharia de software, um modelo entidade-relacionamento (MER), segundo definição de Chen (1990), é um modelo de dados que tem o objetivo de descrever os aspectos da informação de um domínio de negócio (neste caso, a geoquímica) ou seus requerimentos de processo, de uma maneira abstrata que, em última análise, se presta a ser implementada em um banco de dados relacional qualquer.

Os principais componentes dos MER são as chamadas entidades (amostra de campo, alíquota) e suas relações (alíquota *é produzida a partir* de amostra) e as referidas cardinalidades (amostra produz desde *zero* a *n* alíquotas). Cada entidade possui um identificador único (nome da amostra) e propriedades (amostra de solo, 2 kg de peso úmido etc). A representação gráfica dos MER são chamados Diagramas Entidade-Relacionamento.

3. Metodologia

O levantamento de análise de requisitos foi feito através de análise profunda nas diversas fontes de dados da CPRM, além de manuais técnicos e relatórios de projetos. Os diagramas de entidade-relacionamento foram produzidos no software DIA (Dia, 2015), software livre e de código aberto alternativo ao Microsoft Visio.

4. Descrição do modelo

A partir de análise de requisitos descritos no tópico de metodologia, foi possível individualizar seis entidades distintas: Projeto, Área, Visita de Campo, Amostra, Alíquota, Requisição de Análise e Boletim Analítico. Cada uma destas entidades foi agrupada em quatro etapas distintas: Planejamento, Prospecção, Preparação para Análise, e Resultados. As entidades, relacionamentos e cardinalidades foram representados graficamente no diagrama de Entidade-Relacionamento (Figura 1).

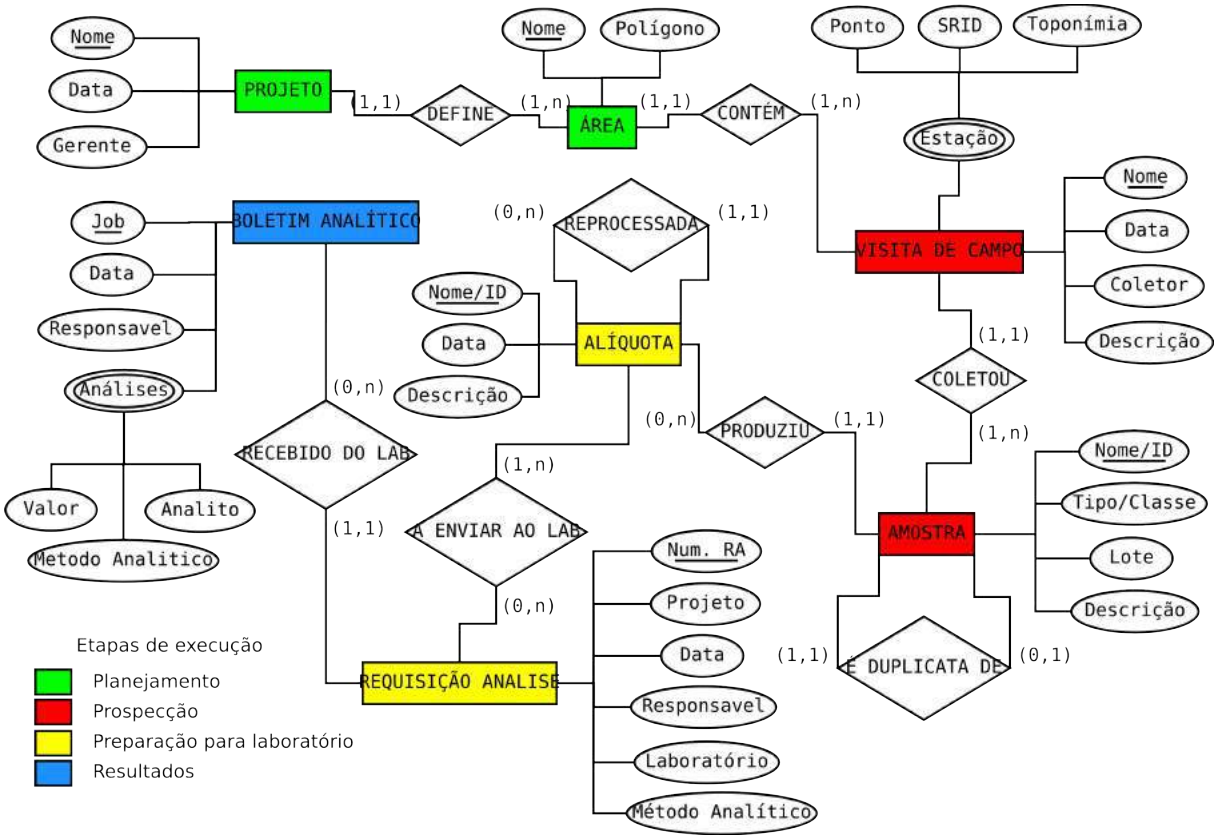


Figura 1: Diagrama de Entidade-Relacionamento proposto para os produtos a serem administrados pela DIGEOQ. Retângulos: produtos; elipses: propriedades dos produtos (elipses duplas para propriedades compostas); losangos: relações entre produtos, a indicar processos.

Etapa 1: Planejamento: Um projeto de mapeamento geoquímico, caracterizado principalmente pelo seu nome, respectivas datas (de início/conclusão) e gerente pode definir um ou mais áreas para levantamento, que podem ser caracterizadas por províncias, objetos geológicos específicos ou folhas topográficas. Cada área, devidamente nomeada, pode conter uma quantidade de estações de amostragem, planejadas ou não.

Etapa 2: Prospecção: A proposta revê o conceito de "ponto de amostragem", a transformá-lo em *estação* e *visita de campo*. Há diferenças conceituais entre as definições de estação e visita de campo: A estação corresponde à localização espacial da amostra, composta pelas "coordenadas", pela referência espacial ("*datum*") e por uma toponímia, se houver. A visita de campo é definida pela estação (onde coletou), pela data (quando coletou), pelo coletor (quem coletou). Em cada visita poderá ser coletada uma ou mais amostras (o que coletou). O conceito da "visita" permite que se "volte ao ponto de coleta" ao recuperar as coordenadas da visita anterior. Neste modelo, duas ou mais campanhas de campo distintas, independente de projeto, podem compartilhar a mesma estação. As amostras coletadas e nomeadas ("número de campo"), podem ser agrupadas segundo critérios estabelecidos, definindo lotes. Amostras definidas como duplicatas de campo

possuem relação de dependência com as amostras originais, o que permite localizar com mais eficiência, sem a necessidade de consulta espacial.

Etapa 3: Preparação para Análise: Cada parte que é subtraída da amostra original e que é submetida a qualquer (etapa de) processo de preparação para envio ao laboratório é definida como alíquota. Ela possui um nome ("Número de Laboratório"), uma data de geração e descrição dos procedimentos realizados. Uma amostra de campo pode produzir de nenhuma a *n* alíquotas. Alíquotas podem ser reprocessadas por outras técnicas e, assim como as amostras de campo, possuem relação de dependência com as alíquotas de origem, o que permite o rastreamento todos os processos realizados com determinada alíquota. Cada alíquota que passará por análise laboratorial deverá ser registrada num documento chamado requisição de análise (RA). Este documento tem como atributos obrigatórios o número da RA, data de emissão, a pessoa que solicitou, qual o laboratório (próprio ou contratado) que fará as análises e a especificação da metodologia (análise mineral ou análise química) de análise da alíquota. Dentro da mesma RA, também é definido de qual projeto requer a análise de determinado conjunto de alíquotas, pois é possível que estas originalmente processadas possam ser requeridas para outros projetos.

Etapa 4: Resultados: Para cada RA emitida, o laboratório irá produzir um ou mais boletins analíticos. A identificação única de cada boletim analítico é chamado usualmente de *Job* analítico. Cada *Job*, de determinada data e responsável técnico, representa um conjunto de análises químicas ou mineralométricas relacionadas com as alíquotas contidas na RA. Os resultados analíticos são representados, em linhas gerais, por três atributos: O método analítico, o analito e o resultado, qualitativo ou (semi) quantitativo.

5. Principais Vantagens do modelo

(1) A compartimentação das informações em entidades permite maior flexibilização nas buscas, permitindo, através de relacionamentos entre entidades não repetir informações. (2) O dado geográfico não-replicado e vinculado à visita de campo resulta em menos recursos em eventuais consultas espaciais à base de dados. (3) O conceito de visita de campo, amostra e alíquota passa a ter um componente temporal, a permitir que se construa um histórico para as entidades.

Referências bibliográficas

CHEN, PETER. Gerenciando Banco de Dados: A Abordagem Entidade-Relacionamento para Projeto Lógico. São Paulo: McGraw-Hill, 1990. 80 p

DIA. Diagram Editor. Open Source Diagram Editor <http://dia-installer.de/> Acesso em 22 jun. 2015

MME. Ministério de Minas e Energia - Marco Regulatório da Mineração <http://www.mme.gov.br/web/guest/projeto-de-lei-institucional> Acesso em 20 jun. 2015

PRESSMAN, Roger S. Engenharia de Software. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora McGraw Hill, 2002

Distribuição de elementos químicos em sedimentos de corrente e mineralogia associada, na região do Sienito de Itiúba e Complexo Santa Luz, NE da Bahia.

Caroline Couto SANTOS[1], Rita Cunha Leal Menezes de OLIVEIRA[1], Roberto Campelo de MELO[1], Gersonita Miranda MONTEIRO[1].

1 – Serviço Geológico do Brasil (CPRM), SUREG-SA. caroline.santos@cprm.gov.br; rita.oliveira@cprm.gov.br; roberto.campleo@cprm.gov.br; gersonita.monteiro@cprm.gov.br

Abstract

A geochemical multielementary study using stream sediments was carried out in the region of Andorinha, northeastern Bahia, besides other areas framed in the Uauá-Monte Santo Project. In this area, stream sediments and panned concentrates samples were collected in 610 stations, and those subjected to chemical and mineralométric analysis, respectively, aiming their characterization. The region is entirely contained in the domain of the São Francisco Craton, represented by blocks Jequié, Serrinha and Gaviões-Lençois, and the Itabuna-Salvador-Curaçá Orogen, in addition to granitoides bodies represented in the area by Itiúba Syenite. Uni, bi and multivariate statistical techniques were used for the treatment of analytical results obtained, employing appropriate transformations of the data, in order to understand the behavior of each element, and subsequently its relationship with the other. The multivariate statistical treatment pointed out important geochemical associations that are correlated with the geological substrate or that arouse some discussions. Highlighted associations Ce-La-Tb-Y-Th-U, mainly in the basins that drain the marbles of Santa Luz Complex (São Gonçalo Unit), and the Ba-Ca-P-Sr that delimits precisely the outcropping of the Itiúba Syenite.

Key-words: stream sediments, geochemical associations, Itiúba Syenite.

Resumo

Um estudo geoquímico multielementar usando sedimentos de corrente foi realizado na região de Andorinha, nordeste da Bahia, além de outras áreas enquadradas no projeto Uauá-Monte Santo. Nesta área, foram coletadas amostras de sedimentos de corrente e concentrado de bateia em 610 estações, e estas submetidas a análises químicas e mineralométricas, respectivamente, visando sua caracterização. A região está totalmente contida no domínio do Cráton do São Francisco, representado pelos blocos Jequié, Serrinha e Gavião-Lençois e pelo Orógeno Itabuna-Salvador-Curaçá, além de corpos granitoides bem representados na área pelo Sienito de Itiúba. Técnicas estatísticas uni, bi e multivariada foram utilizadas para o tratamento dos resultados analíticos obtidos, empregando transformações apropriadas dos dados, visando compreender, inicialmente, o comportamento de cada elemento e posteriormente sua relação com os demais. O tratamento estatístico multivariado apontou importantes associações geoquímicas que encontram correlação com o substrato geológico ou que despertam algumas discussões. Destacaram-se as associações Ce-La-Tb-Y-Th-U, principalmente nas bacias que drenam os mármores do Complexo Santa Luz (Unidade São Gonçalo), e a associação Ba-Ca-P-Sr que delimita com precisão a faixa aflorante do Sienito Itiúba.

Palavras –Chave: sedimento de corrente, associações geoquímicas, Sienito Itiúba.

1 – Introdução

Dados químicos e mineralógicos extraídos do mapeamento geoquímico executado no âmbito do projeto de cartografia geológica da região de Uauá-Monte Santo, porção NE do estado da Bahia (Figura 01), foram objetos de estudos deste trabalho.

Este levantamento teve como principal objetivo caracterizar o comportamento dos elementos químicos em superfície e suas possíveis associações e assinaturas geoquímicas a fim de fornecer informações sobre indícios de recursos minerais e gerar informações para o mapeamento geológico.

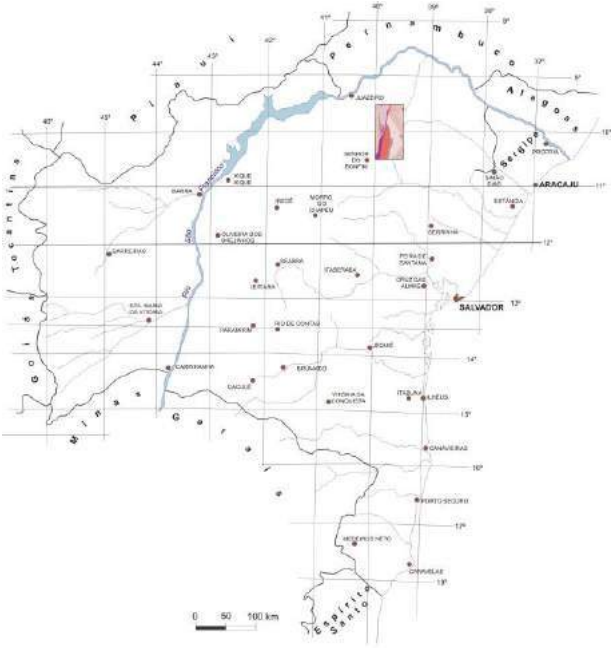


Figura 01. Localização da área de estudo.

A área está contida no domínio do Cráton do São Francisco, e é constituída pela colagem de três grandes blocos crustais (Gavião-Lençois, Serrinha e Jequié) e pelo Orógeno Itabuna-Salvador-Curaçá. Deste modo, o substrato geológico da área é basicamente caracterizado por ortognaisses de idade arqueana, e, de forma mais representativa pela associação de ortognaisses migmatíticos, rochas máficas-ultramáficas, mármores, quartzitos e outras supracrustais do Complexo Santa Luz. Além destas rochas, ocorrem corpos intrusivos máficos-ultramáficos que hospedam mineralizações de cobre e cromo, e corpos granitoides, a exemplo do Riacho da Onça e do Sienito de Itiúba, respectivamente, de assinatura calcioalcalina e alcalina, limitados por zonas de cisalhamento.

2 – Materiais e Métodos

O plano de amostragem obedeceu aos critérios determinados pela metodologia de levantamento geoquímico regional (Lins, 2010), com densidade amostral de 1 amostra/10

km^2, resultando na amostragem de sedimentos de corrente e concentrados de peneira/bateia em 610 estações de coleta, além de amostras duplicatas de sedimento de corrente para quantificar a variabilidade introduzida pelo processo amostral.

A preparação e análises das amostras de sedimentos de corrente foram efetuadas pelo laboratório SGS-GEOSOL, com secagem e peneiramento até obter fração < 80 *mesh*, e análises, por ICP-OES (elementos maiores) e ICP-MS (elementos traços) após extração por água-régia, com determinação de 54 elementos químicos. As amostras de concentrados de bateia seguiram processo de secagem, identificação de frações magnéticas em separador Frantz, separação da fração pesada por líquido denso (bromofórmio), com esta fração seguindo para estudo analítico com lupa binocular e microscópio.

3 – Tratamento e Discussão dos Resultados

A exploração dos resultados analíticos obtidos partiu do ordenamento das informações e da observação do tipo de distribuição e comportamento dos elementos químicos no ambiente amostral, através do tratamento estatístico univariado (histogramas, gráficos *box-plot* e probabilidade normal), além do sumário estatístico. Visto que comumente observa-se uma assimetria positiva na distribuição dos dados, visando a normalização destes, transformações logarítimicas e Box-Cox foram efetuadas, conforme sua adequação.

Os teores abaixo do limite de detecção do método analítico foram substituídos por metade deste valor e para o emprego das análises bivariada e multivariada foram descartados alguns elementos que apresentaram baixo grau de detecção, a exemplo do Au, B, Re, Se, Te, etc. Visando determinar a variância da amostragem, os resultados das análises dos pares de duplicatas de campo foram avaliados, e de acordo com os resultados obtidos, alguns elementos foram também desconsiderados nos tratamentos estatísticos que se baseiam em correlações de valores. Estes tratamentos foram também executados após eliminação dos valores considerados *outliers* para avaliar suas influências sobre as correlações e análise fatorial.

Para a análise estatística bivariada utilizou-se a matriz de correlação (coeficiente de Spearman) e gráficos de dispersão que mostraram o grau de afinidade entre alguns elementos, a exemplo do Ce com Th e com outros *ETR's* com altos valores de correlação, além do Co com Cr, Ni, Sc. Mas, considerando a grande quantidade de elementos analisados aliado a diversidade litológica que constitui o ambiente amostral, algumas associações têm sua percepção dificultadas, principalmente devido a sobreposição de populações. Deste modo, a análise fatorial foi utilizada a fim de reduzir o número de variáveis em pequenos números de índices, preservando as relações presentes nos dados originais, além disso, os principais fatores extraídos explicam grande parte da variância do

ambiente. Para esta análise dos dados, o método de rotação utilizado foi o Varimax normalizado, o qual apresenta as melhores correlações das variáveis em relação aos fatores (Reimann et al., 2008) e os valores originais foram transformados pela razão-log centralizada (*centred log-ratio*, CLR – Aitchison, 1986) com posterior padronização para 0 (*standardize*).

Esta análise gerou 5 fatores que explicaram cerca de 75% da variância do ambiente. O primeiro fator, responsável por cerca de 27% da variância, representa a associação geoquímica Co-Cr-Mg-Ni-Sc que evidencia uma variação litológica, possivelmente relacionada a rochas máficas e ultramáficas aflorantes na borda NE da área. Esta associação também se reflete na composição dos concentrados de bateia das drenagens que cortam a região, marcada por minerais como uvarovita e cromita.

Da análise de fatores também resultou a associação Ba-Ca-P-Sr, cujas bacias representativas delimitam toda extensão aflorante do Sienito de Itiúba. Estas bacias de drenagem apresentam elevados teores de P e Ce (1320 a 10000 ppm e 340 a 1000 ppm, respectivamente) e têm em seus concentrados de batéia minerais constituídos por estes elementos, a exemplo de apatita, barita, florencita e torianita.

É também significativa a variância explicada pelo fator que representa a associação Ce-La-Th-U-Y, principalmente na região de ocorrência dos mármores da Unidade São Gonçalo (Complexo Santa Luz), sugerindo rochas sob influencia de processos hidrotermais. As bacias amostradas nesta região apresentaram teores elevados de U e Th (até 22,13 ppm e 631,5ppm, respectivamente), além disso, grande quantidade de franklinita e gahnita (espinélios de zinco) foi determinada nos concentrados de bateia destas mesmas bacias.

Referências

Aitchison, J. The Statistical Analysis of Compositional Data. Chapman and Hall, London, 1986. 416 p.

LINS, C.A.C. Manual técnico da área de geoquímica. Recife: CPRM, 2010.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G.. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. Appl. Geochem. 17, 185-206, 2002.

Geoquímica Prospectiva na Província Aurífera do Tapajós: Trabalhos Realizados e Perspectivas Futuras

César Lisboa CHAVES[1] & Marcelo Lacerda VASQUEZ[1]

[1]CPRM-SGB. cesar.chaves@cprm.gov.br

RESUMO

Os trabalhos de prospecção geoquímica na região da Província Aurífera do Tapajós foram retomados pela CPRM, através da Superintendência Regional de Belém, com a execução de três projetos (11 folhas na escala de 1: 100.000), no período de 2009 a 2014, denominados São Domingos-Jardim do Ouro, Geologia do Médio Tapajós e SE Tapajós. Além desses projetos, reanálises foram feitas em alíquotas de amostras de projetos antigos executados na região. Os resultados obtidos mostraram algumas áreas favoráveis para exploração mineral, principalmente para o ouro, o principal bem mineral presente na região.

Palavras-chaves: Província Aurífera do Tapajós, Prospecção Geoquímica, Prospecção Mineral

ABSTRACT

CPRM Regional Office in Belém has undertaken Geochemical Exploration Surveys at Tapajós Gold Province during the last five years (2009-2014). Three main projects called São Domingos-Jardim do Ouro, Geologia do Médio Tapajós and SE Tapajós were developed and 11 sheets at 1:100,000 scale were mapped. In addition, samples collected in previous projects were re-analysed. The results show some favorable areas for gold exploration, the main mineral resource of this region.

Keywords: Tapajós Gold Province, Geochemical Prospecting, Mineral Exploration

1- Introdução

A Província Aurífera do Tapajós é reconhecidamente uma das mais importantes províncias auríferas do Brasil, com exploração de ouro através de garimpagem desde 1958, embora a atividade mineira formal na região seja relativamente recente. Apenas uma mina operou nessa província nos últimos anos (Mina do Palito, que produziu ouro e cobre) e alguns depósitos se encontram em desenvolvimento. Em 2009 a CPRM retomou os trabalhos de mapeamento geológico sistemático e prospecção geoquímica nesta região na escala de 1:100.000, onde três projetos executados (São Domingos-Jardim do Ouro, Geologia do Médio Tapajós e SE-Tapajós) cobrindo cerca de 33.000 Km^2 (Figura 1), com coleta de amostras de sedimento de corrente e concentrado de bateia. Em 2015 os trabalhos foram retomados na área através do Projeto Evolução Crustal e Metalogênese da Província Aurífera do Tapajós (111.000 Km^2), no qual pretende-se realizar levantamentos geoquímicos em novas áreas, consistir e integrar informações de prospecção geoquímica de projetos históricos, inclusive com reanálise de amostras coletadas neste, a exemplo das amostras geoquímicas do Projeto Jamanxim (1977) (Figura 1).

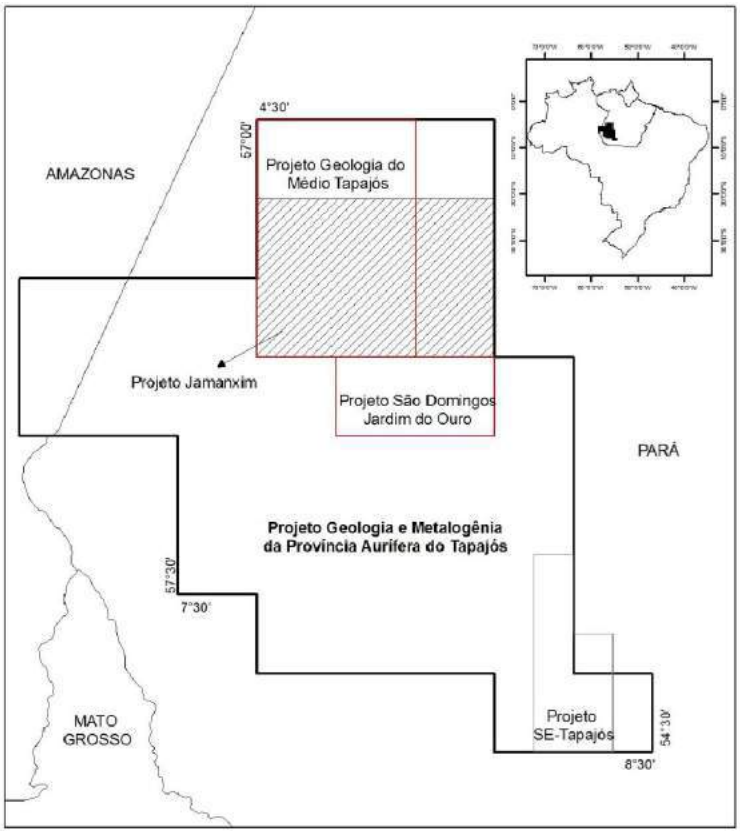


Figura 1 – Mapa de localização do Projeto Evolução Crustal e Metalogênia da Província Aurífera do Tapajós, projetos executados pela CPRM a partir de 2009 a Projeto Jamanxim (1977).

2 – Contexto Geológico Regional

A Província Aurífera do Tapajós está localizada na porção central do Cráton Amazônico e contém unidades geológicas de associações tectônicas orogênicas e tafrogênicas da segunda metade do Paleoproterozóico. A evolução geológica desse domínio pode estar relacionada à acresção entre 2050 e 1880 Ma de vários arcos magmáticos de sudoeste para nordeste. Modelos mais recentes sugerem a acresção de arcos continentais de sul para norte. Alternativamente, sua evolução pode ter origem a partir de um único arco magmático de 2,05 2,00 Ga seguido sucessivos eventos magmáticos pós-colisionais que se estenderam ao estágio pós-orogênico há cerca de 1,88 Ga.

As sequencias metavulcanossedimentares originadas de sedimentos turbidíticos e vulcanismo básico oceânico representam uma bacia relacionada ao arco magmático de 2033-2005 Ma composto por granitoides cálcio alcalinos, em parte metamorfizados pela suave colisão com um continente arqueano a leste. Eventos vulcano-plutônicos de 2000-1960 Ma de afinidade cálcio alcalina de alto K e shoshonítica podem estar relacionados a arcos magmáticos mais maturos ou a estágios logo após a colisão e as principais

transcorrências tectônicas. Granitoides e rochas vulcânicas cálcio alcalinas de alto K de 1900-1880 Ma podem marcar a acresção de arcos magmáticos mais jovens. Contudo, podem estar relacionados ao início de um estágio pós-colional extensional marcado por granitos e rochas vulcânicas tipo A de 1890-1870 Ma e por grabros, lamprófiros e andesitos cálcio alcalinos de alto K e shoshoníticos. Bacias preenchidas por sedimentos epiclásticos e vulcanoclásticos de um rifte continental, posteriormente foram recortadas por basaltos toleíticos continentais e granitos tipo A de 1780 Ma marcando o fim da evolução paeloproterozoica desta província aurífera.

3 – Materiais e Métodos

Para a coleta de amostras de sedimento de corrente e concentrado de bateia, nos projetos realizados a partir de 2009, foi estabelecida uma densidade de amostragem em torno de 1 amostra/10 ou 20km^2 o que equivale a 150 ou 300 amostra por folha na escala 1:100.000. As amostras são coletadas em leitos de drenagens ativas, dando ênfase a amostragem de material na fração silte e argila, no caso de sedimento de corrente, enquanto que as amostras de concentrados de bateia são coletadas em locais onde a possibilidade de encontrar minerais pesados é maior, como em quebras naturais de velocidade da corrente.

A preparação inicial das amostras de sedimentos de corrente foi realizada em laboratório da CPRM – Superintendência Regional de Belém, enquanto que a análise foi realizada em laboratório comercial (SGS-GEOSOL) para 50 elementos digeridas com água régia e posteriormente dosadas por ICP-MS e ICP-OS na fração 80#. No caso específico do Au, além da dosagem por ICP-MS, foi feita dosagem também por *Fire Assay*. A contagem semiquantitativa de minerais pesados e contagem de partículas de ouro foram realizadas também pela SGS-GEOSOL.

Na Tabela 1 está listado o quantitativo de amostras coletadas durante os anos de 2009 a 2012 pela equipe da CPRM e ainda as amostras reanalisadas do Projeto Jamanxim (1977).

Tabela 1 – Número de amostras coletadas por projeto.

	SC	CB
Projeto São Domingos - Jardim do Ouro (2 Folhas 1:100.000)	394	389
Projeto Geologia do Médio Tapajós (6 Folhas 1:100.000)	532	533
Projeto SE do Tapajós (3 Folhas 1:100.000)	376	318
Projeto Jamanxim (1977) *	311	-

*Alíquotas reanalisadas.

4 - Tratamento dos Dados

O tratamento dos dados analíticos para os 50 elementos foi executado, até o momento, para as amostras do Projeto São Domingos-Jardim do Ouro. No entanto, para todos os projetos foram gerados mapas geoquímicos para Au analisado por *Fire Assay*.

Foram utilizados os aplicativos Excel 2010 e Statistica 10, obedecendo-se a três etapas: (1) Análise estatística univariada, em que foi efetuado o cálculo dos estimadores estatísticos, a análise da variância dos elementos pelas medidas de tendência central e de variância, além da análise do diagrama de frequência (histogramas e *box plot*), (2) Análise estatística bivariada, em que foi utilizada a matriz de correlação e (3) Análise estatística multivariada, utilizando a análise fatorial.

Os mapas geoquímicos multielementares foram confeccionados utilizando as principais anomalias unielementares identificadas durante o tratamento estatístico, além das bacias de capitação representando as principais associações identificadas durante a análise de fatores. No caso do Au, os mapas foram gerados a partir dos intervalos de classes identificados a partir da analise do *Box plot*, além da plotagem das amostras identificadas durante a contagem de partículas de Au.

5 – Resultados Obtidos e Conclusão

Importantes associações e anomalias foram identificadas a partir do tratamento dos dados do Projeto São Domingos Jardim do Ouro, em que foram definidas oito associações a partir da análise de fatores, com destaque para este o fator 8 (Au) e 6 (Bi-Mo), sendo esta última uma importante associação farejadora de ouro primário na região. Destaque também para o fator 2 (Hf- Nb-Ti- Zr), que pode esta associado a granitos especializados nestes elementos ou a estanho quando observada a presença de cassiterita em concentrado de bateia.

No caso dos mapas de ouro para os demais projetos, novas áreas foram identificadas com potencial para esta mineralização.

Durante a execução do Projeto Evolução Crustal e Metalogênese da Província Aurífera do Tapajós, pretende-se não só realizar campanha para coleta de amostras geoquímicas, como também reunir todas as informações existentes e dos projetos cujos resultados ainda não foram tratados, constituindo um único banco de dados, com objetivo de gerar novos mapas geoquímicos e de favorabilidade para o Au e também para outros elementos que por ventura possam se destacar durante o tratamento dos dados.

LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO DE SEDIMENTO DE CORRENTE NA REGIÃO DO GRANITO SERRA DOURADA, GOIÁS

Claudio G. PORTO; Lucy TAKEHARA; João LARIZZATTI; Fernando DIENER; Hugo POLO; Marcello ALVEAR; Francisco Valdir SILVEIRA

Serviço Geológico do Brasil – CPRM claudio.porto@cprm.gov.br

Abstract

Os padrões de contraste e dispersão obtidos neste levantamento indicam a presença de mineralizações de Sn, ETR sulfetos de Pb e Zn assim como acusou a presença de garimpos de Be, e áreas anômalas em U e Th e Ga, todas concentradas na porção Sul do Granito Serra Dourada (GSD). Áreas anômalas em ETR só se tornam aparentes considerando-se a razão ETRP/ETRL que realça a presença da mineralização nesta mesma porção.

Keywords: geoquímica sedimento de corrente, granito Serra Dourada, Goiás

1. Introdução

Este trabalho foi desenvolvido pelo Departamento de Recursos Minerais da CPRM. como parte das ações do Projeto “Avaliação do Potencial de Recursos Minerais Estratégicos do Brasil”. O objetivo foi caracterizar a expressão geoquímica em sedimentos de corrente das mineralizações presentes na região do granito Serra Dourada e seu entorno.

2. Geologia da área

O Granito Serra Dourada (GSD) faz parte da Província Estanífera de Goiás (Marini e Botelho (1986). Trata-se de um batólito de forma ovalada e alongada com aproximadamente 55km de extensão na direção N-S por 12km de largura. Marini e Botelho (1986) caracterizaram o GSD com um granito tipo-A e identificaram fases de alteração pós-magmática que geraram albititos e greisens mineralizados em Sn (Ta-Nb-W), pegmatitos mineralizados em Be e turmalina, além de ocorrências de monazite e xenotima, o que tornou a região rica em garimpos em placers e saprolitos trabalhados principalmente na porção sul do corpo na década de 80. Estes granitos são em geral enriquecidos em U, Th, Nb, F, Li, Ga, Zn e ETR incluindo Y com progressivo enriquecimento dos ETRP em relação aos ETRL nas fases mais metassomatizadas (Marini e Botelho, 1986). Recentemente, Santana et al. (2015) realizaram um estudo sobre a mobilidade geoquímica e mineralogia dos ETR no ambiente supergênico do GSD. Foi identificado que nas rochas graníticas os principais minerais portadores de ETR inclui monazita-(Ce), xenotima-(Y), alanita, minerais do grupo

da bastnaesita, apatita e torita, enquanto que nos produtos intempéricos há enriquecimento e fracionamento dos ETR sendo que apenas a monazita-(Ce) e xenotima-(Y) permanecem como resistatos concentrando-se em placers. Recentemente foi descoberto um depósito de TR na porção sul do granito em fase de pesquisa pela Empresa Mining Ventures Ltda. A porção sul do GSD é onde o regolito pode atingir até 30 m, dependendo do seu grau de truncamento. O perfil completo do regolito encontra-se melhor preservado nas áreas onde as superfícies de aplainamento pretéritas dominam o relevo (Figura 1) e são em geral coincidentes com as áreas onde se encontram os maiores recursos de ETR até agora identificados.

3. Metodologia de amostragem e análise

A amostragem dos sedimentos de corrente foi realizada pelas equipes da CPRM e ocorreu em duas fases principais. A 1ª fez parte do levantamento da Folha Mata Azul (Polo e Diener, 2014). A amostragem seguiu o procedimento padrão visando a coleta da fração fina do sedimento ativo e obedeceu a uma densidade de 1 amostra a cada 10 a 20 Km^2. Para o presente trabalho foram selecionadas as amostras sobre a porção central do GSD e no seu entorno, abrangendo principalmente o Grupo Serra da Mesa. A porção N do GSD foi amostrada somente seu flanco W. A 2ª fase de amostragem objetivou cobrir a porção sul do GSD com maior densidade e cada estação foi amostrada com duplicatas visando avaliar a variabilidade do local de amostragem (Howard e Ramsey, 1992). Todas as amostras foram analisadas na fração <80 # e as análises foram feitas com aberturas por Agua Régia e por fusão e leituras por ICP-OES/MS. Após avaliação dos resultados analíticos foram considerados 34 elementos com resultados mais consistentes e de maior relevância para área em questão.

A análise de variância apontou os elementos com excesso de variância técnica dada pela alta heterogeneidade do elemento na amostra e/ou pela baixa precisão analítica do método. É o caso dos elementos: **Mo**, **W**, **Tl**, Y Tm, U, Yb, Zr na analise por fusão, e dos elementos **Mo, W, Tl**, Ni, Sb, Ta, Cu, Cd, Na, As na análise por agua régia.

4. Resultados

A distribuição geoquímica de cada elemento foi avaliada segundo parâmetros obtidos pelos Box-Plots como mostra o exemplo na Figura 2. Resultados considerados anômalos plotam acima do whisker superior podendo ser de 1ª ou 2ª ordem. A mediana foi considerada como o valor background. O Contraste é dado pela razão entre a mediana dos valores anômalos e o valor background. Foram produzidos mapas geoquímicos para cada elemento, realçando suas bacias de captação anômalas segundo mostra a Figura 2. Os

elementos que melhor indicaram a presença das áreas mineralizadas na porção S do GSD foram: Be, Ga, Th, U, Pb, Zn, In, W, Nb, Sn, Ta. Os ETR, tanto leves como pesados, também apresentam valores anômalos nesta região porem, valores similarmente altos são encontrados em outras áreas do GSD mais ao norte e nos metassedimentos do Grupo Serra da Mesa. No entanto, considerando-se a razão entre os ETRP/ETRL amostras anômalas aparecem na porção S do GSD, concentradas nas bordas embora uma amostra anômala de 2ª ordem ocorra parte central. As anomalias de Nb estão concentradas apenas na parte central. As anomalias de Sn ocorrem tanto nas bordas como na parte central e ocorre também um valor anômalo na porção N da GSD onde são conhecidas ocorrências de Sn. O W também mostrou algumas bacias anômalas na porção S do GSD, porém uma amostra anômala também foi detectada a N associada ao Grupo Serra da Mesa. Os resultados para W devem ser julgados com cautela já que o mesmo apresentou uma alta variância técnica.

5. Conclusão

Na Figura 3 estão plotados, para cada elemento indicador das áreas mineralizadas na porção S do GSD, seu contraste e o somatório, em Km^2, do tamanho das bacias de captação anômalas, considerando apenas as bacias anômalas de 1ª e 2ª ordem restritas à porção S do GSD. Considerando que a exploração geoquímica busca obter o melhor padrão de contraste e dispersão pode-se concluir que o Sn foi o elemento com o melhor padrão anômalo. No que se refere aos ETR, a razão ETRP/ETRL também mostrou ótimo padrão de dispersão, com bacias anômalas próximo a 40 Km^2, porém com contraste mais baixo. Já os contrastes para Ta, Nb, In e W ficaram na faixa de 5 a 10 vezes porém com bacias anômalas entre 20 e 30 Km^2. Ocorrências de sulfetos de Pb e Zn são também reportadas na região (Marine Botelho, 1986) e apresentam expressão nos sedimentos de corrente embora com padrões de contraste e dispersão sejam mais baixos, assim como U, Th, Ga e Be. Embora a porção N do GSD não ter sido coberta por este levantamento com a mesma densidade de amostragem é possível que anomalias semelhantes também ocorram, porém o regolito naquela região é sabidamente menos desenvolvido ou apresenta um maior grau de truncamento o que pode resultar em padrões de contraste/dispersão diferentes.

Referências

POLO, H.J.O.; DIENER, F.S. 2014. Folha Mata Azul, Proj NW de GO, Programa Geologia do Brasil. Rel. Final, 161 p.

MARINI, J.O.; BOTELHO, N.F. 1986. A província de granitos estaníferos de Goiás. Rev. Bras. Geoc. 16, 1, 119–131.

SANTANA, I.V.; WALL, F; BOTELHO, N.F. 2015. Occurrence and behavior of monazite-(Ce) and xenotime-(Y) in detrital and saprolitic environments related to the Serra Dourada granite, Goiás/Tocantins State, Brazil: Potential for REE deposits. J. Geochem Exploration, 155, 1-13.

RAMSEY, M.H., THOMPSON, M., HALE, M. 1992. Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. J Geochem Exploration, 44, 23-36.



Figura1. Relictos de superfície de aplainamento que condicionam regolitos com mais de 30 m de espessura na porção S do GSD.

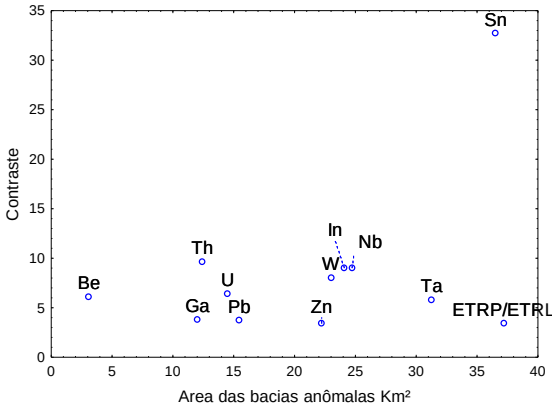


Figura3. Padrão de contraste x disperão dos elementos indicadores das áreas mineralizadas na porção S do GSD.

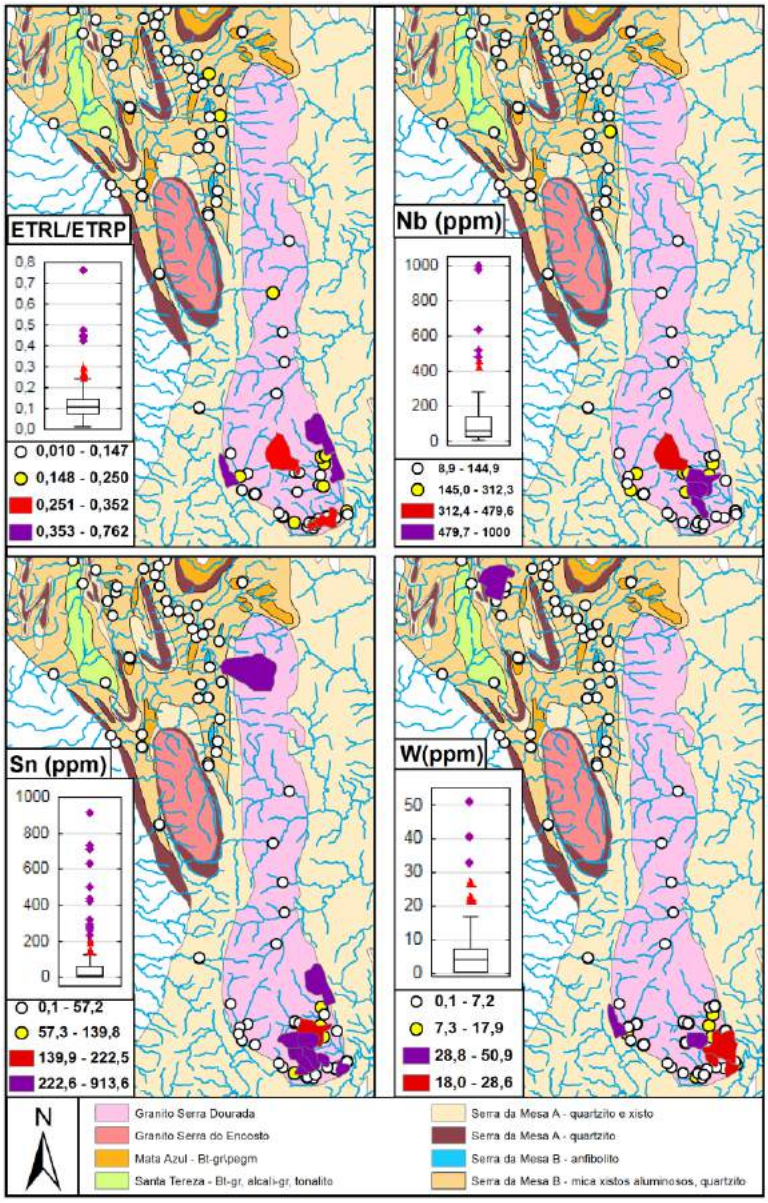


Figura 2. Mapas geoquimicos de sedimentos de corrente com bacias mostrando as bacias de captação anômalas detectadas

Geoquímica Exploratória da Folha Ilha Porto Escondido-MT

Daliane B. Eberhardt[1], Tiago B. Duarte[1], Leonardo B.L. Lopes[1]

[1] CPRM- Serviço Geológico do Brasil – Superintendência Regional de Goiânia

Resumo

Os trabalhos de geoquímica exploratória efetuados na Folha SC.21-V-C-III Ilha Porto Escondido estão inseridos em um espectro de atividades nacionais, iniciados em abril de 2012 pela CPRM - Serviço Geológico do Brasil, empresa pública vinculada a Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério de Minas e Energia, denominado de Projeto Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil. No âmbito da Superintendência Regional de Goiânia, recebeu a designação de Projeto Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil – Áreas GO, TO e MT, Província Aurífera Juruena-Aripuanã – Área Ilha Porto Escondido e esta em fase de revisão final para publicação. O objetivo deste trabalho é destacar a importância desta região para hospedar depósitos de ouro e cobre com base nos resultados obtidos pela geoquímica exploratória.

Abstract

The follow explanatory note gathers the set of geological data from SC.21-V-C-III Ilha Porto Escondido cartographic sheet. The work is part of a national action performed by Brazilian Geologic Survey - CPRM, initiated in April 2012 and denominated Brazilian Mineral Provinces Metallogeny. In the demesne of Goiânia Regional Superintendence receives the follow designation - Brazilian Mineral Provinces Metallogeny - Goiás, Tocantins and Mato Grosso Areas, Juruena-Aripuanã Auriferous Province - Ilha Porto Escondido Area and this final review phase for publication. The aim of this paper is to highlight the importance of this region to host gold and copper deposits on the basis of the results obtained by exploratory geochemistry.

Palavras-Chave - Ilha Porto Escondido, Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil, Sedimento de Corrente, Solo, Concentrado de Minerais Pesados.

1- Introdução

A área da Província Aurífera Juruena-Aripuanã possui elevado potencial para hospedar depósitos de ouro e cobre. Inúmeras lavras garimpeiras vêm operando na região desde o final da década de 80. O objetivo do projeto em que este trabalho

está vinculado foi de ampliar o conhecimento sobre os distritos mineiros na região através da avaliação do potencial mineral, com enfoque no ouro, envolvendo estudos de mapeamento geológico na escala 1:100.000, amostragem geoquímica (solo, sedimento de corrente e concentrado de bateia) e metalogênese. Como resultado, foram delimitadas um conjunto de áreas com potencial de hospedar mineralizações.

2- Metodologia

Os trabalhos de geoquímica exploratória nesta região com densa cobertura de floresta e de difícil acesso consistiram na coleta de amostras de solo ao longo de 175 Km de linhas dispostas em uma malha de 5X5 quilômetros com espaçamento de 500 metros entre amostras e de sedimento de corrente e concentrado de bateia em malha pertinente à escala. As amostras foram analisadas por ICP-OES para elementos maiores e ICP-MS para elementos traço, para 50 elementos químicos, os pacotes utilizados para analises foram ICM14B e FAI515 da SGS Geosol.

3-Resultados-Discussão

As associações geoquímicas de sedimento de corrente e de solo definidas são atribuídas a variações litológicas do Domínio Vulcânico. A associação Co-Cu-Ni-Zn é atribuída a litotipos máficos, em locais próximos a lineamentos magnéticos de direção NE-SW e E-W e também pode estar relacionado a diques denominados de Diques Piranhas. Em outros setores, estes caracterizados pela presença de anomalias magnéticas tabulares, esta mesma associação aparenta estar associada a soleiras de rocha máfica, que afloram ocasionalmente, intercaladas a rochas vulcanoclástica do Grupo Colíder.

As associações Bi-Mo e Ce-La estão claramente relacionada a granitos da Suíte Paranaíta. No entanto, a associação Ce-La também está presente onde afloram rochas vulcanoclásticas do Grupo Colíder.

A integração dos resultados obtidos a partir do tratamento estatístico para a prospecção de ouro pode ser visualizado no mapa interpretativo da figura 01. Foram utilizados as bacias da associação de Au, Co-Cu-Ni-Zn, Ce-La, As-Se e Bi-Mo. No mesmo mapa, apenas as amostras de solo com associação “Muito Forte” dos elementos (Au, Co-Cu-Ni, Ce-Pb-La, Bi-Mo, Ag e As) foram utilizadas e circuladas as mais próximas para que houvesse uma melhor interpolação entre os dados pontuais. Por sua vez, as amostras de concentrado de bateia das bacias que mais continham pintas de ouro foram também ressaltadas para permitir a visualização das possíveis áreas fontes de Au.

A partir das informações de campo e de sensoriamento remoto foram traçados lineamentos estruturais e estruturas circulares, que podem indicar os possíveis condutos de percolação dos fluidos do sistema mineralizante.

Com a integração deste conjunto de informações com as características geológicas e geoquímicas observadas nas ocorrências primárias em garimpos foram delimitados quatro alvos (1 a 4 em ordem de relevância) potencialmente mineralizados.

A análise do Alvo G mostra que a maioria das anomalias de Au no solo está associada também a anomalias de Co-Cu-Ni, característica que se torna um fator chave na prospecção de Au na região. Além disso, o Alvo G contém anomalias de Ce-Pb-La e Ag. O Alvo está situado em uma bacia anômala em Au e que também é anômala em Ce-La, típico dos granitos.

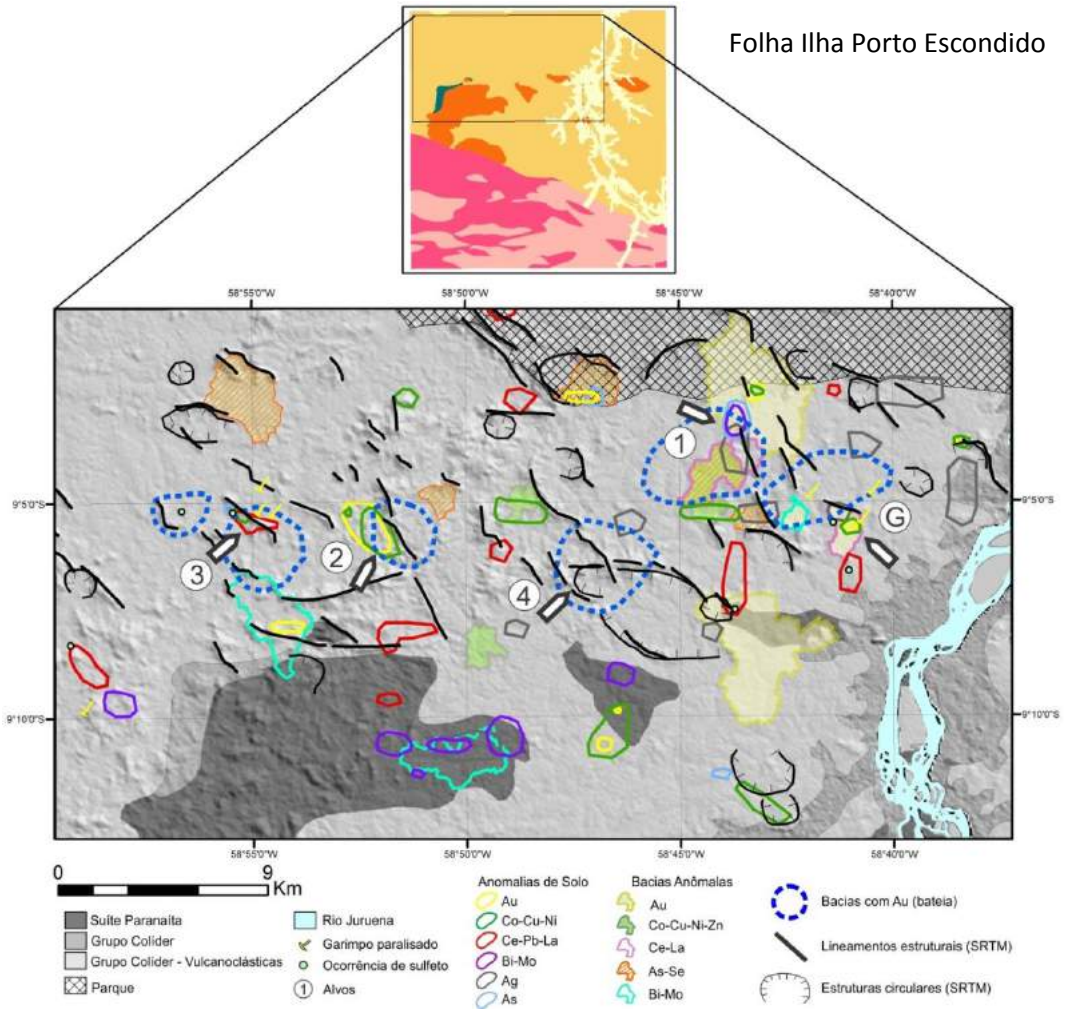


Figura 1 - Interpretação integrada dos dados de sedimento de corrente, solo e concentrado de bateia contendo alvos para prospecção de Au.

Alvo 1 **-** está situado em uma bacia anômala em Au (mais a norte) e uma bacia que apresentou anomalias de 1ª ordem em Ce-La, As-Se e Co-Cu-Ni-Zn (mais a sul). É uma região interpretada como fonte de Au em concentrado de bateia e que possui áreas com anomalias de solo de Ag, As, Bi-Mo e mais ao norte, a importante associação entre Au e Co-Cu-Ni. A área é cortada pelo lineamento estrutural interpretado de direção NNW-SSE. Mais a sul no alvo, existem bacias anômalas em Cu-Cu-Ni-Zn, As-Se, Bi-Mo e Au, além de anomalias em solo de Co-Cu-Ni e Ag e uma intersecção de estruturas lineares e estruturas circulares. O Alvo 1 é um alvo extenso, porém foi onde se concentrou grande parte das anomalias obtidas em sedimento de corrente e solo, além de duas áreas potenciais de concentrado de bateia.

Alvo 2 - região com pequenas serras onde há a presença de lineamentos NNW-SSE. O Alvo possui um sistema de drenagem restrito e uma amostra de concentrado de bateia próxima a sua nascente forneceu 55 pintas de ouro , além de outras duas com 14 e 15 pintas Ainda apresenta a associação de anomalia de solo entre Au e Co-Cu-Ni.

Alvo 3 **-** se encontra a oeste do Alvo 2. O alvo é marcado por um lineamento NW-SE e possui ainda ocorrência de sulfeto em rocha. É delimitado por uma área de ocorrência de Au fino em amostra de concentrado de bateia. Um pouco norte do alvo foi encontrado a presença ainda de três garimpos em Au secundário. O alvo possui ainda anomalias de Co-Cu-Ni, As e Ce-Pb-La em solo. Mais ao sul,há a presença também de uma bacia anômala em Bi-Mo contendo uma anomalia em solo de Au**.**

Alvo 4 **-** apresenta intersecções de estruturas importantes, alguns lineamentos NW-SE cortam estruturas interpretadas como circulares. O alvo possui ainda uma região tida como fonte de pintas de concentrado de bateia e é circundado por anomalias de Ag e Ce-Pb-La, além de uma bacia anômala em Au nas terminações das estruturas circulares. Possui ainda a ocorrência de sulfetos em rocha.

3- Considerações Finais

Este trabalho tem o intuito de propagar as informações geradas no informe que será publicado pela CPRM em breve, neste estão contidas as informações completas das diferentes ferramentas utilizadas no estudo sobre esta região de grande importância metalogenética.

Mapeamento Geoquímico Regional por Sedimentos de Corrente entre limite da Faixa Araçuaí e o Cráton do São Francisco (Projeto Rio Pardo de Minas).

Eduardo Duarte MARQUES[1], Everton Assunção Martins dos SANTOS[1]; Júlio César LOMBELLO[1]

1 – Serviço Geológico do Brasil (CPRM), SUREG-BH. eduardo.marques@cprm.gov.br; everton.santos@cprm.gov.br; julio.lombello@cprm.gov.br

Abstract

This regional geochemical mapping was carried out to support the CPRM geological mapping of the Vazante Paracatu II Project, which considered an area about 2.250 km^2 in a region where the geological setting shows the border between Araçuaí Fold Belt and São Francisco Craton. The sampling campaigns performed 239 stream sediment samples, analyzed for 54 elements. The results were submitted to statistical data exploration, using the univariate exploration (treatment of one element by histograms, box-plot and normal probability graphs and statistical summary), bivariate exploration (Spearman correlation analysis) and multivariate exploration (factor analysis). Using the factor analysis on sediment data, it was possible to define some important geochemical associations of the studied region that help to understand geological processes on that area, such as the associations Cr-V (Factor 1), indicating supergene processes (laterization) besides the presence of magnetite in Macaúbas Formation and in the basement rocks (representative of some hydrothermal processes); and Al-P, representing the influence of eucalyptus plantation in the laterite plateau (anthropogenic influence in sediments geochemistry).

Key-words: stream sediment; geochemical mapping.

Resumo

Esta campanha de levantamento geoquímico se deu em função do mapeamento geológico do Projeto Vazante-Paracatu II, o qual contemplou três folhas na escala de 1:50.000 (total de 2.250 km^2) na área limítrofe entre a Faixa Araçuaí e o Cráton do São Francisco. Foram realizadas coletas de amostras em 239 estações programadas para sedimentos de corrente, analisadas para 54 elementos. Os resultados obtidos para os elementos analisados foram submetidos à exploração de dados por estatística, utilizando-se o tratamento univariado (para cada elemento, através histogramas, gráficos de probabilidade normal e *Box-Plot* e sumário estatístico), bivariado (análise de correlação de *Spearman*) e multivariado (análises de principais componentes e de *clusters*). A partir do tratamento estatístico multivariado para as duas matrizes (análise fatorial), obtiveram-se as principais associações geoquímicas da região em estudo, que ajudaram a melhor compreensão dos processos geológicos da região. Destacaram-se as associações Cr-V (Fator 1), representando o processo de laterização além de indicar a presença de magnetita em rochas do Grupo Macaúbas e do Embasamento (indica processos hidrotermais); e Al-P, representando a influência das plantações de eucalipto nas superfícies de lateritas ao longo da área (influência antropogênica sobre a geoquímica dos sedimentos de corrente).

Palavras-Chave: sedimentos de corrente; mapeamento geoquímico

1 – Introdução

Este levantamento geoquímico se deu em função do mapeamento geológico do Projeto Vazante-Paracatu, o qual contemplou a área entre o limite da Faixa Araçuaí e o Cráton do São Francisco. O principal objetivo deste mapeamento é fornecer informações sobre indícios de recursos minerais além de gerar informações para o mapeamento geológico, através do tratamento estatístico robusto dos dados gerados por análises químicas de amostras de sedimentos de corrente.

Houve 3 campanhas de amostragem, com duração de 20 dias cada, realizadas por 4 equipes de campo, contabilizando 4 meses para a conclusão da etapa de campo. Nesta etapa, foram realizadas coletas de amostras em 239 estações programadas para sedimentos de corrente. Dentre as estações amostradas, 50 delas (5% do total) foram coletadas duplicatas de campo; e em 59 estações, em drenagens de ordem mais elevada, procedeu-se a coleta de concentrado de bateia para estudo mineralógico.

2 – Material e Métodos

A distribuição das estações de amostragem obedeceu aos critérios determinados pela metodologia de mapeamento geoquímico dos levantamentos geológicos regionais, obtendo-se uma densidade de amostragem de 1 amostra/10 km^2 para sedimentos de corrente (239 amostras). Tais distribuições visaram, dentro de um padrão regular, abranger a maior quantidade de território possível, ou seja, área estimada de 2.250 km^2, na escala 1:50000.

Em laboratório, as amostras de sedimentos de corrente foram secadas a 60°C em estufas, seguidas de quarteamento e, posteriormente, peneiradas em malhas com abertura < 80 mesh (< 0,175 mm). É valido ressaltar que nestas amostras, após a secagem, quando da presença de torrões (aglomerados de acima de 8 mm), estes eram desagregados (destorroados) para evitar o “efeito pepita” verificado em alguns elementos analisados. Após o tratamento físico, as polpas peneiradas < 80 mesh de cada amostra é submetida a pulverização e digestão com água régia. Para tal procedimento, é utilizado 0,5 grama de amostra misturada a 3 ml de água régia, que é caracterizada por partes de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (H_2NO_3) e água na proporção de 2-2-2. A mistura da polpa da amostra com a água régia é feita sob o aquecimento em chapa aquecedora a 95°C durante 1 hora. Após a digestão com os ácidos, o extrato originado é diluído a 10 ml de água. Em seguida, os extratos diluídos são conduzidos para análise química por ICP-OES (elementos maiores) e ICP-MS (elementos traços).

3 – Resultados e Discussão

Os elementos analisados são, então, tratados por estatística univariada, através de histogramas, gráficos box-plot e curvas de probabilidade normal, além do sumário estatístico. Os valores abaixo do limite de detecção do método analítico são repostos com a metade do valor deste limite. Ainda dentro desta análise univariada, os dados são submetidos a testes estatísticos de normalidade (teste de Shapiro-Wilk), cabendo ainda a transformação logarítimica e, ainda, a transformação Box-Cox, com o objetivo de normalização dos dados. Este procedimento é importante

na aplicação das análises estatísticas bivariada e multivariada. O uso do grau de detecção dos elementos, ou seja, porcentagem de amostras abaixo do limite de detecção é um dos fatores limitantes para a utilização de determinados elementos em análises estatísticas mais robustas, tais quais as análises multivariadas. Logo, utilizam-se somente elementos em que o grau de detecção for menor que 40%.

Para a interpretação dos dados geoquímicos, foram utilizadas as análises estatísticas de correlação (bivariada); análise fatorial e análise de agrupamentos (métodos estatísticos multivariados). Para estas análises, os valores considerados anômalos, os *outliers* e "extremos", os quais foram obtidos nos gráficos box-plot, pois podem influenciar diretamente sobre as correlações e nos mapas de associações geoquímicas gerados pela análise fatorial.

A análise de correlação (Spearman) pode informar o grau de afinidade de um elemento com os demais, podendo-se determinar agrupamentos com afinidades geoquímicas semelhantes. Para tanto, foram considerados que valores iguais ou maiores que 0,70 entre duas variáveis, no caso, entre dois elementos, possuem correlação elevada; valores entre 0,69 e 0,50 possuem correlação mediana; e valores menores que 0,50 possuem correlação não significativa. Entretanto, devido ao grande número de varáveis, se tornam difíceis a visualização e determinação de tais grupos, principalmente com relação à interpretação das associações geoquímicas, pois estas possuem diferentes formas de ocorrência.

Para tanto, é utilizada a estatística multivariada, com a análise fatorial. Esta é utilizada para identificar importantes fatores que explicam a variância de um sistema. Além disso, esta analise é designada a reduzir o número de variáveis em pequenos números de índices, preservando as relações presentes nos dados originais. Isto corrobora para uma interpretação mais refinada de dados geoquímicos (Manly, 1986; Davis, 1986; Reimann et al., 2002; Lapworth et al., 2012). Para esta análise estatística, é essencial transformar os dados, devido aos dados enclausurados (data clousure) e as múltiplas populações, além de gerar fatores com informações mais robustas sobre os processos que controlam a distribuição geoquímica em sedimentos de corrente. Os dados geoquímicos de análise multi-elementar utilizados neste estudo são considerados dados composicionais, que segundo Aitchison (1986), onde os elementos analisados são porcentagens de um todo, ou seja, a soma dos valores de todos os elementos analisados se torna uma constante. Neste caso, em se tratando de unidades em parte por milhão (ppm), o valor constante seria 1.000.000 ppm, equivalente a 100%. Entretanto, os elementos analisados possuem diferentes distribuições e variabilidades. Portanto, os dados foram transformados pela razão-log centralizada (centred log-ratio, CLR – Aitchison, 1986) com posterior padronização para 0 (standardize). O método de rotação utilizado foi o Varimax normalizado, o qual apresenta as melhores correlações das variáveis (no caso, os elementos) em relação aos fatores (Reimann et al., 2008). Para a determinação da quantidade de fatores que são relevantes para esta análise nas amostras, foi utilizada o teste *Scree*, onde este mostra um gráfico com os auto-valores (eigenvalues - valor representativo da variância) de cada fator gerado. A partir deste gráfico, foi utilizado o critério de Kaiser, onde este considera autovalores relevantes maiores que 1. Os elementos disponíveis para esta análise são aqueles que possuem somente 5% das amostras abaixo do limite de detecção do

método analítico. O número de variáveis a ser utilizada nesta análise (dimensionalidade) foi definido pelo algoritmo $n > p^2$, onde n é o número de amostras e p o número de variáveis. A utilização da transformação CLR permite que alguns fatores apresentem informações sobre duas associações geoquímicas, uma com coeficientes (loadings) positivos significativos com o fator (> 0,5) e outra com coeficientes negativos significativos com o fator (< -0,5).

Esta análise gerou 5 fatores que representam 79,7% da variância do sistema. O fator 1 (31,1% da variância) apresenta duas associações geoquímicas, a primeira com Cr-V, a qual pode sugerir tanto processo de laterização quanto a presença de magnetita nas amostras (neste caso, indica processos hidrotermais); a segunda La-Ce, representa a influência de minerais pesados nas amostras, tais como monazita. O fator 2 (17,3% da variância) também mostra duas associações, sendo a primeira Co-Ni, que ocorre no Embasamento Cristalino (metagranitóide TTG Córrego do Tingui) e no contato entre os Grupos Macaúbas e Sítio Novo e os Grupos Sítio Novo e Santo Onofre. Apesar de ser característica de rochas máficas, esta associação pode estar ligada a processos hidrotemais nos contatos entre as unidades; e a segunda Al-P, que predomina em superfícies lateríticas, onde estão localizadas as plantações de eucalipto, sugerindo então a adsorção de P, oriundo dos insumos agrícolas, pelos argilo-minerais (Al). O fator 3 (15,2% da variância) apresenta as associações Sc-V e K-Rb; a primeira representa, assim como uma das associações do fator 1, superfícies laterizadas, enquanto que a segunda sugere forte influência de hidrotermalismo em zonas de cisalhamento. O fator 4 (8,7% da variância), também apresenta duas associações, sendo a primeira Fe-Mn, sugere processos supergênicos com a formação de óxidos/hidróxidos de Fe e Mn nas bacias, além de processos hidrotermais em zonas de cisalhamento; a segunda, Pb-Rb, sugere, assim como a associação Al-P, influências do cultivo de eucalipto na região das coberturas lateríticas (pesticidas). O fator 5 (7,5% da variância) apresenta a associação Cu-Ni, sugerindo, também, influencia de processos hidrotermais em zonas de cisalhamento, principalmente nos contatos entre as unidades metassedimentares.

Referências

Aitchison, J. The Statistical Analysis of Compositional Data. Chapman and Hall, London, 1986. 416 p.

Davis, J. C. Statistical and data analysis in geology. 2. ed. New York: John Willey & Sons, 1986, 150 p.

Lapworth, D.J., Knights, K.V., Key, R.M., Johnson, C.C., Ayoade, E., Adekanmi, M.A., Arisekola, T.M., Okunlola, O.A., Backman, B., Eklund, M., Everett, P.A., Lister, R.T., Ridgway, J., Watts, M.J., Kemp, S.J., Pitfield, P.E.J. Geochemical mapping using stream sediments in west-central Nigeria: Implications for environmental studies and mineral exploration in West Africa. Appl. Geochem. 27, 1035-1052, 2012.

Manly, B.F.J. Multivariate Statistical Methods: A Primer. London: Chapman ; Hall, 1986. 110 p.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G.. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. Appl. Geochem. 17, 185-206, 2002.

Mapeamento Geoquímico Regional por Sedimentos de Corrente entre o limite da Faixa Brasília e o Cráton do São Francisco (Projeto Vazante-Paracatu II).

Eduardo Duarte MARQUES[1], Everton Assunção Martins dos SANTOS[1]; Júlio Murilo Martino PINHO[1]

1 – Serviço Geológico do Brasil (CPRM), SUREG-BH. eduardo.marques@cprm.gov.br; everton.santos@cprm.gov.br; julio.pinho@cprm.gov.br

Abstract

This regional geochemical mapping was carried out to support the CPRM geological mapping of the Vazante Paracatu II Project, which considered an area about 18.000 km^2 in a region where the geological setting shows the border between Brasília Fold Belt and São Francisco Craton. The sampling campaigns performed 1116 stream sediment samples, complemented by 1526 re-analyzed samples from old CPRM project in that area, accounting 2642 samples analyzed for 54 elements. The results were submitted to statistical data exploration, using the univariate exploration (treatment of one element by histograms, box-plot and normal probability graphs and statistical summary), bivariate exploration (Spearman correlation analysis) and multivariate exploration (factor analysis). Using the factor analysis on sediment data, it was possible to define some important geochemical associations of the studied region such as the associations P-As-Fe (Factor 3), representing gold-bearing rocks from Morro do Ouro Member, and Cd-Zn, representing Zn mineralization from Vazante Group.

Key-words: stream sediment; geochemical mapping.

Resumo

Esta campanha de levantamento geoquímico se deu em função do mapeamento geológico do Projeto Vazante-Paracatu II, o qual contemplou seis folhas na escala de 1:100.000 (total de 18.000 km^2) na área limítrofe entre a Faixa Brasília e o Cráton do São Francisco. Foram realizadas coletas de amostras em 1116 estações programadas para sedimentos de corrente, com complemento de reanálise de 1526 amostras do Projeto Geoquímica do Bambuí (1979) coletadas na área de estudo, perfazendo um total de 2642 amostras, analisadas para 54 elementos. Os resultados obtidos para os elementos analisados foram submetidos à exploração de dados por estatística, utilizando-se o tratamento univariado (para cada elemento, através histogramas, gráficos de probabilidade normal, *Box-Plot* e sumário estatístico), bivariado (análise de correlação de *Spearman*) e multivariado (análises de principais componentes e de *clusters*). A partir do tratamento estatístico multivariado para as duas matrizes (análise fatorial), obtiveram-se as principais associações geoquímicas da região em estudo. Destacaram-se as associações P-As-Fe (Fator 3), representando rochas do Membro Morro do Ouro (metalotecto para Au) e a associação Cd-Zn, representando mineralizações de Zn, principalmente no Grupo Vazante.

Palavras –Chave: sedimentos de corrente; mapeamento geoquímico

1 – Introdução

Este levantamento geoquímico se deu em função do mapeamento geológico do Projeto Vazante-Paracatu, o qual contemplou a área entre o limite da Faixa Brasília e o Cráton do São Francisco. O principal objetivo deste mapeamento é fornecer informações sobre indícios de recursos minerais além de gerar informações para o mapeamento geológico, através do tratamento estatístico robusto dos dados gerados por análises químicas de amostras de sedimentos de corrente.

Houve 5 campanhas de amostragem, com duração de 20 dias cada, realizadas por 5 equipes de campo, contabilizando 1 ano para a conclusão da etapa de campo. Nesta etapa, foram realizadas coletas de amostras em 1116 estações programadas para sedimentos de corrente, com complemento de reanálise de 1526 amostras do Projeto Geoquímica do Bambuí (1979) coletadas na área de estudo, perfazendo um total de 2642 estações. Dentre as estações amostradas, 104 delas (10% do total) foram coletadas duplicatas de campo; e em 320 estações, em drenagens de ordem mais elevada, procedeu-se a coleta de concentrado de bateia para estudo mineralógico.

2 – Material e Métodos

A distribuição das estações de amostragem obedeceu aos critérios determinados pela metodologia de mapeamento geoquímico dos levantamentos geológicos regionais, obtendo-se uma densidade de amostragem de 1 amostra/10 km2 para sedimentos de corrente (1116 amostras). Tais distribuições visaram, dentro de um padrão regular, abranger a maior quantidade de território possível, ou seja, área estimada de 18.000 km2, na escala 1:100000.

Em laboratório, as amostras de sedimentos de corrente foram secadas a 60°C em estufas, seguidas de quarteamento e, posteriormente, peneiradas em malhas com abertura < 80 mesh (< 0,175 mm). É valido ressaltar que nestas amostras, após a secagem, quando da presença de torrões (aglomerados de acima de 8 mm), estes eram desagregados (destorroados) para evitar o “efeito pepita” verificado em alguns elementos analisados. Após o tratamento físico, as polpas peneiradas < 80 mesh de cada amostra é submetida a pulverização e digestão com água régia. Para tal procedimento, é utilizado 0,5 grama de amostra misturada a 3 ml de água régia, que é caracterizada por partes de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (H_2NO_3) e água na proporção de 2-2-2. A mistura da polpa da amostra com a água régia é feita sob o aquecimento em chapa aquecedora a 95°C durante 1 hora. Após a digestão com os ácidos, o extrato originado é diluído a 10 ml de água. Em seguida, os extratos diluídos são conduzidos para análise química por ICP-OES (elementos maiores) e ICP-MS (elementos traços).

3 – Resultados e Discussão

Os elementos analisados são, então, tratados por estatística univariada, através de histogramas, gráficos box-plot e curvas de probabilidade normal, além do sumário estatístico. Os valores abaixo do limite de detecção do método analítico são repostos com a metade do valor deste limite. Ainda dentro desta análise univariada, os dados são submetidos a testes estatísticos de normalidade (teste de Shapiro-Wilk), cabendo ainda a transformação logarítimica e, ainda, a

transformação Box-Cox, com o objetivo de normalização dos dados. Este procedimento é importante na aplicação das análises estatísticas bivariada e multivariada. O uso do grau de detecção dos elementos, ou seja, porcentagem de amostras abaixo do limite de detecção é um dos fatores limitantes para a utilização de determinados elementos em análises estatísticas mais robustas, tais quais as análises multivariadas. Logo, utilizam-se somente elementos em que o grau de detecção for menor que 40%.

Para a interpretação dos dados geoquímicos, foram utilizadas as análises estatísticas de correlação (bivariada); análise fatorial e análise de agrupamentos (métodos estatísticos multivariados). Para estas análises, os valores considerados anômalos, os *outliers* e "extremos", os quais foram obtidos nos gráficos box-plot, pois podem influenciar diretamente sobre as correlações e nos mapas de associações geoquímicas gerados pela análise fatorial.

A análise de correlação (Spearman) pode informar o grau de afinidade de um elemento com os demais, podendo-se determinar agrupamentos com afinidades geoquímicas semelhantes. Para tanto, foram considerados que valores iguais ou maiores que 0,70 entre duas variáveis, no caso, entre dois elementos, possuem correlação elevada; valores entre 0,69 e 0,50 possuem correlação mediana; e valores menores que 0,50 possuem correlação não significativa. Entretanto, devido ao grande número de varáveis, se tornam difíceis a visualização e determinação de tais grupos, principalmente com relação à interpretação das associações geoquímicas, pois estas possuem diferentes formas de ocorrência.

Para tanto, é utilizada a estatística multivariada, com a análise fatorial. Esta é utilizada para identificar importantes fatores que explicam a variância de um sistema. Além disso, esta analise é designada a reduzir o número de variáveis em pequenos números de índices, preservando as relações presentes nos dados originais. Isto corrobora para uma interpretação mais refinada de dados geoquímicos (Manly, 1986; Davis, 1986; Reimann et al., 2002; Lapworth et al., 2012). Para esta análise estatística, é essencial transformar os dados, devido aos dados enclausurados (data clousure) e as múltiplas populações, além de gerar fatores com informações mais robustas sobre os processos que controlam a distribuição geoquímica em sedimentos de corrente. Os dados geoquímicos de análise multi-elementar utilizados neste estudo são considerados dados composicionais, que segundo Aitchison (1986), onde os elementos analisados são porcentagens de um todo, ou seja, a soma dos valores de todos os elementos analisados se torna uma constante. Neste caso, em se tratando de unidades em parte por milhão (ppm), o valor constante seria 1.000.000 ppm, equivalente a 100%. Entretanto, os elementos analisados possuem diferentes distribuições e variabilidades. Portanto, os dados foram transformados pela razão-log centralizada (centred log-ratio, CLR – Aitchison, 1986) com posterior padronização para 0 (standardize). O método de rotação utilizado foi o Varimax normalizado, o qual apresenta as melhores correlações das variáveis (no caso, os elementos) em relação aos fatores (Reimann et al., 2008). Para a determinação da quantidade de fatores que são relevantes para esta análise nas amostras, foi utilizada o teste *Scree*, onde este mostra um gráfico com os auto-valores (eigenvalues - valor representativo da variância) de cada fator gerado. A partir deste gráfico, foi utilizado o critério de Kaiser, onde este considera autovalores relevantes maiores que 1. Os elementos disponíveis para

esta análise são aqueles que possuem somente 5% das amostras abaixo do limite de detecção do método analítico. O número de variáveis a ser utilizada nesta análise (dimensionalidade) foi definido pelo algoritmo $n > p^2$ onde n é o número de amostras e p o número de variáveis. A utilização da transformação CLR permite que alguns fatores apresentem informações sobre duas associações geoquímicas, uma com coeficientes (loadings) positivos significativos com o fator (> 0,5) e outra com coeficientes negativos significativos com o fator (< -0,5).

Esta análise gerou 7 fatores que representam 75,9% da variância do sistema. O fator 1 (31,8% da variância) apresenta duas associações geoquímicas, a primeira com Co-Mn-Mg-Ni-Zn, a qual sugere uma assinatura de rochas máficas, contudo, esta associação também sugere relação com as ocorrências de zinco no Grupo Vazante; e a segunda Ga-Sc-Al-Cs-V-U-Rb-Th, representando coberturas lateríticas. O fator 2 (14,4% da variância) também apresenta duas associações geoquímicas, sendo Fe-Cu, sugerindo a presença de sulfetos (calcopirita) entre as Formações Serra do Garrote e Serra do Poço Verde e Paracatu; e ETR pesados-Y-Rb, sugerindo rochas sob influencia de processos hidrotermais, destacado nas Formações do Grupo Bambuí. O fator 3 (7,9% da variância) apresenta a associação P-As-Fe, que pode representar ocorrência arsenopirita na Formação Paracatu, principalmente no Membro Morro do Ouro, principal metalotecto para o ouro nesta região. O fator 4 (7,7% da variância), apresenta associação de elementos de grandes raios iônicos K-Rb-Ba, os quais também representam rochas sob influência de processos hidrotermais, predominante nos Grupos Bambuí e Canastra. O fator 5 (5,7% da variância) apresenta a associação Cd-Zn, a qual representa a mineralização de Zn na região (Grupo Vazante), além da associação Zr-Cr-V, sugerindo a presença de minerais como zircão e magnetita. O fator 6 (4,4% da variância) apresenta a associação ETR leves-Th, se mostrando mais evidente no Grupo Canastra (Membro Serra da Anta), sugerindo presença de minerais pesados nos sedimentos, além de indicar processos hidrotermais. O fator 7 (4% da variância) apresenta somente Pb com alta correlação com o fator, o que poderia indicar a mineralização de Morro Agudo. Contudo, a maior concentração dos scores para esse fator se apresenta no Grupo Bambuí e Grupo Canastra.

Referências

Aitchison, J. The Statistical Analysis of Compositional Data. Chapman and Hall, London, 1986. 416 p.

Davis, J. C. Statistical and data analysis in geology. 2. ed. New York: John Willey & Sons, 1986, 150 p.

Lapworth, D.J., Knights, K.V., Key, R.M., Johnson, C.C., Ayoade, E., Adekanmi, M.A., Arisekola, T.M., Okunlola, O.A., Backman, B., Eklund, M., Everett, P.A., Lister, R.T., Ridgway, J., Watts, M.J., Kemp, S.J., Pitfield, P.E.J. Geochemical mapping using stream sediments in west-central Nigeria: Implications for environmental studies and mineral exploration in West Africa. Appl. Geochem. 27, 1035-1052, 2012.

Manly, B.F.J. Multivariate Statistical Methods: A Primer. London: Chapman ; Hall, 1986. 110 p.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G.. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. Appl. Geochem. 17, 185-206, 2002.

MULTIELEMENTAR GEOCHEMISTRY IN STREAM SEDIMENT COMPOSITE SAMPLES: A CELL-BASED APPROACH IN THE PARANÁ SHIELD, BRAZIL

Fábio L. CRISIGIOVANNI[1], Otavio A. B. LICHT[1,2]

[1] Programa de Pós-Graduação em Geologia – Universidade Federal do Paraná. fabioluigi@ufpr.br

[2] Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR. otavio@mineropar.pr.gov.br

Resumo: Durante 2014, 9.030 amostras de sedimento de corrente, cobrindo uma área de aproximadamente 9.472 km² na região do Escudo Paranaense, foram misturadas dando origem a 148 amostras compostas, as quais foram submetidas à análise química para 66 elementos. Com o intuito de testar a validade do método de composição de amostras, os resultados analíticos foram comparados com os valores obtidos na análise das amostras originais. Os resultados das análises químicas tanto das amostras compostas, quanto das amostras originais foram similares. Os procedimentos e técnicas utilizadas foram estabelecidos pelo International Geological Correlation Program's (IGCP), projeto 259.

Palavras-chave: Rede global de referência, geoquímica multielementar, sedimento de corrente, amostras compostas.

Abstract: During 2014, 9,030 stream sediments samples, covering an area of approximately 9,472 km² in Paraná Shield region, were mixed and gave rise to 148 compound samples, which were submitted to geochemical analysis for 66 elements. In order to test the validity of the composite samples approach, the results were compared to those obtained in the original samples. The results showed that the cell-based approach gave very similar contents to those from original samples. The procedures and techniques established by the International Geological Correlation Program's (IGCP) Project 259 were adopted.

Keywords: Global Reference Network, multielementar geochemistry, stream sediments, composite samples.

1. Introduction

In the state of Paraná, mainly in the Paraná Shield, mineral exploration surveys were carried out through the decades of 1970s, 80s, and the beginning of the 90s by the Departamento de Produção Mineral (DNPM), Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais – CPRM, Petrobrás Mineração S.A.- Petromisa, Empresas Nucleares Brasileiras

S.A. - Nuclebrás and Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR. Despite the large amount of data produced by these surveys, at that time, mostly due to restricted analytical techniques, only Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe and Mn were analyzed in almost all stream sediment samples. Besides that, in very restricted areas, Au, F, Mo, Sn e W were also analysed. After the analytical procedures, the samples were carefully stored.

Due to the wide possibilities of new interpretations for mineral exploration, as well as regional planning, identification of environmental liabilities and management and public health risk areas, since 1992 MINEROPAR is compiling and re-interpreting these geochemical data. Licht e Tarvainen (1996) showed how Cu, Zn, Ni, Mn and As maps may be used in the Paraná Shield for these multipurpose applications.

According to an international effort to establish global geochemical baselines, the International Union of Geological Sciences (IUGS) constituted the International Geological Correlation Program's (IGCP) Project 259, and published the final report "A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management" containing all field and laboratory protocols to be followed by all countries which wish to adhere to the project. One of the protocols determines that stream sediments samples should represent catchment basins which must be contained on 1°30’ square cells composing a global grid. By applying this general concept, the present research used the stream sediment samples stored from previous surveys, to produce composite samples representative of 5’ sub-cells covering a large portion of the Paraná Shield (Figure 1).

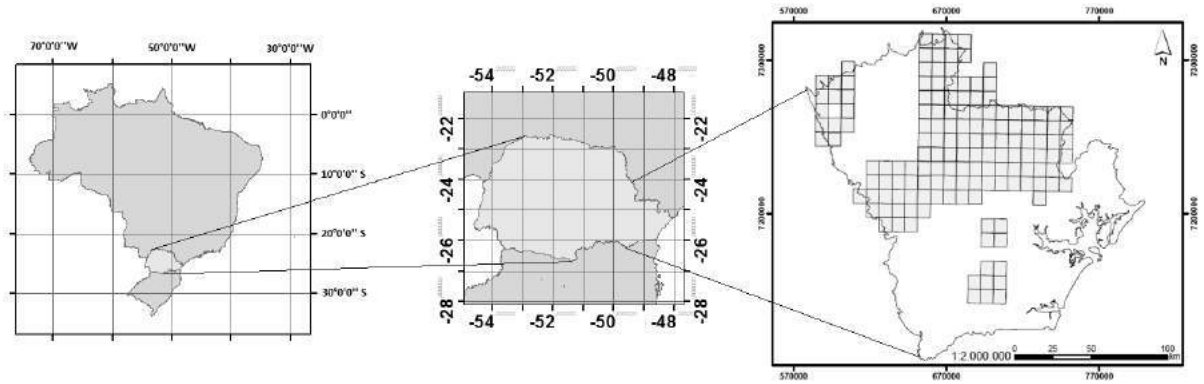


Figure 1: Area covered by the research.

1.1. Geological overview

The Paraná Shield is formed by igneous and metamorphic rocks ranging from Archean to Proterozoic, locally covered with volcano-sedimentary sequences, sedimentary rocks and unconsolidated sediments. High metamorphic grade rocks, outcrop in

southeastern portion, and the low metamorphic grade, in the north-northwest portion. In Proterozoic, Cambrian, and in the early Paleozoic, magmatic events gave rise to granitic rocks. In the Mesozoic many intrusions of carbonatite, alkaline and basic rocks occurred. In the researched area at least, five ore types or models are known, (1) Zn-Pb-Cu-Ag-Cd sulfides; (2) REE and F carbonatites; (3) fluorspar disseminations or veins in meta-carbonatic *roof-pendants* hosted by the Três Córregos granite; (4) sulfide Au; (5) Pt-Pd in meta-basic or meta-ultrabasic rocks.

2. Materials and methods

To improve the spatial resolution of the results and the acuity of their application on mineral exploration the global network (Darnley *et al*. 1995) was divided in 5' (~8 km) side sub-cells. Once the stream sediments samples had already been previously collected by MINEROPAR and CPRM, chemical analysis of composite samples were proposed, which consist in the mix of many original samples. The result of this analysis represents elemental content that represents the whole cell.

The original samples contained in one sub-cell were recovered from the MINEROPAR and CPRM archives, and put together in a numbered plastic bag with the identification of that specific sub-cell. The amount of each original sample in the final composite was visually estimated and depended on the amount of stored material.

Afterwards in laboratory, the composite samples were pulverized to <150#, and analyzed for Ag, Al, As, B, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, Ge, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Pb, Re, S, Sb, Sc, Se, Te, Ti, Tl, V, Zn by ICP-MS after acqua regia diggestion, for Ba, Be, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb e Zr by ICP-MS after metaborate fusion, for F by specific ion electrode after alkaline fusion and for Au, Pd e Pt by Fire Assay + ICP-AES. From the geochemical data statistical estimates, maps and graphs were produced to assess the data distribution and behavior.

3. Results

From the 66 analyzed elements, Ag, B, Re and Se had all of the results below the lower detection limit. The other 62 elements had valid results, almost all above the lower detection limit.

The Cu, Zn, Ni, Mn and As results were compared to those presented by Licht e Tarvainen (1996) and showed a very similar response, what means that the composite samples approach adopted in the present research respond quite similarly to the result of the chemical analysis of the original samples.

4. Discussion and conclusion

So far, for the compared elements - Cu, Zn, Ni, Mn and As - the present research showed that the adoption of composite samples representing a regular cell grid is valid and, on the whole, can be safely used. Obviously, as long as the work is developed, the validity of the technique for other elements with other kind of dispersion will be tested. Characterizing the multielemental geochemical signal in the stream sediments of mineral deposits known in the Paraná Shield, it will be possible to expand the known mineralized areas or to identify potential areas for similar mineralization. The "blind" application of multivariate statistical techniques can provide geochemical associations not known so far, increasing the potential for this region.

The results available so far indicate that this approach allows to safely cover large areas with no fieldwork costs. Moreover, the adoption of multielementar analytical techniques combined with modern data processing procedures will enable advanced interpretations with great economy of financial resources. The authors believe that one of the most important contributions of the present research is to proof the viability of the application of the cell grid technique based on composite stream sediment samples in other Brazilian regions and even other countries which have large samples archives covering large regions.

5. Acknowledgements

The authors acknowledge the Board of MINEROPAR, Claudio Gergheim Porto and Viviane Carrilho from CPRM by welcoming the idea and understand the purpose and the scope of this research. We thank the Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR/UFPR) for providing space and equipment to homogenize and split samples.

6. References

DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.V.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XUEJING, X. 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management : Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP Project 259. UNESCO Publishing, Paris, p.122.

LICHT, O.A.B., TARVAINEN, T. 1996 Multipurpose geochemical maps produced by integration of geochemical exploration data sets in the Paraná Shield, Brazil. Journal of Geochemical Exploration, v. 56, p.167-182.

Geoquímica dos solos formados sobre as rochas alcalinas de Registro, Iguape e Cerro Azul (SP, PR)

Francisco Ferreira de CAMPOS, Mariane BRUMATTI, Vidyã Vieira de ALMEIDA

Serviço Geológico do Brasil – SGB/CPRM; {francisco.campos, mariane.brumatti, vidya.almeida}@cprm.gov.br

Resumo

Neste trabalho foi realizada a coleta e análise de amostras de solo em malha regular sobre seis corpos alcalinos que ocorrem na região do Arco de Ponta Grossa (Estados de São Paulo e Paraná). A partir destes dados foram gerados mapas interpolados e gráficos do tipo *box-plot* para interpretação. Os resultados mostraram que os corpos são heterogêneos tanto entre si quanto quando considerados isoladamente e essa variação composicional pode ser correlacionada às diversas litofácies que eles apresentam. Anomalias de elementos terras raras associadas a carbonatitos foram identificadas.

Palavras-chave e *keywords*: Geoquímica de solos, rochas alcalinas, carbonatitos, elementos terras raras. *Soil geochemistry, alkaline rocks, carbonatites, rare earth elements.*

Introdução

O Arco de Ponta Grossa (localizado no limite entre os estados de São Paulo e Paraná) compreende quatro lineamentos, um expressivo enxame de diques máficos e diversas intrusões alcalinas e alcalino-carbonatíticas (Gomes et al., 2011). Os corpos intrusivos objeto do presente estudo são o Sienito Pariquera-Açu, Suíte Alcalina Juquiá, Carbonatito Barra do Itapirapuã e Nefelina Sienito Itapirapuã, Suíte Alcalina Banhadão, Suíte Alcalina Tunas e Suíte Alcalina Mato Preto (Figura 1). Esses corpos são heterogêneos, compostos por diversas litofácies, principalmente sienitos, melteigitos e carbonatitos. A composição geoquímica do solo guarda uma semelhança da composição de sua rocha parental, apesar de que os diversos processos pedogenéticos causam lixiviação ou enriquecimento seletivo de elementos de acordo com sua mobilidade no ambiente. Neste trabalho foi estudada a variação composicional dos solos formados sobre os corpos e sua correlação com a variabilidade litológica nas áreas.

Materiais e Métodos

As amostras de solo (horizonte B) foram coletadas em malha regular, sendo que para cada corpo foi definido um espaçamento entre os pontos da malha (de 200, 400 ou 600 metros). Foram analisados 60 elementos (digestão total – ataque ácido e fusão) e excluídos os resultados classificados como insatisfatórios na avaliação de qualidade, considerando materiais de referência, replicatas analíticas e brancos. Os dados de cada corpo foram interpolados utilizando os métodos de krigagem e inverso do quadrado das distâncias, a depender de qual fornecia uma superfície que representasse melhor a distribuição das concentrações. Essas superfícies interpoladas foram recortadas para a área representativa

de acordo com a distribuição espacial dos dados e os elementos a serem representados foram selecionados a partir do seu significado geológico-geoquímico e reunidos em grupos de mesma variação composicional, buscando relacioná-la aos litotipos do mapa geológico dos corpos.

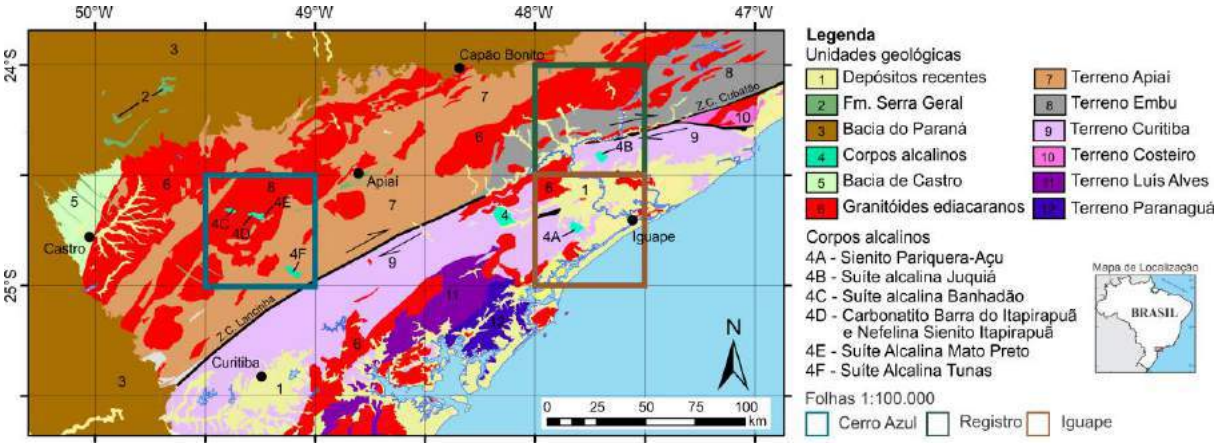


Figura 1. Mapa geológico simplificado com a localização da área de estudo.

Resultados e Discussão

A geoquímica de solos mostrou que há um contraste composicional claro entre as intrusões e as rochas encaixantes. Alguns elementos marcaram bem a variação entre os diversos corpos e de litofácies dentro dos corpos alcalinos, como Ba, Ni, Nb e os elementos terras raras (representado pelo La). A Figura 2 mostra os gráficos *box-plot* para esses elementos dos dados log-normalizados, individualizados por corpo, e a Figura 3 mostra os mapas interpolados em conjunto com os contatos dos litotipos.

Os elementos terras raras ocorrem de forma anômala (*outliers*) na Suíte Alcalina Juquiá e no corpo de Itapirapuã, sendo que ambos possuem carbonatitos (Figura 2, La). Na Suíte Alcalina Mato Preto também há ocorrência de carbonatitos, cuja presença reflete no longo *whisker* superior do *box-plot*. Nos mapas interpolados, fica bem claro o agrupamento desses valores altos em áreas específicas que são correlacionáveis com a geologia, destacando-se o teor de cerca de 1,5% de Ce na Suíte Alcalina Juquiá e 0,5% de Ce no Carbonatito Barra do Itapirapuã.

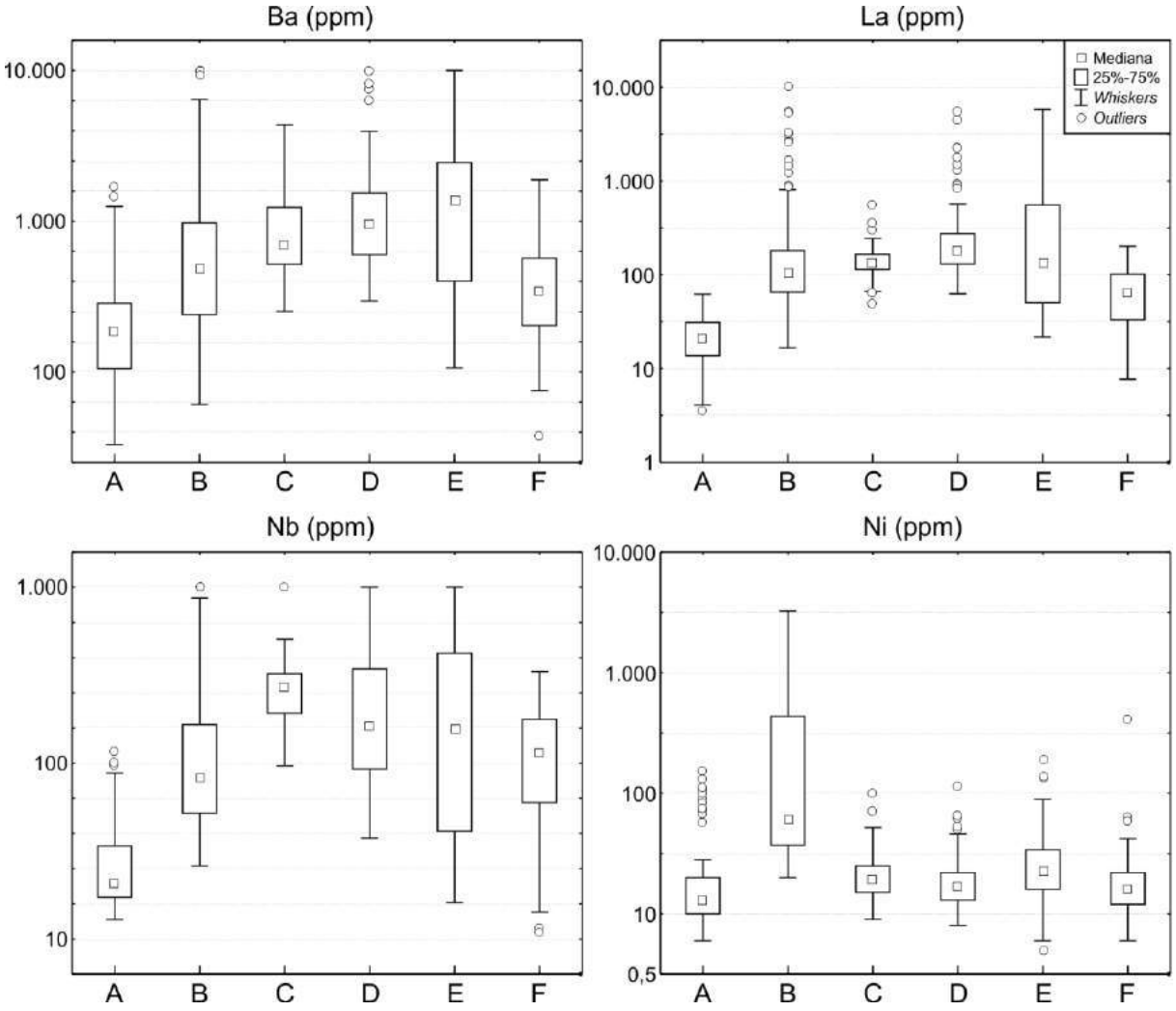


Figura 2. *Box-plot* dos dados log-normalizados separados por corpo alcalino: **A** – Sienito Pariquera-Açu, **B** – Suíte Alcalina Juquiá, **C** – Suíte Alcalina Banhadão, **D** – Carbonatito Barra do Itapirapuã e Nefelina Sienito Itapirapuã, **E** – Suíte Alcalina Mato Preto, **F** – Suíte Alcalina Tunas.

As amostras da Suíte Alcalina Juquiá apresentam uma distribuição bem distinta dos outros corpos para níquel, com concentrações uma ordem de grandeza maior (Figura 2, Ni). Em mapa, os valores mais altos de Ni se concentram na região onde aflora a litofácies de olivina clinopiroxenito do corpo, rocha que não ocorre nos demais corpos.

No Sienito Pariquera-Açu os depósitos aluvionares cenozoicos que recobrem parte do corpo ficaram bem delimitados por gerarem solos empobrecidos em comparação com os solos advindos dos sienitos máficos. Já na Suíte Alcalina Tunas, a geoquímica de solos não foi tão eficiente em separar as diversas litofácies presentes, enquanto que na Suíte Alcalina Banhadão somente foi possível ver um contraste entre o melteigitos e os sienitos (por exemplo nos elementos terras raras). Por outro lado, a malha de solos também mostrou que há uma variação composicional dentro de um mesmo litotipo em um único corpo, como o nióbio no Nefelina Sienito Itapirapuã. Isso significa que pode haver mais fácies nos corpos do que aquelas que estão atualmente mapeadas.

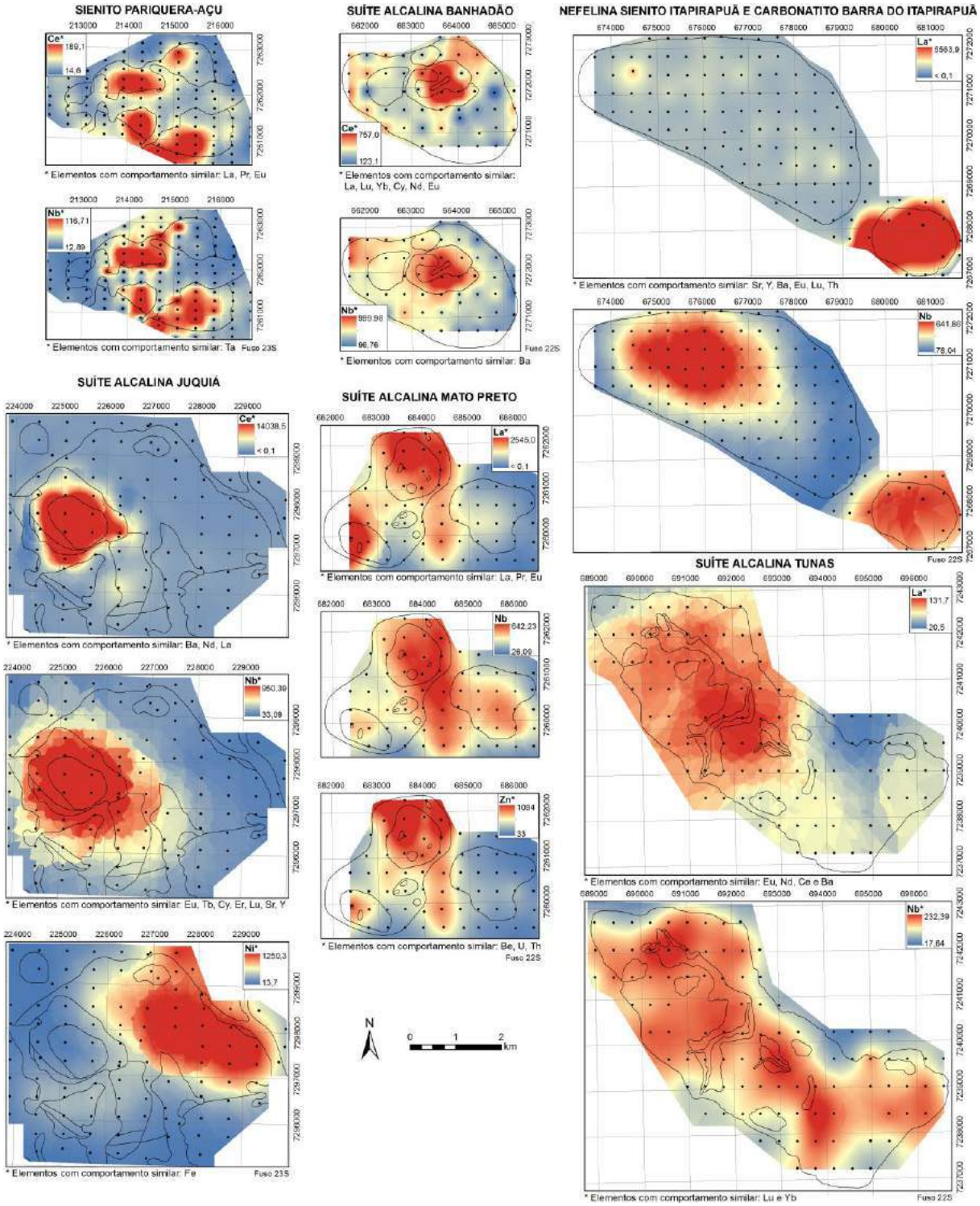


Figura 3. Mapas de composição elementar do solo nos corpos alcalinos estudados (valores expressos em ppm). Os círculos pretos representam os pontos de coleta de amostras e as linhas representam os contatos entre litotipos.

Referências Bibliográficas

GOMES, C.B. et al. Alkaline magmatism in the Ponta Grossa Arch, SE Brazil: a review. **J. South Am. Earth Sci.**, v. 32, n. 2, p. 152-168, 2011.

SCHOBBENHAUS, C. et al. **Geologia do Brasil**. Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais, escala 1:2.500.000. Brasília, DF: DNPM, 1984.

A MINERALIZAÇÃO AURÍFERA DA FRENTE DE LAVRA DA DOMINGAS NO GARIMPO DO JUMA, SUDESTE DO AMAZONAS

Heitor F. GRAZZIOTIN 1, Marcelo E. ALMEIDA 1, Ulisses A. P. COSTA 1, Marcely P. NEVES 1, J. B. F. de ANDRADE 1, Antonio S. C. OLIVEIRA 1

1 - CPRM - Serviço Geológico do Brasil

heitor.grazziotin@cprm.gov.br; marcelo.esteves@cprm.gov.br; ulisses.costa@cprm.gov.br; marcely.neves@cprm.gov.br; joao.freitas@cprm.gov.br; charles.oliveira@cprm.gov.br

Resumo: A frente de lavra da Domingas consiste de uma parede vertical em uma sequência saprolítica de 12,6 m. Na base aflora um olivina-gabro sulfetado com zona mosqueada correlacionável ao Diabásio Mata-Matá (1.576 ± 4 Ma, U-Pb SHRIMP). Está sobreposto pela sequência vulcanossedimentar da Formação Camaiú (1.744-1765 Ma, U-Pb SHRIMP), de ambiente marinho raso a frente deltaica do Grupo Vila do Carmo; com vulcânica ácida na parte inferior, seguida por rochas vulcanoclásticas/piroclásticas como siltitos, tufos e lapilli-tufos com níveis de arenitos finos subordinados, sobrepostos por psamitos predominando sobre piroclásticas, e finaliza com lapilli-tufos e aglomerados. A Cobertura Laterítica inicia em um elúvio argiloarenoso, sobreposto pelo colúvio arenoargiloso, e solo arenoargiloso. A alteração hidrotermal que afeta todo o perfil saprolítico, como caulinização, *stockworks,* hematitização, níveis feruginosos*, gossans com* goethita/hematita e *boxworks,* gerou a mineralização. As análises químicas ICP-ES & MS para elementos traços, terras-raras e *fire-assay* (Au), granulometrica < 80 *mesh*, em canais verticais da frente da Domingas, revelaram teores de ouro entre 6 e 36 ppb, sendo que os maiores valores concentram-se no nível de siltitos, tufos e lapilli-tufos com arenitos subordinados e na Cobertura Laterítica. Quatro amostras do depósito de resíduo de lavra por desmonte hidráulico mostraram um teor médio não recuperado de 2.593,2 ppb e uma amostra do resíduo de moinho, 2.932 ppb com estimativa de 557 pintas. O teste de lixiviação em pilha no SGS GEOSOL laboratórios obtido em curva cinética da polpa do resíduo de lavra, resultou numa recuperação total de 86,8 % de Au.

Palavras chave: Formação Camaiú, alteração hidrotermal, ouro, lixiviação em pilha

Abstract: The Domingas mining front consists of a vertical wall in a 12.6 m thick saprolite sequence. A sulfide olivine-gabro with mottled zone, Mata-Matá Diabase (1.576 ± 4 By, U-Pb SHRIMP) correlated, outcrops in the bottom. It's overlain by the shallow marine to deltaic front environment, volcano-sedimentary sequence of Camaiú Formation (1,744-1,765 By, U-Pb SHRIMP), Vila do Carmo Group; with acid volcanic in the base, followed by volcaniclastic-pyroclastic rocks as siltstones, tuffs, lapilli-tuffs, and minor fine sandstones levels, overlain by majors psammitic and pyroclastic rocks, and is ended by lapilli-tuffs and agglomerates. The Lateritic Cover begins in a clay-sand eluvium, over-exposed by the sand-clay colluvium and sand-clay soil. The hydrothermal alteration that affects the whole saprolite profile, as kaolinization (stockworks), hematitization, ironstones, gossans (hematite + goethite) and boxworks, is the mineralization source. The trace elements, REE, and fire-assay (Au), size < 80 mesh chemical analysis of Domingas mining front vertical channels, has shown 6 to 36 ppb averages, being that the highest values are concentrated in the siltstones, tuffs and lapilli–tuffs with minor fine sandstones levels, and in the Lateritic Cover. Four samples from the residuum deposit mined by hydraulic processing, have shown a 2,593.2 ppb unrecovered medium average, and a mill residuum sample, 2,932 ppb with 557 gold spots estimated. The residuum pulp kinetic curve obtained in lixiviation pile test at SGS GEOSOL Laboratories, pointed to 86.8 % gold recovering.

Keywords; Camaiú Formation, hydrothermal alteration, gold, pile lixiviation

1. Localização – A frente de lavra da Domingas está situada no garimpo do Eldorado do Juma, município de Novo Aripuanã, A área é alcançada a partir da cidades de Apuí (80km) ou Novo Aripuanã através da AM-174. O acesso às sedes municipais se faz pela BR-230 (Transamazônica).

2. Geologia - O corte vertical amostrado na sequência saprolítica da frente de lavra de direção N-S com desenvolvimento para norte tem 12,6 m. Na base, aflora um saprólito (1,6 m) de olivina gabro sulfetado (pirita e calcopirita) com zona mosqueada (2,9 m), correlacionado ao Diabásio Mata-Matá (1576 ± 4 Ma, U-Pb SHRIMP) em badeleíta, Betiollo *et al.*,2009. No saprólito ocorrem vênulas de caulinita NS/vert, $10^0/57^0$NW, fraturas $330^0/50^0$ NE, $50^0/55^0$ SE (saprólito); e na zona mosqueada níveis de caulinita 45^0/subv, NS-10^0/vertical, fraturamentos a 25^0 com preenchimento caulinítico e níveis de *ironstones*. À zona mosqueada sobrepõe-se uma vulcânica ácida de 1,1 m de espessura com *stockworks* $60^0/80^0$NE, que corresponde à base da Formação Camaiú (Costa *et al.,* 2013), Grupo Vila do Carmo (Reis *et al.,* 2014). O pacote superior, 2,1 m, é composto por vulcanoclásticas/piroclásticas, porções pelíticas siltosas, tufos, lapilli-tufos, que prevalecem sobre arenitos finos a médios friáveis, caulinização e hematitização são pervasivos. Acima destes, 1,5 m de niveis arenosos predominam sobre interposições tufáceas, vulcanoclásticas hematítitcas. A Formação Camaiú finaliza em um nível de lapilli-tufos aglomeráticos com 0,7 m, caulinizados e com sulfetos (*boxworks*),. A Cobertura Laterítica inicia com um elúvio argiloarenoso de 1,5 m com níveis caulínicos esparsos, sobreposto pelo colúvio arenoargiloso de 0,7 m, e o solo arenoargiloso, 0,5 m.

3. Materiais e métodos – Os trabalhos consistiram de mapeamento de detalhe dos horizontes litológicos, com amostragem de canais verticais a cada metro. Nos níveis com teores de Au mais altos foram feitos canais horizontais em sentidos opostos a partir do ponto anômalo, a fim de avaliar a dispersão lateral da anomalia, entretanto com os resultados ainda em andamento. As análises se realizaram no SGS GEOSOL Laboratórios, sendo as amostras de canal quarteadas em alíquotas de dois litros, peneiradas (<80 mesh), pesados e pulverizados 300 gramas (<150 mesh), analisadas para elementos traços, leitura ICP-MS/ICP-OES com digestão em água régia; e ETRs, leitura ICP-MS com fusão por metaborato de lítio, *fire-assay* (Au), leitura AAS *(Atomic Absorption Spectrometry).* As amostras de resíduo de lavra (rejeito), coletadas com cavadeira boca-de-lobo foram quarteadas em duas frações de 10 litros; a primeira, bateada, com contagem de pintas feita em campo, Figura 1; e a segunda, novamente quarteada em alíquota de um litro e submetida às analises supracitadas. O teste de recuperação por lixiviação em pilha se resumiu ao quarteamento e homogeneização com adição de reagentes, a partir de amostras compostas representativas das frentes de lavra. A etapa seguinte constou da leitura da massa e o teor de Au percolado em determinado tempo de lixiviação. Os dados foram plotados em gráfico com a elaboração da curva cinética de lixiviação do ouro.

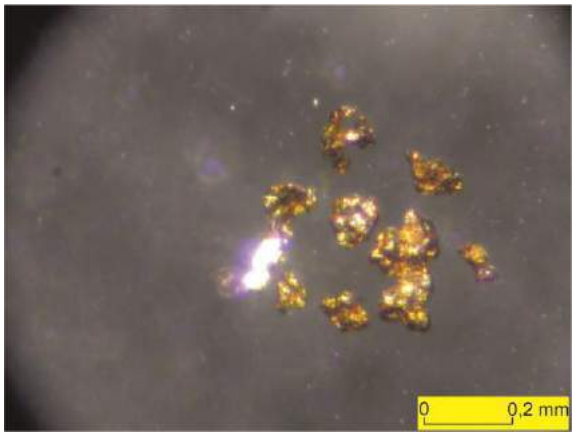


Figura 1 – Partículas de ouro do resíduo de lavra da frente da Domingas, amostra EBK-125.

4. Resultados obtidos

4.1 Distribuição dos teores de ouro - Os resultados das análises químicas para Au revelaram para a Frente da Domingas um intervalo entre 6 e 36 ppb assim distribuído: nos olivina gabros Mata-Matá, 10 a 28 ppb, na Formação Camaiú, 11 a 31 ppb; e 6 a 34 ppb na Cobertura Laterítica. O valor médio obtido na frente de lavra é de 19,1 ppb.

4.2 Resíduo de lavra - A amostragem de quatro furos do depósito de resído de lavra por desmonte hidráulico do material lavado em caixas de concentração (*sluices)*, de uma área de 532 m^2, com bateiamento e contagem de pintas em campo, apresentaram por análise química *fire-assay,* Tabela 1, um teor médio de ouro não recuperado de 2.593,2 ppb; sendo que uma amostra de resíduo de moinho revelou 2.932 ppb (EBK-125), com 557 pintas na fração de 10 l. Ressalta-se que à pepita da amostra EBK-126 foi estimado um peso de no mínimo 20 mg, podendo desta forma configurar o efeito pepita na fração analisada *(nugget efect)*.

Frente	Amostra	Volume (l)	Pintas	Teor Au (*fire-assay*) (ppb)	Teor médio Au (*fire-assay*) (ppb)
Domingas	EBK-124	10	1.427	6.856	2.593,2
	EBK-126	10	24 (1 pepita)	3.310	
	EBK-127	10	51	95	
	EBK-128	10	168	112	
	*EBK-125	10	557	2.932	

(*)– Resíduo de moinho.

Tabela 1 – Teores das análises químicas *fire-assay* com estimativa das partículas de ouro do concentrado de bateia do resíduo de lavra da frente da Domingas.

4.2.1 Teste de recuperação do ouro do resíduo de lavra - A aplicação de lixiviação em pilha para recuperação de ouro feita no SGS GEOSOL Laboratórios, reuniu 6 amostras de resíduos de lavra das frentes da Domingas e Manelão (Grazziotin *et al.* 2014), formando uma amostra composta com peso total igual a 98 Kg e teor global do minério de 150 ppb; o teste revelou que após 63 dias a extração final de ouro, ou seja, a recuperação atingiu 86.8%. A curva cinética do teste de lixiviação demonstrou que a recuperação nos 15 primeiros dias foi de 51.8%, enquanto que nos restantes 48 dias, a extração de ouro teve um acréscimo de 35%.

Referências

Betiollo L.M., Reis N.J., Almeida M.E, Bahia R.C., Splendor F., Costa U.P., Luzardo R. 2009. Magmatismo Máfico Calimiano (Sill Mata-Matá), rio Aripuanã, Amazonas – Implicações Geológicas. *In*: Simpósio de Geologia da Amazônia, 11, Manaus, AM, *Resumos Expandidos.*

Costa, U. A. P., Neves, M.P., Grazziotin, H. F., Oliveira, A. C. S., Almeida, M. E., Silva, M. B. 2013. Caracterização da Formação Camaiú no entorno do garimpo Eldorado do Juma e a relação com a mineralização aurífera. *In:* Simpósio de Geologia da Amazônia, 13, Belém - PA, *Resumos Expandidos*.

Grazziotin, H. F; Almeida, M. E; Costa, U. A. P; Neves, M. P., Silva, M. B., Oliveira, A.C. Caracterização da mineralização aurífera da frente do Manelão no garimpo do Juma, sudeste do Amazonas. *In*: Congresso Brasileiro de Geologia da Amazônia, 47, Salvador - BA, *Resumos Expandidos*.

Reis, N. J; Bahia, R. B. C. – 2014 – Grupo Vila do Carmo. *In:* Almeida, M.E.; Costa, U.A.P. (org.). Geologia e Recursos Minerais, Folha Sumaúma. S.20-Z-D. CPRM, Manaus - AM, Cap. 4.4, CD-ROM.

Campos Kimberlíticos de Rondônia: Avaliação do Potencial para Diamantes com Base na Química de Granadas Mantélicas

Felix NANNINI[1], Izaac CABRAL NETO[1], Lys M. CUNHA[1], Francisco V. SILVEIRA[1]
[1]CPRM/SGB - Serviço Geológico do Brasil, felix.nannini@cprm.gov.br, izaac.cabralneto@cprm.gov.br, lys.cunha@cprm.gov.br, francisco.silveira@cprm.gov.br.

Resumo: As intrusões kimberlíticas do Estado de Rondônia estão agrupadas em três campos distintos: Pimenta Bueno (CKPB), Colorado d'Oeste (CKCO) e Ariquemes (CKA). A maioria delas apresenta granadas mantélicas como constituintes da assembleia de macrocristais ou de xenólitos mantélicos. Com base na química dessas granadas, os três campos kimberlíticos têm sido aqui investigados com a finalidade de se estimar o seu potencial diamantífero. Granadas dos corpos Cosmos-1, Cosmos-2, Cosmos-3, Carolina-1, Pepper-1, Cujubim-4, Cujubim-5, Concord-1 e Concord-2 foram utilizadas. As granadas apresentam composições correspondentes a piropo, Cr-piropo, piropo com Ca e almandina com Ca, e projetam-se nos campos G9 e G5, sendo compatíveis com granada lherzolitos e granada piroxenitos. Granadas provenientes do CKCO e do CKA apresentam característica de manto fértil, enquanto que aquelas do CKPB mostram características de manto mais empobrecido. O CKPB é o mais favorável à presença de diamantes, pois reúne todas as características químicas observadas em fontes peridotíticas empobrecidas e eclogíticas. O CKCO e o CKA apresentam granadas com química compatível com peridotitos mais férteis (predominantemente lherzolitos) que o CKPB, sendo por isso consideradas menos favoráveis a teores econômicos de diamantes.
Palavras-chave: Química Mineral, Granadas Mantélicas, Kimberlitos, Rondônia.

1. Introdução

Rondônia é o quarto estado brasileiro em quantidade de intrusões kimberlíticas conhecidas, as quais somam 69 ao todo. Tais intrusões estão agrupadas em três campos kimberlíticos distintos (Figura 1): (i) Pimenta Bueno (CKPB); (ii) Colorado d'Oeste (CKCO) e (iii) Ariquemes (CKA). Ocorrências de diamantes provenientes desses campos têm sido relatadas através de empresas de prospecção mineral e trabalhos científicos. A identificação de granadas magnesianas ricas em Cr (paragênese peridotítica) e/ou de granadas magnesianas ricas em Ca (paragênese eclogítica) é o principal método utilizado para avaliação do potencial diamantífero de uma intrusão. A grande maioria das intrusões kimberlíticas em Rondônia apresenta granadas mantélicas como constituintes da assembleia de macrocristais, ou em xenólitos peridotíticos/eclogíticos. Tendo por base a química mineral dessas granadas, os três campos kimberlíticos em Rondônia têm sido aqui investigados com a finalidade de se estimar o seu potencial diamantífero.

2. Arcabouço Tectono-Geológico

Os campos kimberlíticos de Rondônia estão inseridos nos contextos da Província Rondônia-Juruena (1820 – 1537 Ma; Santos *et al.*, 2000), Cráton Amazônico, e da Bacia dos Parecis (Paleomesozoico). A Província Rondônia-Juruena inclui seis grandes eventos e terrenos paleo- a mesoproterozoicos, sendo eles (Rizzotto *et al.*, 2013): (i) Arco Magmático Juruena; (ii) Arco Magmático Jamari; (iii) Terreno Alto Jauru; (iv) Orogenia Quatro Cachoeiras; (v) Orógeno Cachoeirinha e (vi) Magmatismo Anorogênico. A Bacia dos Parecis, por sua vez, é uma bacia intracontinental do tipo IF (Fraturas Interiores) que evoluiu para o tipo IS (Depressão Interior) e, no contexto dos campos kimberlíticos, é representada por rochas siliciclásticas (siltitos, arenitos e conglomerados) das formações Pimenta Bueno, Pedra Redonda, Fazenda da Casa Branca, Corumbiara, Rio Ávila e Utiariti. O magmatismo kimberlítico foi datado em algumas intrusões de Rondônia pelos método U-Pb em perovskita, com idades de 237 a 243,9 Ma (Masun & Scott Smith, 2008; Felgate, 2014) no CKPB e 267,8 Ma para o corpo Concord-1 do CKCO (Felgate, 2014). Idades Sm-Nd obtidas por Zolinger (2005) em granada, piroxênio e rocha total dos corpos Concord-1 e Concord-2 do CKCO apontam para idades permo-carboníferas (293 a 317 Ma). Essas idades são análogas àquelas da abertura e sedimentação do gráben de Pimenta Bueno.

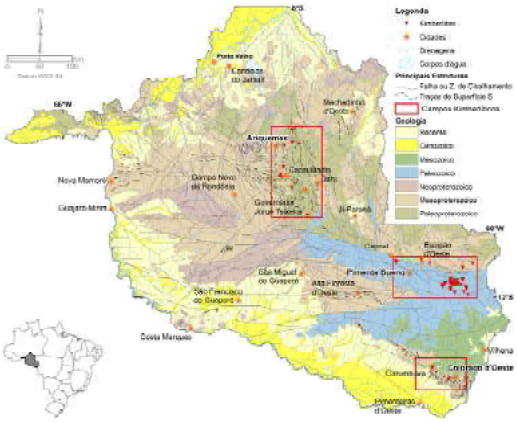


Figura 1. Intrusões e campos kimberlíticos do estado de Rondônia.

3. Materiais e Métodos

Apenas análises químicas obtidas através de microssonda eletrônica foram utilizadas neste estudo, sendo empregados dados inéditos gerados nesta pesquisa e aqueles disponíveis na literatura. As análises aqui realizadas referem-se a granadas das intrusões: Cosmos-1, Cosmos-2 e Cosmos-3 (CKPB), Cujubim-4 e Cujubim-5 (CKA). Dados de terceiros obtidos em granadas das intrusões Carolina-1 (Hunt, 2011), Cosmos-3 e Pepper-1 (Weska *et al.*, 2012) complementaram a base de dados para o CKPB. O CKCO é representado por dados de química mineral em granadas das intrusões Concord-1 e Concord-2 obtidos de Zolinger (2005). Ao todo, estes trabalhos somam 948 pontos de

análises minerais em granada, as quais foram classificadas de acordo com Grutter *et al.* (2004) e Cookenboo & Grutter (2007). Os dados analisados foram ainda comparados àqueles de inclusões de granadas em diamantes do Brasil (Svizzero, 1978; Tappert *et al.,* 2006), Venezuela e Guiana Francesa (Sobolev *et al.,* 2003; Kaminsky *et al.,* 2000; Smith *et al.,* 2012).

4. Resultados

As granadas analisadas têm composições correspondentes a piropo, Cr-piropo, piropo com Ca e almandina com Ca, e projetam-se nos campos G9 e G5, sendo compatíveis com granada lherzolitos e granada piroxenitos, respectivamente (Figura 2A). Granadas provenientes do CKCO e do CKA apresentam característica de manto fértil, enquanto que aquelas do CKPB mostram características de manto mais empobrecido, como sugerem as projeções nos campos G9A e G9B (Figura 2A). Nenhum dos resultados analíticos provenientes das intrusões kimberlíticas de Rondônia projetam-se no campo das granadas harzburgíticas (G10), ricas em Cr e empobrecidas em Ca. Por outro lado, todos os campos kimberlíticos apresentam granadas da paragênese eclogítica e de megacristais (G5, G4 e G3) (Figura 2A). As amostras do CKCO cujo teor de Cr_2O_3 é inferior a 0,75% projetam nos campos de megacristais pobres em Cr, preferencialmente, e de inclusões em diamantes, ao passo que aquelas do CKPB e CKA têm uma maior afinidade com o campo de inclusões em diamantes (Figura 2B).

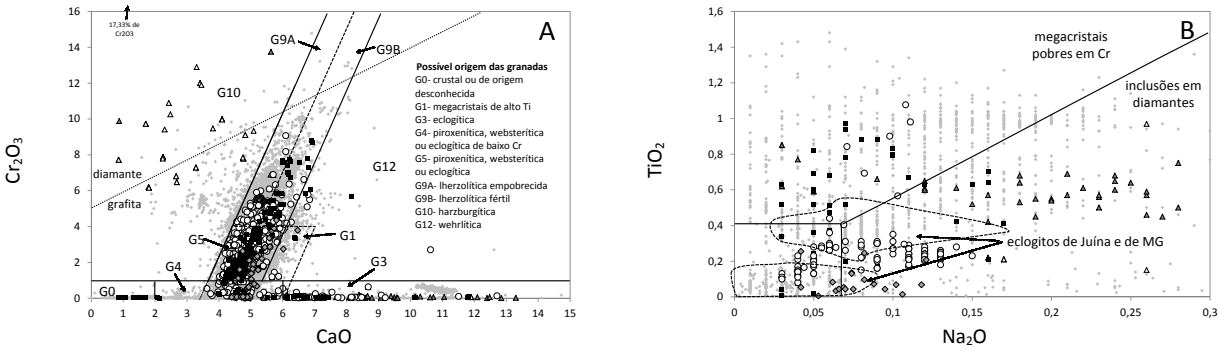


Figura 2. Projeções de dados químicos de granadas mantélicas de kimberlitos de Rondônia. (A) Diagrama Cr_2O_3 *vs.* CaO para classificação de granadas segundo Grütter *et al.* (2004). Campos G9A e G9B de acordo com Hunt (2011). (B) Projeção TiO_2 *vs.* Na_2O em granadas com menos de 0,75% de Cr_2O_3 seguindo os critérios de Cookenboo & Grütter (2007). Legenda: círculo branco – intrusões do CKPB (Hunt, 2011; Weska *et al.,* 2012 e Projeto Diamante Brasil/CPRM); quadrado preto – intrusões do CKCO (Zolinger, 2005); losango cinza maior – intrusões do CKA (Projeto Diamante Brasil/CPRM); triângulo branco – inclusões em diamantes brasileiros (Svizzero, 1978; Tappert *et al.,* 2006); triângulo cinza – inclusões em diamantes da Venezuela e da Guiana Francesa (Sobolev *et al.,* 2003; Kaminsky *et al.,* 2000; Smith *et al.,* 2012) e losango cinza pequeno – dados de kimberlitos brasileiros e rochas afins de todo o Continente Sul-Americano disponíveis na literatura.

5. Conclusões

Baseando-se na química das granadas pode-se afirmar que o CKPB é o mais favorável à presença de diamantes, pois reúne todas as características químicas

observadas em fontes peridotíticas empobrecidas e eclogíticas. A presença de diamantes nos kimberlitos Cosmos-3, Pepper-1 e Carolina-1, pertencentes a este campo, fortalece essa hipótese. O CKCO e o CKA apresentam granadas com química compatível com peridotitos mais férteis (predominantemente lherzolitos) que o CKPB, sendo por isso consideradas menos favoráveis a teores econômicos de diamantes. A ausência de granadas G10 nos campos kimberlíticos faz com que o teor da fonte peridotítica seja limitado. No entanto, a sobreposição com granadas de inclusões de diamantes da Venezuela e Guiana Francesa (Sobolev *et al.,* 2003; Kaminsky *et al.,* 2000; Smith *et al.,* 2012) faz com que a presença de granadas G9A ganhe importância em termos prospectivos.

6. Referências Bibliográficas

Cookenboo, H. O. , Grütter, H. 2007. Mantle-Derived indicator mineral compositions as applied to diamond exploration. In: Milkereit B. (ed.) 2007. *Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration,* p. 183-200.

Felgate M.R. 2014. The petrogenesis of Brazilian kimberlites and kamafugites intruded along the 125° lineament: improved geochemical and geochronological constraints on magmatism in Rondonia and the Alto Paranaiba Igneous Province. PhD Thesis, School of Earth Sciences, University of Melbourne, 275p.

Grütter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. 2004. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers.*Lithos*, 77: 841–857p.

Hunt L.C. 2011 Conditions of Diamond Formation and Preservation from On- and Off- Craton Settings. *Doctor of Philosophy*, Department of Earth and Atmospheric Sciences, 222p.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O., Griffin W.L., Channer D.M. de R., Khachatryan-Blinova G.K. 2000.Diamond from the Guaniamo area, Venezuela.*The Canadian Mineralogist* 38: 1347-1370.

Masun K.M. & Scott Smith B.H. 2008.The Pimenta Bueno kimberlitefield, Rondônia, Brasil: Tuffisitickimberlite e transitionaltextures. *Journal of Vulcanology and Geothermal Research* 174, 81-89.

Rizzotto G.J., Santos J.O.S., Hartman L.A., Tohver E., Pimentel M.M., McNaugthon N.J. 2013. The Mesoproterozoic Guaporé suture in the SW Amazonian Craton: Geotectonic implications based on field geology, zircon geochronology e Nd–Sr isotope. *Geochemistry* 48, 271 – 295.

Santos J.O.S., Hartman L.A., Gaudette H.E., Groves D.I., McNaughton N.J., Fletcher I.R. 2000. A New Understanding of the Provinces of the Amazon Craton Based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd Geochronology. *Gondwana Research*, 3(4):453-488.

Smith C.B., Bulanova G.P., Walter M.J., Kohn S.C., Mikhail S., Gobbo L. 2012. Origin of diamonds from the Dachine ultramafic, French Guyana. In: *International Kimberlite Conference*, 8th, Bangalore, India, Long Abstract, 97, 4p.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Yefimoval E.S., Zedgenizov D.A. and Channer D.M. de R. 2004 Polymineralic eclogitic inclusions in Guaniamo diamonds, Venezuela: evidence for variable diamond growth conditions. In *International Kimberlite Conference*, 8th, Long Abstracts, 4p.

Svizzero D.P. 1978. Composição química, origem e significado geológico de inclusões minerais de diamantes do Brasil. *Tese de Livre Docência* do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 165 pp

Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K., Brey G.P. 2006. Placer diamonds from Brazil: indicators of the composition of the earth's mantle and the distance to their kimberlitic sources, *Economic Geology*, 101:453–470.

Weska R.K., Brod J.A., Dantas E.L., Araújo D.P. 2012. Mineral chemistry of garnets and ilmenites of the Pepper-1 and Cosmos-3 intrusions, Espigãod'Oeste, Rondônia, Brazil.In *International Kimberlite Conference*, 10th, Bangalore, 273, 4p.

Zolinger I.T. 2005. As intrusões de afinidade kimberlítica E1 e Es1 da região de Colorado do Oeste, Rondônia. *Tese de Doutoramento*, USP, São Paulo, 130 p.

Geoquímica do solo e sedimento de corrente no Quadrilátero Ferrífero (MG) – Assinaturas dos depósitos auríferos

João H. LARIZZATTI, Eduardo D. MARQUES, Francisco V. SILVEIRA

Serviço Geológico do Brasil – SGB/CPRM; joao.larizzatti@cprm.gov.br

Resumo

A CPRM – Serviço Geológico do Brasil realizou um mapeamento geoquímico regional numa área de 45.000 km^2 na região do Quadrilátero Ferrífero e seu entorno, com a coleta 1020 de amostras de solo, 3662 de sedimento de corrente e 1068 de concentrado de minerais pesados entre os anos de 2007 e 2009. Este trabalho apresenta parte dos resultados de solo e sedimento de corrente, com foco no Quadrilátero Ferrífero. Foram elaborados mapas de pontos e interpolados baseados na Análise de Principais Componentes com ênfase nas assinaturas geoquímicas indicativas da mineralização aurífera. Os resultados em amostras de solo e de sedimento mostram que muitos dos principais depósitos de ouro são coincidentes com áreas anômalas indicadas pela análise estatística multivariada.

Palavras-chave: Mapeamento geoquímico, exploração mineral, ouro, geoquímica de solo, geoquímica de sedimento, Quadrilátero Ferrífero.

1. Introdução

O Quadrilátero Ferrífero está localizado no estado de Minas Gerais e sua topografia varia de terrenos ondulados a montanhosos, com altitudes entre 800 a 2000 m. A vegetação natural é do tipo savana; e o uso de terra é intenso e diverso, com atividades agrícolas, industriais, minerais e áreas urbanas.

É um dos principais produtores de ferro, ouro, manganês e pedras preciosas no Brasil. A Figura 1 mostra a localização de algumas das principais minas. Os jazimentos de ferro e manganês estão associados com itabiritos de idade proterozóica que formam o "Quadrilátero Ferrífero". As pedras preciosas estão relacionadas a pegmatitos. Os depósitos de ouro estão principalmente associados a sequências tipo "greenstone belt".

A Figura 1 apresenta a geologia da área de forma simplificada. Rochas cristalinas apresentam idades que vão do Arqueano ao Neoproterozóico. Os terrenos arqueanos são compostos principalmente por rochas granito-gnáissicas de variada composição, por sequências (meta)vulcânicas/sedimentares (greenstone belt Rio das Velhas e outros) e por intrusivas máficas/ultramáficas. Rochas intrusivas de afinidades graníticas e básicas e sequências metassedimentares caracterizam as unidades do Paleoproterozóico e Mesoproterozóico. As unidades do Neoproterozóico são compostas por rochas

metamórficas de origem diversa e de sedimentos ricos em carbonatos. Coberturas sedimentares e lateríticas do Cenozóico recobrem localmente as rochas mais antigas.

Neste trabalho foi estudada a distribuição espacial dos teores de alguns elementos selecionados no solo e no sedimento ativo de corrente que indicam a origem do seu material parental, apesar dos processos pedogenéticos, erosivos e sedimentares atuantes.

2. Materiais e Métodos

Amostras de solo (horizonte B, fração -80#) foram coletadas em malha aproximadamente regular com espaçamento de 4 km. Amostras de sedimento ativo de corrente (fração -80#) foram coletadas em bacias de 10 a 30 km^2. As amostras forma pulverizada a -150#, dissolvidas em água régia e analisadas para 53 elementos via ICPOES/MS. Duplicatas analíticas e materiais de referência foram utilizados para avaliação da qualidade dos resultados. Alguns elementos não apresentaram qualidade satisfatória e não puderam ser estudados. Os resultados foram estudados através de histogramas, Box-Whisker e QQplot. Dados que não apresentaram distribuição normal foram log-transformados. Maiores detalhes podem ser obtidos em Larizzatti et al. (2014).

Análise de Principais Componentes foi elaborada para elementos selecionados e mapas interpolados (Inverso do Quadrado da Distância) e de estações (classificadas pelos percentis de 50, 75, 87, 93 e 98%) foram elaborados para os “scores” dos fatores indicativos da mineralização aurífera.

3. Análise de principais componentes

Os dados foram estudados através da análise de componentes principais (Zhou et al. 1983). e foram considerados Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr para os solos e sedimentos.

Para os dois materiais a análise de componentes principais separa grupos de elementos que podem ser associados a diferentes tipos litológicos e à mineralização aurífera (Figura 2). No solo, o Fator 4 mostra valores (*scores*) mais baixos para As, Ni, Sb, Au, Cr, Cu (e Co). No sedimento, o Fator 3 mostra valores (*scores*) mais baixos para Sb, Mo, Ag, As e Au. Além disso, é possível observar associações de elementos tipicamente ligados a rochas máficas/ultramáficas e ácidas.

A Figura 3 mostra os mapas interpolados dos *scores* e os mapas para os elementos que compõem o Fator 4 (solo) e Fator 3 (sedimento). Os mapas ainda mostram a

localização dos principais depósitos auríferos, sendo possível observar a boa coincidência entre os scores mais baixos destes fatores e os depósitos.

4. Conclusão

O estudo da composição geoquímica dos solos e sedimentos mostrou que processos geológicos estão bem preservados nestes meios amostrais. Elementos farejadores tradicionais para o ouro podem ser utilizados na busca de novos jazimentos e na ampliação das reservas conhecidas.

5. Referências Bibliográficas

Bizzi, L.A.; Schobbenhaus, C.; Vidotti, R. M.; Gonçalves, J.H. (2003) Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. Texto, Mapas & SIG. Brasília, CPRM. 692p.

Larizzatti, J.H.; Marques, E.D.; Silveira, F.V. (2014) Mapeamento geoquímico do Quadrilátero Ferrífero e seu entorno. Rio de Janeiro, CPRM, 208p.

Zhou, D., Chang, T., Davis, J.C. (1983) Dual extraction of R-mode and Q-mode fator solutions. Math. Geol. V. 15, 581-606.

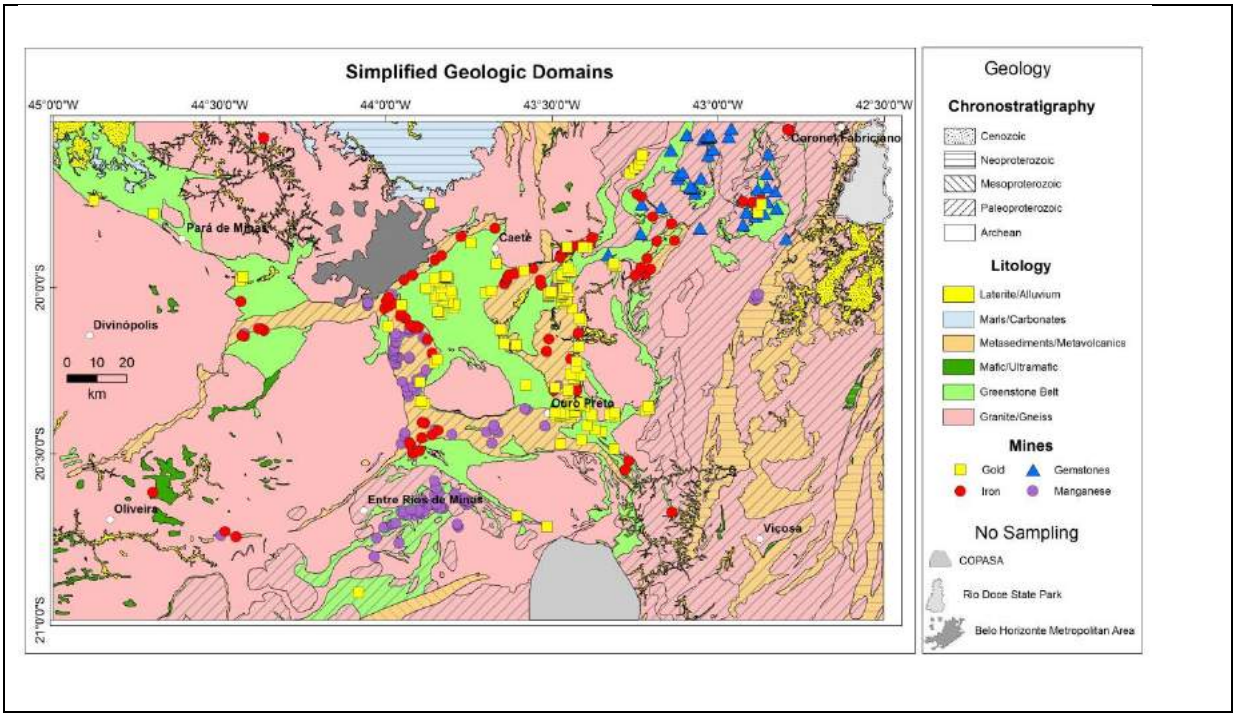


Figura 1 – Mapa geológico simplificado e principais depósitos minerais. (modificado de Bizzi et al., 2003).

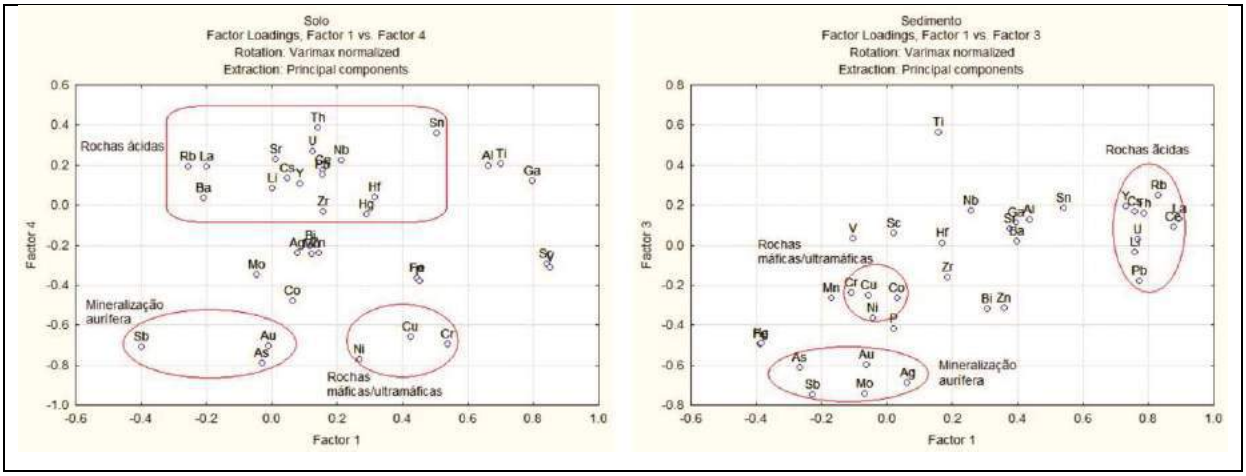


Figura 2 – Gráficos binários de Fator 1 x Fator 4 (solo) e Fator 1 x Fator 3 (sedimento).

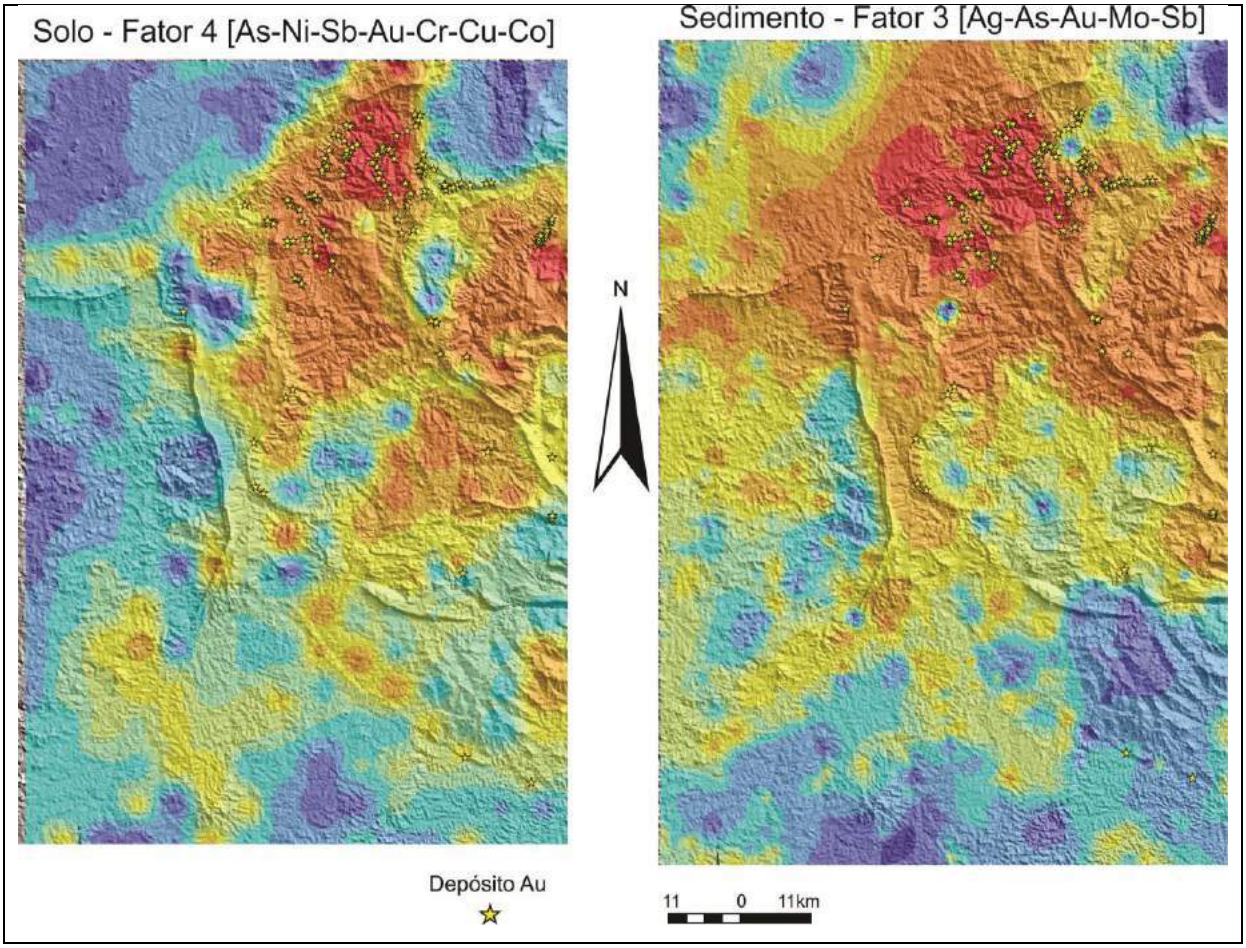


Figura 3 – Mapa dos “scores” para o Fator 4 (solo) e Fator 3 (sedimento).

GEOQUÍMICA DO ESCUDO SUL-RIO-GRANDENSE: DELIMITAÇÃO DE ÁREAS-ALVO

José Leonardo Silva ANDRIOTTI(1), Raquel Barros BINOTTO(1)
(1) CPRM – Serviço Geológico do Brasil

ABSTRACT
CPRM performed regional geochemical study of Escudo Sul-rio-grandense using stream sediments (3277) and heavy mineral (3214) samples. 19 areas were defined as resulting of concentrations of most important geochemical results, and new sampling campaigns and projects were recommended to them. These areas have relationships with mineral occurrences and with the main geological structures of the region. New exploratory activities are recommended to these 19 areas.

RESUMO
O Escudo Sul-rio-grandense (ESRG) tem sido alvo de investimentos em exploração mineral focados apenas em áreas já tradicionalmente conhecidas e exploradas do Estado, como é o caso da região de Lavras do Sul e Minas do Camaquã. Outras regiões, entretanto, apresentam contexto geológico similar. O presente trabalho integra os principais resultados e discussões decorrentes da execução do Levantamento Geoquímico do Escudo do Rio Grande do Sul, agregando novos dados geoquímicos. A partir dos resultados obtidos, foi realizada a interpretação dos resultados das análises geoquímicas identificando-se dezenove áreas-alvo para futuros detalhamentos de prospecção mineral. Nos diferentes domínios geológicos do Escudo Sul-rio-grandense o banco de dados final analisado contempla 3.277 e 3.214 pontos de amostragem, respectivamente, de sedimentos de corrente e de concentrado de bateia, cujas amostras foram coletadas e analisadas de acordo com procedimentos metodológicos padronizados pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM) para levantamentos geoquímicos regionais (figura 1).

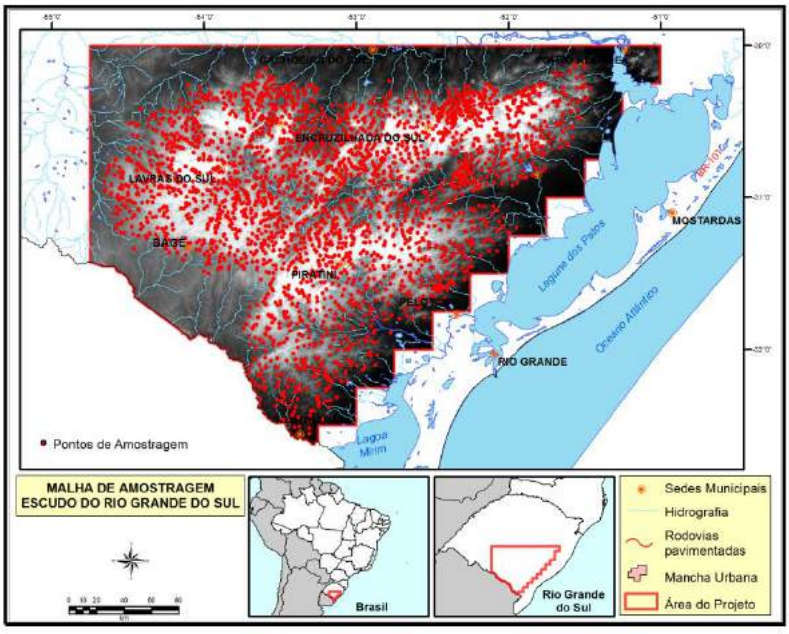


Figura 1 - Mapa de amostragem

1. GEOLOGIA

Tendo por base dados gravimétricos e aeromagnetométricos, associações petrotectônicas e dados geocronológicos, são reconhecidos no Escudo Sul-rio-grandense quatro segmentos crustais principais, separados por descontinuidades geofísicas, denominados Domínio Pelotas, Domínio Encruzilhada do Sul, Domínio São Gabriel e Domínio Taquarembó (Fernandes *et al.*, 1995a,b; Soliani Jr., 1986; Costa, 1997; Chemale *et al.*, 1995; Hartmann *et al.*, 1998; Wildner *et al.*, 2008; Camozzato *et al.*, 2012).

O Domínio Pelotas é limitado a oeste pela Sutura de Porto Alegre e, a leste, encoberto pelas rochas sedimentares e sedimentos da Planície Costeira, é caracterizado pela predominância de rochas graníticas, com idades entre 800 e 550 Ma. São identificados um complexo granítico-gnáissico e suítes graníticas geradas durante extenso retrabalhamento crustal neoproterozoico dos gnaisses do embasamento paleoproterozoico.

O Domínio Encruzilhada do Sul mostra, em sua porção NE, restos de embasamento Paleoproterozoico, bem como uma suíte Neoproterozoica de gnaisses cálcico-alcalinos; também ocorrem xenólitos de rochas supracrustais de alto grau, e os granitoides sin-transcorrência da Zona de Cisalhamento Transcorrente Dorsal de Canguçu. O evento final que afeta essa porção é representado pela intrusão de grandes volumes de magmas graníticos ao final do Neoproterozoico.

O Domínio São Gabriel é um domínio predominantemente Neoproterozoico, constituído por gnaisses cálcio-alcalinos juvenis cortados por meta-granitoides sin-transcorrentes, intrusivos em sequências meta vulcano-sedimentares e em sequências de rochas máfico-. Ele é limitado a sul por uma zona de cisalhamento regional, o Lineamento de Ibaré, que divide as rochas neproterozoicas deste domínio do Domínio Taquarembó.

No Domínio Taquarembó ocorrem granulitos intrudidos por granitos e recoberto por rochas vulcano-sedimentares e intrusões graníticas isoladas. O Complexo Granulítico Santa Maria Chico é constituído dominantemente por granulitos félsicos e máficos, além de piroxenitos, hazburgitos, silimanita gnaisses, mármores e gnaisses cálcio-silicáticos (Hartmann; Nardi, 1983; Hartmann *et al.*, 2007).

2.MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo contemplou a amostragem de 3.277 e 3.214 pontos de sedimentos de corrente e de concentrado de bateia. As amostras de sedimento ativo de corrente (fração < 80#) foram analisadas nos laboratórios da ACMELabs em Vancouver, Canadá. As amostras (30-50 g) foram preparadas segundo o pacote P150 e as polpas (0,5 g) analisadas por ICP-MS no pacote “Group 1F-MS” para 53 elementos, com abertura através de água régia. Os elementos analisados foram: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr. O tratamento estatístico dos dados foi executado com o apoio do software Statistica™ v. 10 e as informações espacializadas foram rodadas no ArcGis™ v. 10.2. No estudo univariado dos elementos analisados para sedimentos de corrente foi adotado um critério de classificação dos valores analíticos em função de sua magnitude, o método escolhido foi o da *Exploratory Data Analysis* (EDA). A primeira classe de valores adotada neste trabalho, correspondendo aos valores mais baixos da distribuição, é do mínimo ao primeiro quartil (Q1). A classe seguinte segue contendo os valores de Q1 até a mediana, a seguinte da mediana até o terceiro quartil (Q3), segue-se a classe de Q3 até (Q3 + 1,5 IQR), então a classe de (Q3 + 1,5 IQR) até (Q3 + 3 IQR) e a última classe desde este valor até o valor máximo. As relações entre os elementos foram determinadas por meio do Coeficiente de Correlação Linear de Pearson (r). O estudo multivariado utilizou a Análise de Componentes Principais visando ao conhecimento de relações multivariadas porventura presentes e sua significação geológico-geoquímica, e a Análise de Agrupamentos (*Cluster Analysis*), visando classificar objetos por similaridades / dissimilaridades. No caso presente, estes objetos podem ser variáveis e conjuntos delas representando processos geológicos atuantes, ou amostras de campo, seus agrupamentos representando zonas de valores mais elevados quando estudados em conjunto e não individualmente. Foram elaborados mapas para os concentrados de bateia com o mesmo padrão de simbologia para todas as variáveis, considerando as classes de abundância definidas pela análise mineralógica semi-quantitativa realizada, considerando as classes 75 - 100%; 50 - 75%; 25 - 50%; 5 - 25%; 1 - 5%; e < 1%. As amostras foram microbateadas, secadas em estufas na temperatura de 80°C, pesadas e após separação magnética e por

líquidos densos foram submetidas à análise mineralógica semi-quantitativa (platina, diamante, pirita, marcassita, calcopirita, galena, blenda, cinábrio, molibdenita, pirrotita-limonita, magnetita, hematita, ilmenita, limonita, cassiterita, columbita-tantalita, pirolusita, rutilo, cromita, anatásio, coríndon, espinélio, leucoxênio, wolframita, scheelita, carbonatos, barita, monazita, xenotímio, apatita, piromorfita, gorceixita, zircão, topázio, granada, piroxênios, anfibólios, turmalina, cianita, estaurolita, sillimanita, epidoto, esfênio, olivina, micas, celadonita), em lupa binocular e microscópio. O ouro foi analisado por contagem de partículas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram identificadas dezenove áreas anômalas definidas pela maior quantidade de concentrações de anomalias geoquímicas individuais dos elementos analisados e dos concentrados de minerais pesados. São elas Dom Pedrito, Nordeste de Bagé, Vale Santa Bárbara, Triângulo, Vale Seival, Arroio da Porteira, Monte Castelo, NE de Santana da Boa Vista, Vau dos Prestes, NW de Canguçu, Pedras Altas, Monte Bonito, Piquiri, Palma, Bossoroca, Palmas, Herval, Rodeio Velho e Canguçu (figura 2). Nestas áreas foi recomendada a elaboração de estudos de geologia exploratória de maior detalhe, com ênfase na busca de ocorrências minerais inéditas ou na expansão das áreas de influência delimitadas.

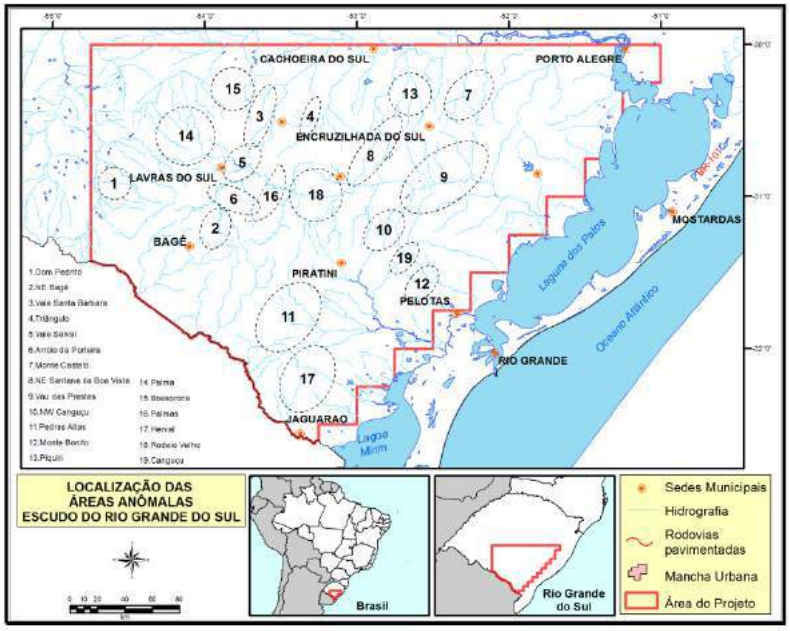


Figura 2 - Dezenove áreas mais favoráveis apontadas no trabalho

Nas amostras de campo coletadas e enviadas para análise, diversas variáveis mostram uma quantidade percentual muito elevada de valores iguais ou inferiores ao limite inferior de detecção do método, tendo sido tratados estatisticamente os dados de 37 variáveis (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn e Zr).

4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os procedimentos metodológicos de escala regional adotados no Levantamento Geoquímico do Escudo do Rio Grande do Sul resultaram na delimitação de áreas favoráveis à continuidade de estudos de prospecção mineral, corroborados por fatos geológicos como

a presença de rochas alcalinas, lamprófiros, carbonatitos e kimberlitos que evidenciam conexão com o manto, minas de Cu, Au e Ag (paralisadas), depósitos e inúmeras ocorrências de Cu, Au, Pb, Zn, Sn e W, depósitos e ocorrências com relações genéticas ou temporais diversas e grandes estruturas formadas em eventos geodinâmicos que compartimentam os domínios do Escudo. Nas dezenove áreas ressaltadas recomenda-se a elaboração de estudos de geologia exploratória, com ênfase na busca de ocorrências minerais inéditas ou na expansão das áreas de influência delimitadas. O adensamento da malha de amostragem de sedimentos de corrente, conjuntamente com as interpretações estruturais, geofísicas e de imagens de sensores remotos poderão gerar alvos localizados.

5.REFERÊNCIAS

FERNANDES, L. A. D.; MENEGAT, R.; COSTA, A. F. U.; PORCHER, C. C.; TOMMASI, A.; KRAEMER, G.; RAMBGRAB, G. E.; CAMOZZATO, E. Evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-rio-grandense: uma contribuição a partir do registro geológico. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v.25, p.351-374, 1995a.

FERNANDES, L. A. D.; MENEGAT, R.; COSTA, A. F. U.; PORCHER, C.C.; TOMMASI, A.; KRAEMER, G.; RAMBGRAB, G. E.; CAMOZZATO, E. Evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-rio-grandense: uma contribuição a partir das assinaturas geofísicas. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v.25, p.375-384, 1995b.

SOLIANI JÚNIOR, E. Os dados geocronológicos do escudo sul-rio-grandense e suas implicações de ordem geotectônica. São Paulo, 1986. [450] f. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

COSTA, A. F. U. Teste e modelagem geofísica da estruturação das associações litotectônicas pré-cambrianas no escudo sul-rio-grandense. Porto Alegre, 1997. 2 v. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

CHEMALE JUNIOR, F.; BABINSKI, M. U-Pb zircon dating of deformational events from the Neoproterozoic rocks in the Eastern Brazil. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS, 5., 1995, Gramado, RS. Boletim de Resumos Expandidos... Gramado, RS: SBG, 1995. p. 377-378.

HARTMANN, L. A.; SILVA, L. C. da; REMUS, M. V. D.; LEITE, J. A. D.; PHILIPP, R .P. Evolução geotectônica do sul do Brasil e Uruguai entre 3.3 Ga e 470 Ma. In: CONGRESSO URUGUAYO DE GEOLOGIA, 2., 1998, Punta Del Este. Actas... Montevideo: Sociedad Uruguaya de Geología, 1998. p. 277-284.

WILDNER, W.; RAMGRAB, G. E.; LOPES, R. da C.; IGLESIAS, C. M. da F. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Sul: Escala 1:750.000. Porto Alegre: CPRM, 2008. 1 DVD. Programa Geologia do Brasil; Mapas geológicos Estaduais.

CAMOZZATO, E.; LOPES, R. da C.; PHILLIP, R. P.; KLEIN, C. (Org.).Geologia e Recursos Minerais da Folha Hulha Negra, SH.22-Y-C-I, estado do Rio Grande do Sul: escala 1:100.000 Porto Alegre: CPRM, 2012. (Programa Geologia do Brasil)

HARTMANN L. A.; NARDI, L. V. S. Contribuição à geologia da região Oeste do Escudo Sul-Riograndense. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1., 1983, Porto Alegre, 1983. Atas... Porto Alegre: SBG, 1983. p. 9-18.

HARTMANN, L. A.; CHEMALE JUNIOR, F.; PHILIPP, R. P. Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano. In: IANNUZZI, R.; FRANTZ, J. C. 50 Anos de Geologia. Porto Alegre: Comunicação e Identidade, 2007. p. 97-123.

Análise de Componentes Principais na área de Serra Azul, Noroeste de Goiás - Brasil, para identificação de anomalias geoquímicas.

Jose ANDO [1], João LARIZZATTI [2], Diego BARBOSA[1], Janaina ROSENSTENGEL [1]
[1]Geosoft Latinoamérica, Joseluis.ando@geosoft.com; Diego.barbosa@geosoft.com; Janaina.rosenstengel@geosoft.com

[2] CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Joao.larizzatti@cprm.gov.br

Resumo

Na região da Serra Azul, localizada ao Noroeste do estado de Goiás, foram observadas anomalias geoquímicas a partir de trabalhos de mapeamento e amostragem de sedimentos de corrente de mapas geológicos 1:1.000.000 da Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais – CPRM. A partir da utilização da ferramenta de Componentes Principais e análise dos resultados, foi possível determinar a existência de relevantes assinaturas geoquímicas para Ni,Co,Cr,Cu entre outras. No trabalho foram elaborados mapas com a distribuição espacial das Componentes Principais.
Palavras-chave: Geoquímica, Componentes Principais, Serra Azul, Goiás, Brasil.

Abstract

Geochemical anomalies were observed at Serra Azul area, Northwest of Goiás State. Geological mapping 1:1.000.000 scale and stream sediment sampling studies were performed by Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais – CPRM. Principal Component Analysis revealed the existence of remarkable Ni, Co, Cr, Cu signatures among others. In this study the results of Principal Component Analysis applied for the region are detailed and related spatial distribution showed in maps.
Keywords: Geochemistry, Principal Components, Serra Azul, Goiás, Brazil.

1. Introdução

A área da Serra Azul foi identificada como alvo do trabalho a partir da folha SD.22 Goiás, escala 1: 1.000.000 (Figura 1). O principal critério para a seleção da área foi a presença de anomalias de cromo, níquel e cobalto. O total de amostras para a folha SD.22 corresponde a 14.017, enquanto a área selecionada totaliza 1.578 amostras.

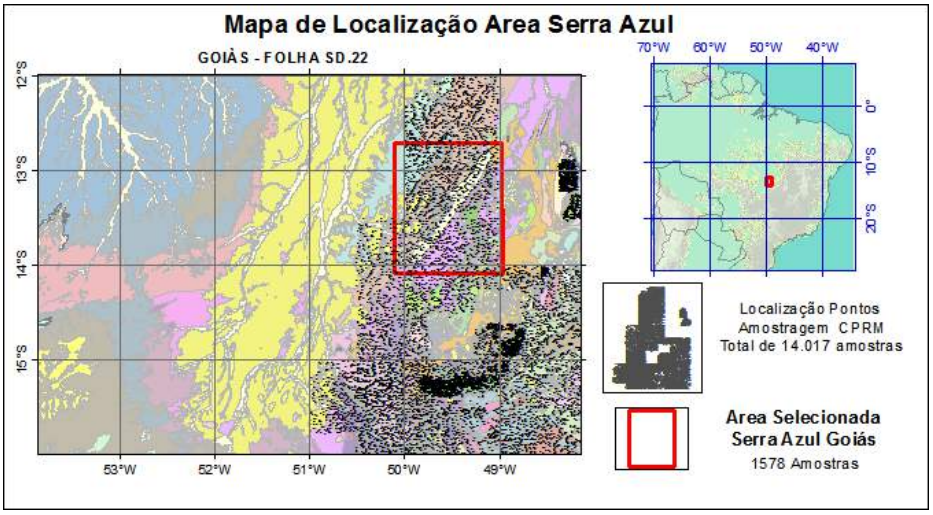


Figura 1. Área de estudo e localização da amostragem.

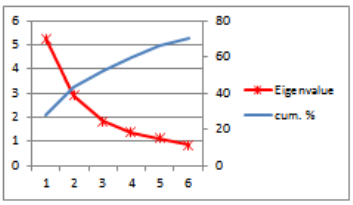
2. Método de trabalho

A analise do gráfico de correlação permitiu separar elementos com baixa correlação como Ag e Sn. A Normalização permite usar distribuições similares para todos os elementos entre 0 e 100, como por exemplo, normalizando as variações de Ba de 1 a 5000 ppm e níquel de 1 a 125 ppm. Desta forma foram previamente ajustados todos os elementos utilizados no estudo das Componentes Principais. Todos os processos e análises foram realizados utilizando ferramentas de Geoquímica do ambiente Geosoft Oasis montaj.

Os resultados obtidos com a análise das Componentes Principais identificaram 5 grupos de Autovalores (Eigenvalues) maiores que 1,00: O primeiro grupo com Autovalor de 5,27 para PC1 onde se destacam Ni-Co-Cu-Cr e secundariamente Zn-Pb está associado ao Fator de Níquel/Cobalto; O Autovalor 2,91 para PC2 Ti-V-Nb indica associação a Fator de Rocha Ígnea Metamórfica. Os Autovalores de 1,84 para PC3 Be-B-Zr, 1,38 para PC4 Y-La-Ba e 1,13 para PC5 Sc-Sr são muito aproximados e próximos a 1,00, provavelmente refletem áreas de sedimentos recentes (Figura 2).

Autovalores (Eigenvalues)
Matriz de Correlação

Factor	Eigenvalue	cum. %
PC1	5.272	27.7
PC2	2.91	43.1
PC3	1.841	52.8
PC4	1.384	60
PC5	1.139	66
PC6	0.85	70.5



Proporción de variables explicada por Factores de Varimax — No. De Factor

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
NI	0.78	0.78	0.78	0.795	0.797
CO	0.756	0.769	0.769	0.769	0.776
CU	0.739	0.758	0.769	0.773	0.817
CR	0.713	0.731	0.746	0.748	0.753
ZN	0.556	0.565	0.593	0.651	0.701
PB	0.501	0.501	0.502	0.565	0.566
V	0.084	0.623	0.643	0.647	0.829
NB	0.005	0.359	0.379	0.51	0.602
Ti	0.002	0.742	0.75	0.78	0.781
BE	0.034	0.034	0.61	0.695	0.7
B	0.007	0.145	0.42	0.43	0.459
ZR	0.002	0.009	0.608	0.661	0.678
Y	0.062	0.194	0.202	0.621	0.623
BA	0.018	0.02	0.078	0.37	0.668
LA	0.002	0.012	0.018	0.653	0.654
SC	0.178	0.296	0.423	0.436	0.669
SR	0.002	0.002	0.004	0.007	0.718

Carga Varimax de Principles componentes — No. De Factor

Variable	PC1	PC2 (-)	PC3 (-)	PC4	PC5
NI	0.883	0.018	0.004	0.122	0.042
CO	0.869	-0.113	0.006	0.014	0.086
CU	0.86	-0.135	-0.109	-0.057	0.21
CR	0.844	-0.136	0.123	-0.049	-0.07
ZN	0.746	0.096	-0.168	0.24	0.224
PB	0.707	0.014	-0.036	0.252	-0.018
V	0.289	-0.734	-0.144	0.062	0.426
NB	-0.072	-0.594	-0.145	0.361	-0.304
Ti	0.045	-0.86	0.091	0.174	0.03
BE	0.185	0.003	-0.759	0.291	0.073
B	-0.082	-0.372	-0.524	-0.102	-0.169
ZR	-0.044	0.082	-0.774	-0.23	0.13
Y	0.249	-0.363	0.088	0.647	0.052
BA	0.134	-0.046	-0.242	0.54	0.546
LA	0.047	-0.097	0.082	0.797	0.032
SC	0.422	-0.343	-0.357	-0.11	0.483
SR	0.041	0.026	0.036	0.059	0.843

Figura 2. Cargas de Autovalores (Eigenvalues), Fator de Varimax e Carga Varimax.

A distribuição espacial dos dados foi analisada utilizando mapas de um elemento Figura 3.

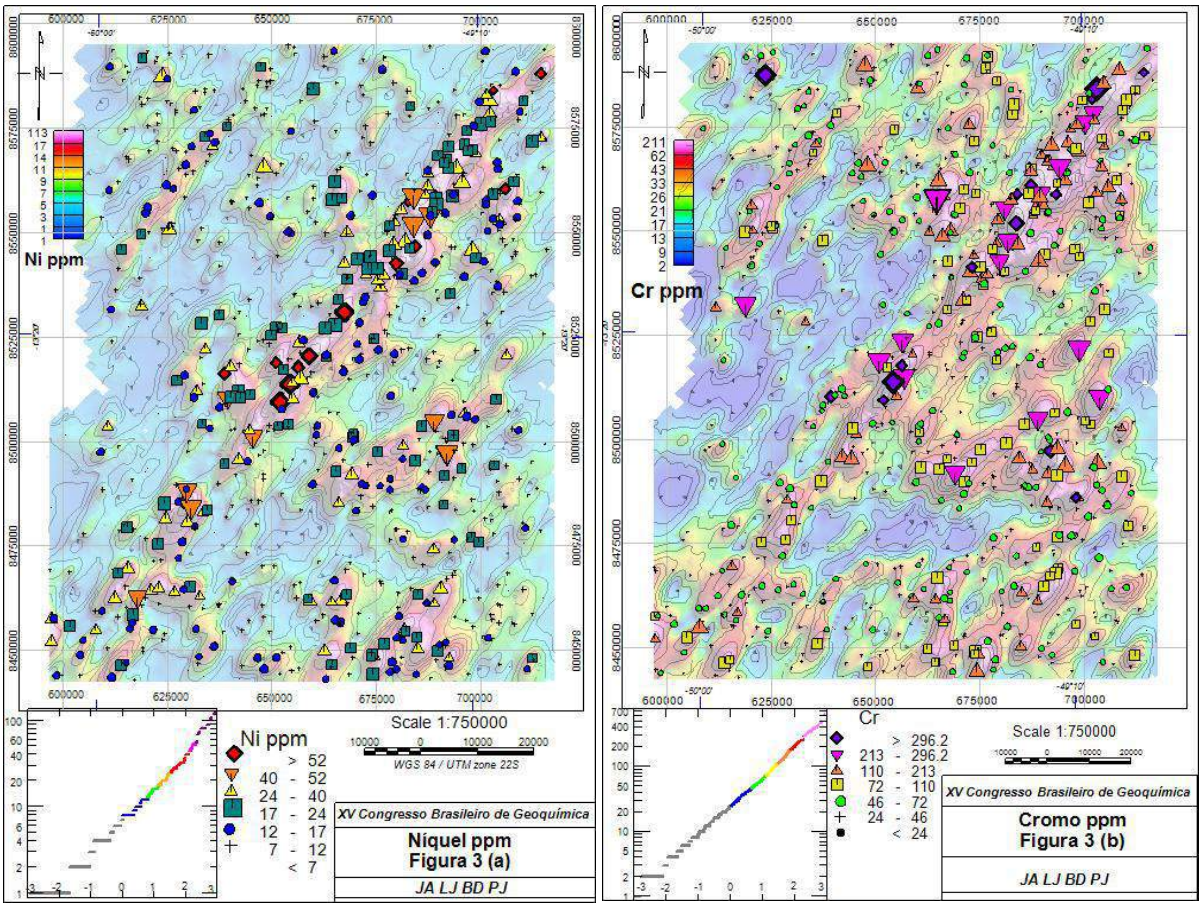


Figura 3. Distribuição de Ni (a) e Cr (b).

Na Figura 3 no mapa (a) o Níquel possui os maiores teores na Serra Azul similar ao mapa que representa o Cromo (b). A distribuição dos elementos nos mapas mostram forte correlação com o Complexo granulítico Porangatu de idade Arqueana.

3. Resultados

A análise de Componentes Principais apresenta relevantes resultados que aparecem representados nos mapas da Figura 4:

A PC1: Ni-Co-Cu-Cr e Zn-Pb associado a Fator de rochas máficas e ultramáficas do Complexo Granulítico Figura 4 (a); A PC2 : associado a V-Nb-Ti, predomina na parte sudeste do mapa Figura 4 (b); A PC3: associado a Be-B-Zr ao redor da área de Serra Azul, Figura 4 (c).

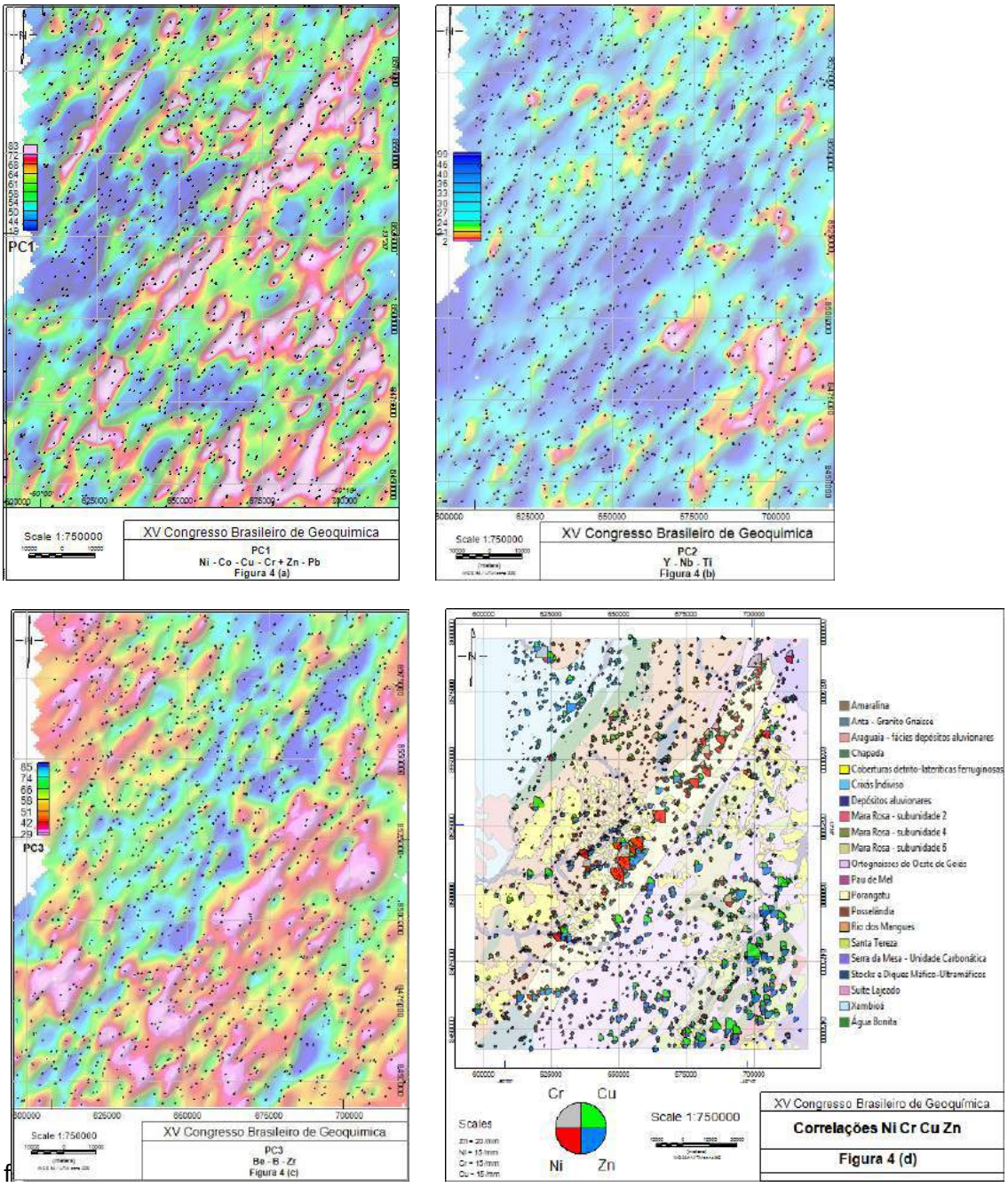


Figura 4: Componentes Principais PC1 (a) PC2 (b) PC3 (c); Geologia e correlações (d).

A distribuição espacial dos dados foi analisada utilizando tanto mapas de 4 (d) elementos (Ni-Cr-Cu-Zn) como de apenas um elemento como Ni ou Cr. (Figura 3). Na Figura 4 o mapa (d) representa a Geología e a distribuição com símbolos de rosetas de Ni-Cr-Cu-Zn, assim observamos que o Níquel e o Cromo possuem maiores teores na parte central do mapa na Serra Azul, o Cobre na parte sudeste e o Zinco na parte noroeste da região.

Os gráficos dos valores PC1 vs PC2 e PC1 vs PC3 (Figura 7) auxiliam a interpretar as associações entre os elementos analisados. A partir dos gráficos é possível observar que Ni-Co-Cu-Cr possuem uma forte correlação enquanto Zn-Pb se encontram um pouco deslocados.

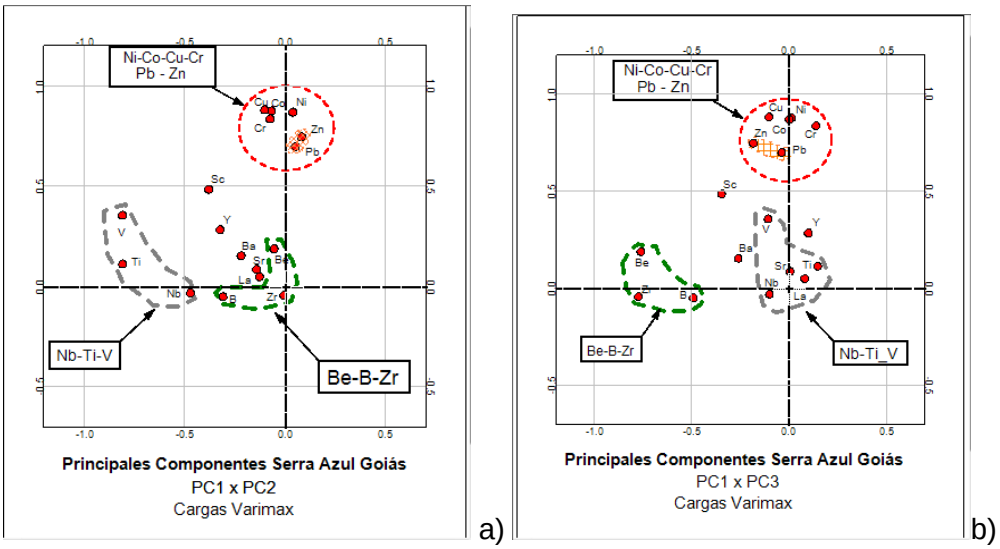


Figura 7. Correlação PC1 vs PC2 (a) e, PC1 vs PC3 (b)

4. Conclusões

Os resultados indicam que a avaliação de amostras de sedimentos de corrente por Componentes Principais é uma técnica eficiente na compreensão das relações geoquímicas entre os elementos analisados e a sua distribuição espacial.

Através da Análise das Componentes Principais realizada com os dados coletados pela CPRM na região de Serra Azul, foi possível identificar com sucesso associações entre elementos Ni-Co-Cu-Cr e Zn-Pb, além do Complexo Granulítico Porongatu com a Componente Principal PC1. Já a Componente Principal PC2 mostrou associação entre V-Nb-Ti e as Componentes Principais PC3, PC4 e PC5 não identificaram associações relevantes e provavelmente estão relacionadas a eventos sedimentares recentes.

5. Referências

CPRM, Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Goiás Folha SD.22, Litoestratigrafia Geoquímica Programa Geologia do Brasil, 2004.

Bruno de O. CALADO et al, Analise de principais componentes aplicados a prospecção geoquímica da folha Crateus – Ce, XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica 2011.

Hidrotermalismo associado à mineralização de ametista e ágata na província vulcânica Paraná

Lauren da Cunha DUARTE[1], Léo Afraneo HARTMANN[1], Sérgio Benjamin BAGGIO

1 – Programa de Pós-graduação em Geociências – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – lauren.duarte@ufrgs.br, Léo.hartmann@ufrgs.br, sergio.baggio@ufrgs.br

Resumo

Os maiores depósitos de geodos de ametista do mundo estão hospedados nas rochas vulcânicas da província vulcânica Paraná. Sua gênese é atribuída a processos hidrotermais que modificaram a mineralogia primária e viabilizaram os processos epigenéticos da mineralização. A história evolutiva do hidrotermalismo está representada em três eventos hidrotermais (H1, H2 e H3), e neste trabalho serão apresentadas as características geoquímicas e petrográficas do evento H3 que gerou os depósitos de ametista e ágata. Este evento também gerou argilominerais (esmectita e celadonita), minerais de sílica e zeolitas (heulandita e clinoptilolita) e alterou as características físicas da rocha, como densidade e permeabilidade.

Palavras-chave: ametista, hidrotermalismo, mineralogia secundária

Abstract

The world-class amethyst deposits in geodes are hosted in volcanic rocks of the Paraná volcanic province. The genesis is attributed to hydrothermal processes that modified the primary mineralogy and made possible the epigenetic processes of mineralization. The evolutionary history of hydrothermalism is represented by three hydrothermal events (H1, H2 and H3), and this work describes the geochemical and petrographic characteristics of the H3 event which generated deposits of amethyst and agate. This event also generated clay minerals (smectite and celadonite), silica minerals and zeolites (heulandite and clinoptilolite) and changed the physical properties of rock, such as density and permeability.

Key-words: amethyst, hydrothermalism, secondary mineralogy

1. Introdução

A gênese dos depósitos de ametista das rochas vulcânicas da província vulcânica Paraná tem sido amplamente discutida (Gilg *et al*., 2003; Proust & Fointaine, 2007; Duarte et al., 2009) e três modelos são apresentados: o de alta temperatura, com formação das cavidades por desgaseificação e coalescência de bolhas a 1150 °C e preenchimento das cavidades com material do próprio derrame; o que aceita a formação das cavidades a alta temperatura (1150°C) e o preenchimento por eventos hidrotermais tardios, de baixa temperatura; e o terceiro, com processos de abertura e de preenchimento epigenéticos e de baixas temperaturas (≤ 150°C). O modelo epigenético está relacionado ao hidrotermalismo,

que modifica o basalto hospedeiro, formando argilominerais, predominantemente do grupo da esmectita (Duarte et al., 2009). O hidrotermalismo está organizado em três eventos, H1, H2 e H3 (Hartmann *et al.*, 2012), que progressivamente selaram o derrame, tornando-o impermeável e apto à sobrepressão de fluidos, provenientes das rochas sedimentares da Bacia do Paraná. O evento hidrotermal H3 foi o responsável pela abertura e preenchimento dos geodos com ametista. Este trabalho trata do hidrotermalismo nos derrames mineralizados e nos derrames não mineralizados de Ametista do Sul (Brasil) e de Artigas (Uruguai) (Fig. 1) e sua influencia na gênese.

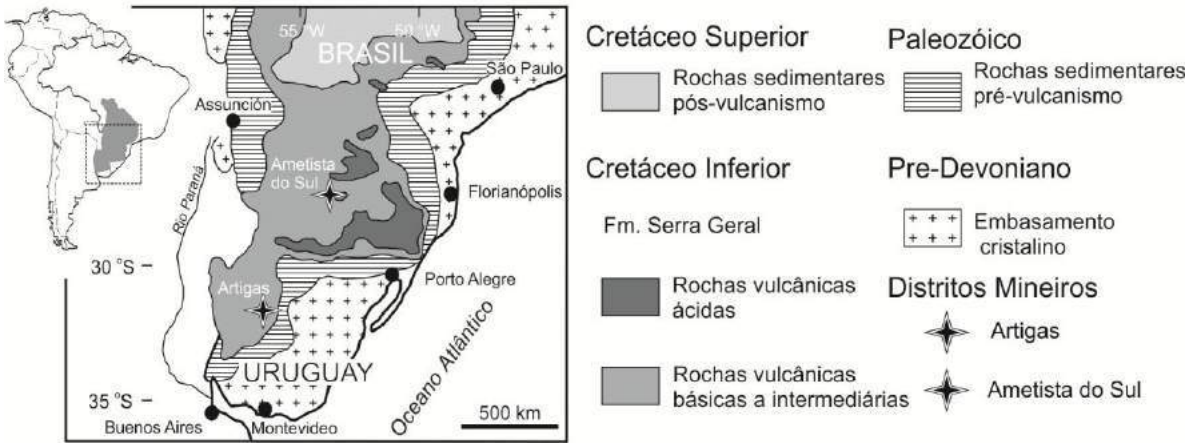


Figura 1 - Esboço geológico da porção sul da Bacia do Paraná com a localização dos depósitos de ametista deste estudo: Artigas (Uruguai) e Ametista do Sul (Brasil) (Modificado de Gilg et al., 2003).

2. Métodos

A mineralogia foi analisada por microssonda eletrônica - EPM Cameca SX-100 (*Wavelenght Dispersive X-ray Spectroscopy – WDS*) na Universität Stuttgart. A rotina de trabalho para silicatos (plagioclásio e piroxênio) utilizou 15 kV de aceleração da corrente, corrente do feixe de 15 nA e diâmetro de 1 µm. Para os argilominerais, zeolitas e material intersticial a corrente foi de 10 nA e diâmetro do feixe de 4 µm. O cálculo da fórmula do plagioclásio, zeolitas e argilominerais foi efetuado através do *software* CalcMin® para Excel (Brandelik & Massonne, 2004). Para o piroxênio foi utilizado o *software* MINPET® para cálculo da fórmula e classificação. A mineralogia secundária, complementarmente, foi analisada por Difratometria de raios-x, Universität Stuttgart, com o equipamento Bruker-AXS D8 Advance®, voltagem de 40 kV e corrente de 40 nA. Os experimentos petrofísicos foram feitos no Instituto de Geologia, Mineralogia e Geofísica da Ruhr-Universität Bochum. A permeabilidade foi determinada a por fluxo de gás e a porosidade conectada foi obtida sob saturação de água.

3. Geologia e geoquímica dos derrames

Em Artigas ocorrem derrames (Hartmann *et al.*, 2010) de basaltos-andesíticos, de caráter toleítico, baixo-Ti, tipo Gramado, sendo os mineralizados (Catalán e Cordillera) com aproximadamente 50 metros de espessura. Em Ametista do Sul, os derrames mineralizados

são basaltos, tendo destaque o Veia Alta, maior produtor de ametista, do grupo alto-Ti, tipo Pitanga com espessura média de 25 m (Rosenstengel & Hartmann, 2012). Os derrames mineralizados possuem núcleo maciço, livre de disjunções colunares, ponto-chave para que ocorra a mineralização, tendo o fluido tempo de residência suficiente para alterar a rocha e alcançar condições de sobrepressão. Os derrames mineralizados possuem altos conteúdos de perda ao fogo (PF), sendo da ordem de 5 %, para Ametista do Sul, e de 7 %, para Artigas. Nos derrames não mineralizados o valor de PF é ≤ 1%, devido às disjunções colunares, utilizadas como caminho para alívio de pressão e consequentemente pouca interação com a rocha. A distribuição de óxidos (*e.g.* SiO_2), também está associada à alteração hidrotermal e possui correlação negativa com os conteúdos de PF.

4. Alteração hidrotermal x mineralização

Os derrames mineralizados são constituídos basicamente por plagioclásio, clinopiroxênios (augita e pigeonita) e minerais opacos como magnetita e ilmenita. O plagioclásio possui a menor alteração e forma ripas de fenocristais ou agregados de microfenocristais (textura glomeroporfirítica). A magnetita e a ilmenita ocorrem como fenocristais e microfenocristais e geralmente estão alterados (halos de hematita). Os clinopiroxênios ocorrem na matriz e também como fenocristais e/ou microfenocristais, normalmente zonados, com composição para a augita de Wo_{20-39}, e para a pigeonita de Wo_{7-18}. Conforme evolui o hidrotermalismo a pigeonita vai se tornando ausente (Fig. 2) e aumenta progressivamente a ocorrência de argilominerais (*e.g.* esmectita).

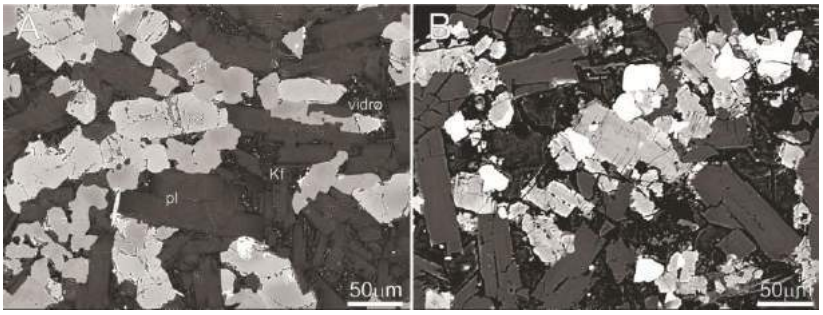


Figura 2 – Imagens BSE das texturas típica de derrames não mineralizados (A), com os dois piroxênios, augita e pigeonita (mais alterada), bem como, feldspato, matriz vítrea e mesóstase não alterada; e textura observada nos derrames mineralizados (B) onde o feldspato e a augita mantêm-se inalterados, em uma matriz recém-formada composta por minerais argilosos do grupo da esmectita. pl = plagioclasio, ag = augita, pg = pigeonita, Kf = K-feldspato, sm = esmectita.

Os interestratificados clorita-saponita ocorrem nos derrames mineralizados de Ametista do Sul e indicam temperaturas entre 200-270 °C formados por alteração tardi-magmática com temperatura entre 100-200 °C (Gomes et al., 2000). Em Artigas, este par não é identificado. A temperatura para a cristalização de celadonita é estimada em 50 °C e

não ocorre nos derrames não mineralizados (Gomes *et al*., 2000). Em Artigas ocorre somente nas porções mais alteradas dos derrames mineralizados. A ocorrência de Ca-zeólitas (clinoptilolita e heulandita) nos derrames mineralizados está associada a preenchimento de fraturas e vesículas e nos não mineralizados somente como preenchimento de vesículas, na zona de topo. O hidrotermalismo modificou as propriedades físicas da rocha: diminui a densidade (de 2,89 g / cm^3 para 2,25 cm^3) e aumenta a permeabilidade (10^{-18} m^2). Este incremento permite a continuidade da percolação de fluidos, durante os estágios H1 e H2 (Hartmann *et al*., 2012) após a alteração hidrotermal da rocha.

5. Considerações Finais

A estrutura dos derrames controla o fluxo hidrotermal, tendo os derrames mineralizados altos valores de PF em comparação com os não-mineralizados. A presença de celadonita assim como de esmectita (60% em volume) está relacionada às porções mineralizadas. Os sítios de ocorrência das zeólitas estão de acordo com o evento (H1). A alta permeabilidade da rocha mineralizada, deve-se ao teor elevado de argilominerais (~60% vol.). Sob condições de não saturação da rocha, a esmectita ocuparia menores volumes e deixaria espaços vazios, como se fossem gretas de contração do fundo de um lago seco, incrementando a permeabilidade.

Referências Bibliográficas

Brandelik, A.; Massonne H.J. PTGIBBS – an EXCELTM Visual Basic program for computing and visualizing thermodynamic functions and equilibria of rock-forming minerals. Computers & Geosciences v.30, p. 909-923, 2004.

Duarte, L.C.; Hartmann, L.A.; Vasconcelos, M.A Z; Medeiros, J.T.N.; Theye, T. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. Journal of Volcanology and Geothermal Research, v.184, p. 427-436, 2009.

Gilg, H.A.; Morteani, G.; Kostitsyn, Y.; Preinfalk, C.; Gatter, I.; Strieder, A.J. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. Mineralium Deposita, v 38 p.1009-1025, 2003.

Gomes, M.E.B.; Scopel, R.M.; Formoso, M.L.L.; Mexias, A.S. 2000. Clay minerals of basaltic rocks from the mineral district of Alto Uruguai (RS) of Paraná Basin, Brazil. In: LATIN-AMERICAN CLAY CONFERENCE, 1., Funchal. Proceedings… Funchal, 2: 41-46.

Hartmann, L.A.; Duarte, L.C. ; Massonne, Hans-Joachim ; Michelin, C.R. ; Rosenstengel, L.M.; Bergmann, M.; Theye, T.; Pertille, J.; Arena, K.R.; Duarte, S.K.; PINTO, V.M. ;Barboza, E. G.; Rosa, M.L.C.C.; WILDNER, W. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. International Geology Review, v. 54, p. 1-14, 2012.

Proust, D.; Fontaine, C. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities: Geological Magazine, v. 144, p. 53–65, 2007.

Rosenstengel, L.M.; Hartmann, L.A. . Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. Ore Geology Reviews, v. 48, p. 332-348, 2012.

MINERALIZAÇÃO DE FOSFATO EM PERFIL DE INTEMPERISMO EM SÃO FÉLIX DO XINGU – PA

Leandro G. SILVA1, Richard D. LEPINE2, José IGNÁCIO3.

1 CPRM-Serviço Geológico do Brasil – Porto Velho. leandro.guimaraes@cprm.gov.br

2 Consultor independente – Rio de Janeiro. rd.lepine@gmail.com

4 Consultor independente – Rio de Janeiro. zig@uol.com.br

Palavras-chave: Santana, fosfato, intemperismo, geometalurgia.

1. Introdução e Objetivos

O depósito de fosfato de Santana, localizado no extremo sul da Província Amazônia Central, Domínio Iriri-Xingu (Santos *et al.*, 2000), na porção sul do Município de São Félix do Xingu, foi descoberto em 2010 e pesquisado pela empresa MbAC até 2014. Os recursos medidos e indicados foram estimados em 66.1Mt@10.5%P_2O_5, enquanto os recursos inferidos somam 21.8Mt@7.9@P_2O_5, ambas estimativas considerando teor de corte de 3%P_2O_5 (MbAC, 2012).

O mineral de fosfato é a hidroxilapatita, com alguma contribuição de fases aluminofosfatadas subordinadas, como crandalita e wavellita (LCT-USP, 2011; ALS, 2011; Tedesco *et al.*, 2012). A rocha-fonte parece ser um carbonatito intrudido em sequencias vulcanossedimentares do grupo Iriri, cujo conteúdo de CO_2 pode ter hidrotermalizado significativamente a área do depósito (Tedesco *et al.*, 2012).

Controlado principalmente pelo cruzamento oblíquo, em planta, de duas estruturas rúpteis principais, o manto de intemperismo ultrapassa 60m em média e hospeda a parte econômica do depósito, embora na rocha sã ainda sejam encontrados teores isolados acima de 6% P_2O_5.

Segundo mostram os dados de geoquímica de rocha total, o intemperismo pode ser o principal agente de concentração da apatita, em condições favoráveis à estabilidade da mesma, visto o baixo conteúdo de minerais fosfatados de origem intempérica.

Este trabalho visa apresentar relações preliminares entre elementos maiores, de forma a caracterizar geoquimicamente os litotipos presentes no depósito. Adicionalmente, considerações são estabelecidas para prever comportamento metalúrgico do minério.

Estudos adicionais são necessários para aprofundar e detalhar a gênese do depósito, os litotipos envolvidos e os mecanismos geológicos e geoquímicos que resultaram na concentração anômala de minerais fosfáticos.

2. Metodologia

Foram avaliados os resultados analíticos de 1317 amostras de testemunhos, oriundas de 22 furos de sondagem diamantada, todos iniciando na superfície e incluindo zonas não mineralizadas. Os intervalos amostrados têm tamanho nominal de 1m, variando até 0.2m para mais ou para menos. A metade longitudinal do testemunho foi coletada, nomeada, britada e pulverizada a -150#, ficando a outra metade para acervo da empresa.

Atividades de preparação e análise das amostras foram feitas no laboratório certificado ALS-Chemex. Para elementos maiores, o método analítico utilizado foi Fluorescência de Raios-X (XRF) após fusão com metaborato de lítio, para 12 analitos, incluindo perda ao fogo a 1.000ºC (LOI).

Os resultados foram submetidos à validação por meio do programa de controle de qualidade (QA/QC) da empresa, para verificar desvios, tendências e erros grosseiros. De posse dos dados validados, foi feita uma classificação não supervisionada por Médias-K (K-Means) para agrupamento das amostras. Como a escala dos dados é similar entre analitos, não foi feita a normalização dos mesmos antes da classificação (Landim, 2011). Os analitos utilizados foram Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, K_2O, MgO, MnO_2, Na_2O, SiO_2 e LOI.

De posse das classes obtidas pelo método de Médias-K, foram feitos diagramas de dispersão utilizando analitos considerados relevantes para a classificação dos litotipos, com base no conhecimento geológico prévio dos materiais analisados.

3. Resultados

A classificação por Médias-K indicou agrupamento de amostras quimicamente semelhantes, com grande relevância geológica observada em campo. Foi possível classificar o minério e o estéril observando a faixa diagonal que indica a razão CaO/P_2O_5 das amostras que, para apatita está em torno de 1,31 (Figura **1**). Este valor, calculado pela composição estequiométrica ideal, é utilizado para verificar a presença de apatita nas amostras.

A faixa observada no gráfico contempla resultados de CaO/ P_2O_5 entre 1,2 e 1,4, para contemplar variações mineralógicas e imprecisões analíticas.

Considerando amostras mineralizadas, foram identificadas três classes, de acordo com o teor de P_2O_5, sendo elas Alto Teor (HG-High Grade), Médio Teor (MG-Medium Grade) e Baixo Teor (LG-Low Grade). A separação entre elas não é nítida em termos de

CaO e P_2O_5. Porém, quando se utiliza a soma Fe_2O_3+Al_2O_3, observa-se uma grande dispersão das amostras, quando a soma é acima de 30%.

Amostras com razão CaO/P_2O_5 menor que 1,2 e teores acima de 10%P_2O_5 foram consideradas minério, mas ressalvando que tais amostras podem conter outras fases minerais além da apatita. Consequentemente, as mesmas foram classificadas como minério de baixa qualidade, pois normalmente apresentam recuperação deficitária durante o beneficiamento. Amostras próximas à origem do gráfico (P_2O_5<5 e CaO/P_2O_5<1,2) podem indicar mineralização fosfática, porém de baixo teor e com forte contribuição de fases não apatíticas. Este grupo também está associado a altos teores de Fe_2O_3+Al_2O_3, o que pode sugerir presença de minerais de fosfato e alumínio, também de baixa recuperação no beneficiamento.

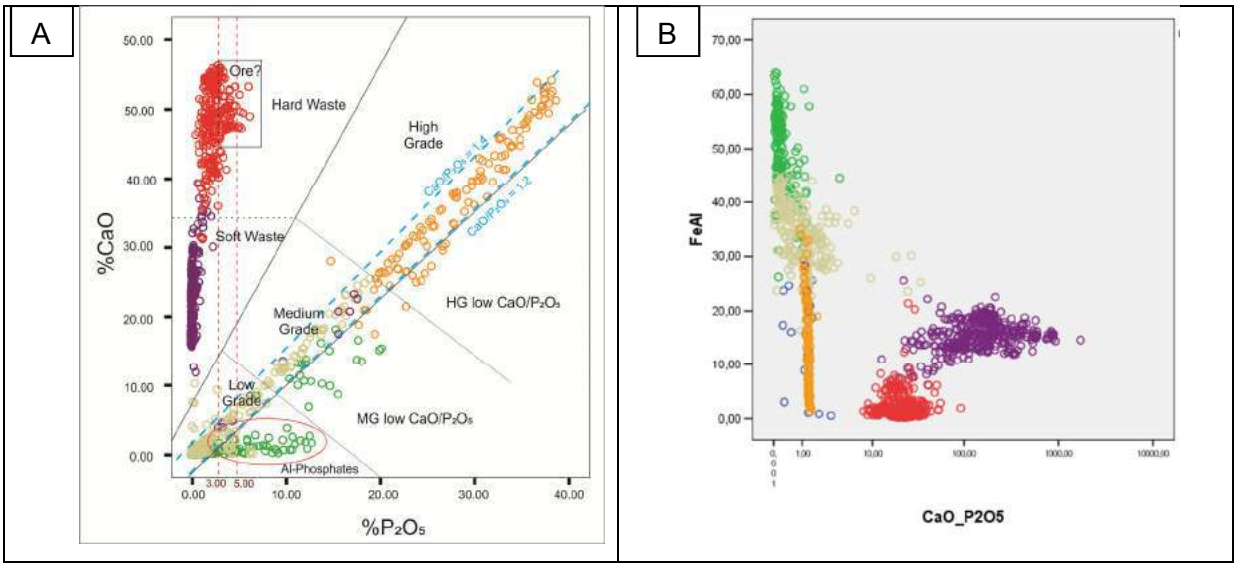


Figura 1: A) Diagrama CaO *vs* P_2O_5 para as classes definidas por Médias-K. B) Diagrama Fe_2O_3+Al_2O_3 *vs* CaO/P_2O_5, ressaltando separação entre saprolito (roxo) e rocha sã (vermelho).

Similarmente aos domínios mineralizados, foi possível definir quimicamente os domínios Estéril Saprolítico (Soft Waste) e Estéril Rocha Sã (Hard Waste).

O domínio Estéril Saprolítico é caracterizado em campo por material muito intemperizado, argiloso e de resistência mecânica muito baixa. Neste domínio os carbonatos não são observados, com teores relativamente mais baixos de CaO, além da ausência de P_2O_5.

No domínio Estéril Rocha Sã a dureza da rocha é significativamente mais alta e o contato com o domínio Estéril Saprolítico é abrupto. No gráfico Fe_2O_3+Al_2O_3 *vs* CaO/P_2O_5, fica nítida a separação entre os dois grupos, ressaltada pelos teores mais altos de ferro e alumínio na porção saprolítica. Ainda neste domínio, é possível encontrar teores acima de

3%P_2O_5, chegando a ultrapassar 6%P_2O_5. Porém estas amostras ainda carecem de avaliação para definir a economicidade de seu beneficiamento.

4. Conclusões

No depósito de Santana existem pelo menos três tipos de minério, sendo eles de baixo, médio e alto teor (LG, MG, HG, respectivamente). São considerados de alta qualidade, pois apresentam razão CaO/P_2O_5 com valores próximos a 1,31, encontrado usando a fórmula estequiométrica da apatita. Também podem ser definidos Pelo menos três minérios de baixa qualidade, cuja razão CaO/P_2O_5 é menor que 1,2. Ainda, pode ser feita a separação geoquímica dos dois principais domínios de estéril, sendo eles o saprolítico (Soft Waste) e a rocha sã (Hard Waste).

Os resultados obtidos forneceram base para caracterização do material a ser enviado para beneficiamento, contribuindo para eventual modelagem geometalúrgica em atividades futuras no depósito.

As técnicas empregadas, apesar de simples, foram eficientes no que se refere à correlação entre dados geoquímicos e observações de campo, confirmando a interpretação apresentada.

A classificação não supervisionada por Médias-K definiu grupos geoquímicos com significado real, tanto na zona mineralizada, quanto nos domínios estéreis do depósito.

Técnicas mais aprimoradas de processamento de dados geoquímicos e interpretação podem ser utilizadas, para refino dos resultados obtidos.

Da mesma forma, estudos de variografia e geoestatística podem ser desenvolvidos para avaliar a distribuição e coerência espacial dos domínios definidos neste trabalho.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à MbAC, pela liberação dos dados para este trabalho.

6. Referências Bibliográficas

ALS Laboratory Group - Mineral Division. 2011. Informe de Análisis Mineralogico MLA. N0IF10170088. Lima, Peru.

Landim, P.M.B. 2011. Análise Estatística de Dados Geológicos Multivariados. Ed. Oficina de Textos. São Paulo.

LCT-USP- Resultado de Identificação de fases por difratometria de raios-X- LCT 228-1152.HPF a 228-1170.HPF. 2011.

MBAC Fertilizer Corp. 2012. Pre-Feasibility Study (PFS) Santana Phosphate Project Pará State, Brazil.

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. Gondwaana Res., 3:453-488.

Tedesco, M; Waring, M.H.; Lopes, D; Pereira, M.A.F; Lepine, R.D.; Silva, L. - The Geology of the Serra das Capivaras Deposit, Pará State, Brazil. 2012 - Simexmin. Ouro Preto.

Geoquímica Prospectiva no Greenstone Serra do Inajá, Domínio Rio Maria, SE do Pará

Marcely P. NEVES1A, Cesar CHAVES1B, Ulisses P. COSTA1C, Jaime BARBOSA1D
1- Serviço Geológico do Brasil (CPRM); A-marcely.neves@cprm.gov.br ; B-cesar.chaves@cprm.gov.br; C-ulisses.costa@cprm.gov.br; D-jaime.barbosa@cprm.gov.br

Resumo: O greenstone Serra do Inajá localiza-se no SE do estado do Pará, no extremo sul do Domínio Rio Maria, que representa um terreno granitoide-greenstone mesoarqueano da porção sudeste do Craton Amazônico. Prospecção geoquímica foi realizada nas folhas Rio Inajá e São João Batista, que incluem a sequência de *greesntone*. Os resultados químicos de sedimentos de corrente permitiram, através de analise de principais componentes, identificar algumas associações entre elementos, com destaque: fator 1 - Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ni, Sc e V, que podem representar uma associação geoquímica característica de rochas máficas e ultramáficas e fator 2 - Ce, La, Th, U e Y, característica de rochas granitoides. Para concentrados de bateia foram considerados minerais-minérios e associados mais importantes, principalmente o ouro.

Palavras chave: Domínio Rio Maria, *Greenstone* Serra do Inajá, Associação Geoquímica.

Abstract: The Serra do Inajá Greenstone belt is a Mesoarchean granite-greenstone terrain located SE of Pará State, in the southern portion of Rio Maria Domain, southeast of the Amazonian Craton. Geochemical survey was carried out at Rio Inajá and São João Batista sheets (1:100,000 scale), and it included the greenstone sequence. Principal Component Analysis performed in stream sediments geochemical results showed two main associations: (Factor 1) Co-Cr-Cu-Fe-Ga-Ni-Sc-V indicating the presence of mafic/ultramafic rocks. And (Factor 2) Ce-La-Th-U-Y, suggesting the presence of granitic rocks. Heavy mineral concentratates were studied and gold particles were found as the most important ore mineral.

Keywords: Rio Maria Domain, Serra do Inajá Greenstone, Geochemical Association.

1. Introdução

O presente trabalho apresenta resultados da prospecção geoquímica realizada nas folhas Rio Inajá e São João Batista, através do Projeto “Metalogenia das Províncias Minerais Brasileiras – Área Serra do Inajá”, realizado pela CPRM – Superintendência Regional de Belém, entre 2012 e 2014.

2. Contexto Geológico

A Província Carajás localiza-se na parte sudeste do Cráton Amazônico e pode ser dividida em dois domínios distintos: o Domínio Rio Maria ao sul, e o Domínio Carajás ao norte (Figura 1). As folhas Rio Inajá (SC.X-A-IV) e São João Batista (SC.X-A-V) estão inseridas no extremo sul do Domínio Rio Maria, que representa um terreno granitoide-*Greesntone* Mesoarqueano, que contém as rochas mais antigas do Cráton Amazônico. Estas folhas incluem o Grupo Serra do Inajá, uma sequência metavulcanossedimentar tipo *greenstone-belt*, cuja idade é estimada em torno de 2,99 Ga (Rolando e Macambira 2003), composta por rochas metaplutônicas e metavulcânicas máfico-ultramáficas, com afinidades toleiíticas e komatiíticas, com intercalações subordinadas de formações ferríferas bandadas, além de rochas metassedimentares clásticas. Esta sequência está associada com granitoides TTG e de alto K (tipo Tonalito Arco Verde, Granito Xinguara, Granodiorito Rio

Maria), de idade mesoarqueana, e é seccionada por granitos Tipo-A orosirianos da Suíte Intrusiva Jamon (Vasquez e Rosa-Costa, 2008).

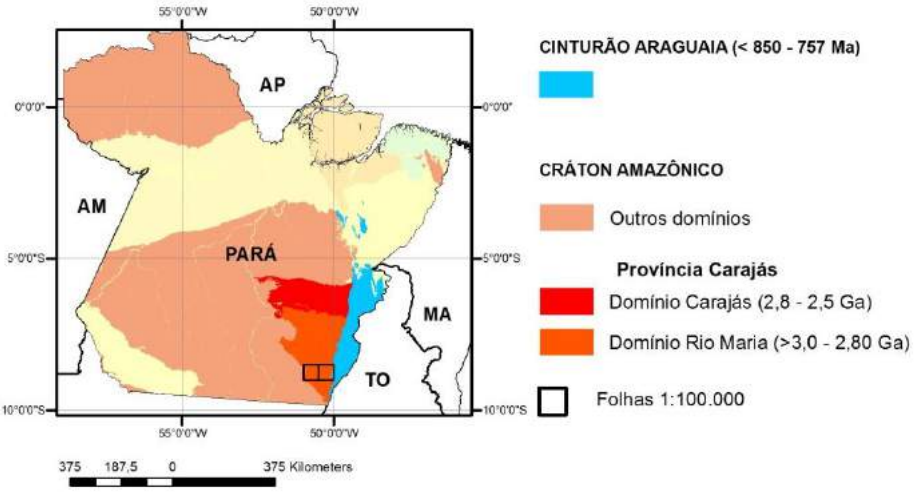


Figura1: Mapa de localização da área.

3. Metodologia

No estudo prospectivo realizado foram coletadas e analisadas 398 amostras de sedimento de corrente e 397 de concentrado de bateia nas duas folhas citadas, o que representa uma densidade média de amostragem de 1 amostra a cada 20km^2.

3.1 Sedimentos de Corrente

A preparação inicial das amostras foi realizada em laboratório da CPRM-Belém, onde foram secas a 60°C, peneiradas a 80 *mesh* e quarteadas. Em seguida estas foram encaminhadas para análise no laboratório SGS GEOSOL, onde foram pulverizadas a -150#, digeridas com água régia, e analisadas para 53 elementos por ICP-MS e ICP-AES.

3.2 Concentrados de Bateia

As amostras coletadas foram inicialmente secas a 60ºC em laboratório da CPRM-Belém, e em seguida enviadas também para o laboratório SGS GEOSOL, para análise mineralógica semiquantitativa de minerais pesados e contagem de partículas de ouro.

4. Tratamento dos Dados e Resultados Obtidos

4.1 Sedimentos de Corrente

Para o tratamento dados analíticos foram utilizados os *softwares* Excel 2010 e Statística 10, obedecendo as seguintes etapas: cálculo dos estimadores estatísticos e análise da variância dos elementos através das médias e tendência central; estudo do tipo de distribuição através de analise de Histograma e *Box-whiskers*; correlação (estatística bivariada), bem como analise de agrupamento e principal componente (estatística multivariada) e análise da distribuição espacial dos elementos. Os mapas geoquímicos

foram confeccionados utilizando as principais anomalias unielementares identificadas durante o tratamento estatístico. Os valores anômalos e as classes de valores de cada elemento foram baseadas na análise do diagrama de *Box-Plot* dos dados log-transformados. No caso da Ag e As, que apresentaram 65 e 86 amostras acima do limite de detecção respectivamente, pela sua importância prospectiva e associação com Au, todos os resultados foram abordados nos mapas unielementares.

Para análise de agrupamento (*cluster analysis*) e análise de principais componentes, foram retirados do banco de dados os valores de *outliers* e extremos em seguida os valores foram log-normalizados, com objetivo de eliminar os efeitos das diferentes unidades (ppm e %). A análise de agrupamento de 33 elementos com melhores correlações entre si mostram como principais associações identificadas Al-Ga-(P-Zn), Cr-Ni-(Cu-Sc-V), Co-Mn-Fe, Ca-Sr, K-Rb, Cs-Li-Pb, Ce-La-Y-Th-U. Na análise de principais componentes observa-se que as amostras de sedimento de corrente apresentam 7 fatores, dentre eles destacam-se o fator 1, com associação Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ni, Sc e V, que podem representar uma associação geoquímica característica de rochas máficas e/ou ultramáficas, e o fator 2, com Ce, La, Th, U e Y, associação esta característica de rochas granitoides.

4.2 Concentrados de bateia

Para os resultados de concentrados de bateia, foram considerados nesse trabalho minerais que possam indicar importantes mineralizações, bem como os minerais-minérios e associados mais importantes, no caso o ouro, pirita, cassiterita, cromita, torianita, celestita (sulfato de estrôncio), florencita, além de minerais kimberlíticos, como granada e ilmenita kimberlítica.

5. Conclusões

O estudo de geoquímica prospectiva mostrou valores significativos para As e Ag em amostras de sedimentos de corrente ao longo da sequência tipo *greenstone belt* da Serra do Inajá e nas porções NW e N da área, em que também estão presentes amostras com contagem de partículas de ouro em concentrados de bateia. Destacam-se ainda estações anômalas de ETR, podendo estar associadas aos granitos tipo-A da Suíte Intrusiva Jamom, ou a fácies mais evoluída do Granito Xinguara. Outras associações anômalas, como Cr-Cu-Ni e Co-Fe-Mn, estão relacionadas principalmente a sequência tipo *greenstone belt* da Serra do Inajá, em que podem indicar presença de rochas máfico-ultrmáficas ou formações ferríferas bandadas. Estas associações geoquímicas ocorrem também na porção SW da área, onde tais rochas não foram, até então, cartografadas na escala 1:100.000.

Referências Bibliográficas

Vasquez L.V. & Rosa-Costa L.R. 2008. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas – SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará. Organizadores, Vasquez M.L., Rosa-Costa L.T. Escala 1:1.000.000. Belém: CPRM.

Tabela 1:Sumário estatístico.

Elemento	% Valores válidos	Mínimo	Primeiro Quartil (Q1/25%)	Mediana (Q2)	Média	Terceiro Quartil (Q3/75%)	Máximo	Desvio Padrão	Coef. Variabilidade	Elemento	% Valores válidos	Mínimo	Primeiro Quartil (Q1/25%)	Mediana (Q2)	Média	Terceiro Quartil (Q3/75%)	Máximo	Desvio Padrão	Coef. Variabilidade
Ag(ppm)	16,33	0,01	0,02	0,03	0,06	0,05	0,64	0,09	154,46	**Mo(ppm)**	99,50	0,06	0,20	0,30	0,48	0,46	9,52	0,74	154,90
Al(%)	100,00	0,11	0,35	0,50	0,71	0,80	6,08	0,67	94,36	**Na(%)**	32,41	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,07	0,01	61,56
As(ppm)	21,61	1,00	2,00	3,00	3,72	4,00	29	3,71	99,76	**Nb(ppm)**	92,46	0,05	0,22	0,37	0,57	0,71	9,57	0,70	122,28
Ba(ppm)	99,75	5,00	31,00	44,00	58,09	72,00	314	44,37	76,38	**Ni(ppm)**	100,00	1,20	2,60	4,05	7,75	7,20	252,5	16,52	213,18
Be(ppm)	78,39	0,10	0,20	0,20	0,30	0,40	1,8	0,23	76,45	**P(%)**	85,18	50,00	77,00	106,00	147,88	165,00	924	124,86	84,44
Bi(ppm)	82,91	0,02	0,04	0,07	0,12	0,13	3,28	0,22	187,69	**Pb(ppm)**	99,75	0,40	3,40	4,70	5,16	6,30	46	3,25	62,93
Ca(%)	94,22	0,01	0,03	0,04	0,06	0,07	0,38	0,05	91,71	**Rb(ppm)**	98,99	0,20	2,00	3,60	4,66	6,20	35,8	3,99	85,48
Cd(ppm)	46,73	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,17	0,03	86,29	**S(%)**	17,09	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,1	0,02	84,76
Ce(ppm)	100,00	1,12	11,25	17,67	29,04	28,49	908,43	61,02	210,13	**Sb(ppm)**	99,50	0,06	0,13	0,16	0,17	0,19	2,03	0,11	67,00
Co(ppm)	100,00	0,40	1,80	2,70	4,96	5,40	98,8	8,30	167,31	**Sc(ppm)**	100,00	0,20	0,90	1,40	2,14	2,20	33,9	3,32	155,00
Cr(ppm)	100,00	3,00	8,00	12,50	36,88	23,00	2225	122,47	332,07	**Se(ppm)**	7,04	1,00	1,00	2,00	1,82	2,00	4	0,82	44,96
Cs(ppm)	99,25	0,05	0,18	0,29	0,42	0,49	5,49	0,45	107,04	**Sn(ppm)**	99,25	0,30	0,60	0,80	0,86	1,00	10	0,58	67,58
Cu(ppm)	100,00	0,90	3,30	4,65	7,72	7,60	117,2	10,67	138,29	**Sr(ppm)**	100,00	0,70	4,30	7,80	10,86	13,90	68	9,99	91,98
Fe(%)	99,75	0,18	0,84	1,17	1,46	1,63	10,49	1,14	78,10	**Te(ppm)**	13,32	0,05	0,07	0,08	0,10	0,11	0,36	0,06	62,48
Ga(ppm)	100,00	0,70	1,60	2,10	3,01	3,40	19,2	2,46	81,82	**Th(ppm)**	100,00	0,30	1,90	3,40	7,95	6,80	336,3	20,68	260,24
Hf(ppm)	59,30	0,05	0,09	0,17	0,31	0,33	6,69	0,55	174,38	**Ti(%)**	79,65	0,01	0,02	0,03	0,06	0,07	1	0,09	150,94
Hg(ppm)	66,08	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,21	0,03	83,84	**Tl(ppm)**	57,54	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,19	0,03	61,48
In(ppm)	6,78	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,07	0,01	39,54	**U(ppm)**	100,00	0,06	0,31	0,50	0,73	0,93	9,39	0,77	106,55
K(%)	93,72	0,01	0,03	0,04	0,06	0,08	0,38	0,06	88,60	**V(ppm)**	100,00	2,00	7,00	10,00	16,94	17,00	252	25,11	148,22
La(ppm)	100,00	0,50	4,70	7,25	13,35	12,00	482,3	33,39	250,15	**W(ppm)**	24,37	0,10	0,10	0,20	2,58	3,70	23,1	4,22	163,90
Li(ppm)	87,69	1,00	2,00	2,00	2,94	3,00	25	2,38	80,80	**Y(ppm)**	100,00	0,29	1,48	2,26	3,23	3,80	39,97	3,76	116,49
Mg(%)	65,58	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,32	0,03	111,13	**Zn(ppm)**	99,50	1,00	5,00	7,00	10,17	12,00	102	10,48	102,98
Mn(ppm)	100,00	22,00	148,00	249,50	341,55	384,00	3040	333,61	97,68	**Zr(ppm)**	87,94	0,50	2,20	5,00	9,99	10,10	271,3	20,84	208,49

Aplicação preliminar de técnicas de nivelamento estatístico em dados geoquímicos de projetos históricos da CPRM no estado de Roraima

Michele Zorzetti PITARELLO[1]

[1]Serviço Geológico do Brasil (CPRM) – SUREG-MA (michele.pitarello@cprm.gov.br)

Resumo

A análise de dados geoquímicos obtidos em diferentes períodos costuma esbarrar em problemas tanto em nível de campo (diferentes épocas de coleta, equipes e métodos) quanto a nível laboratorial (calibração e métodos), podendo levar a interpretações errôneas, que não representam processos geoquímicos reais. Este tipo de problema pode ser minimizado a partir de técnicas de nivelamento estatístico, que identificam as variações geradas pelas causas citadas, possibilitando sua correção. No estado de Roraima diversos projetos envolvendo coleta e análise geoquímica tem sido realizados pela CPRM nas últimas décadas. Contudo a unificação desses dados em uma única base de dados para tratamento e elaboração de um mapa geoquímico exige a realização de nivelamento estatístico. Assim, este trabalho apresenta os resultados iniciais da aplicação de técnicas de nivelamento entre amostras de dois projetos recentes no estado de Roraima, que poderá ser utilizada também para projetos mais antigos, a fim de gerar uma base unificada e posteriormente um mapa geoquímico, auxiliando assim os projetos que vem sendo desenvolvidos na região.
Palavras-chave: nivelamento, Roraima, mapa geoquímico.

Abstract

Statistical analysis of geochemical data that were obtained in different periods usually run into problems both at the field level (different dates, crews, and methods) and the laboratory level (different laboratories and methods), which may lead to erroneous interpretations that do not represent real geochemical processes. This type of problem can be minimized using statistical leveling techniques, which identify the variations generated by the causes cited, enabling its correction. In the state of Roraima several projects involving geochemical sampling and analysis has been carried out by CPRM since the 80s to the present day and the unification of these data into a single database for processing and preparation of a geochemical map requires the completion of this type of leveling. This work presents the initial results of the application of leveling techniques among recent two projects samples from Roraima state, which may also be used for older projects in order to generate a unified base of the region and later a geochemical map, thus aiding the projects that have been developed in the region.
Keywords: leveling, Roraima, geochemistry map.

1. Introdução

Resultados geoquímicos de diferentes projetos, quando unificados e tratados de forma regional, costumam mostrar variações nas concentrações dos elementos analisados representativas não somente de processos geoquímicos ocorridos na região, mas também de alterações nos procedimentos de campo e de laboratório. Essas alterações podem ocorrer devido a diferentes equipes de campo e época de coleta, assim como variações nos métodos, calibrações e laboratórios utilizados (Daneshfar & Cameron, 1998).

Com o objetivo de gerar um mapa geoquímico de uma grande área no estado de Roraima, a fim de auxiliar no desenvolvimento dos novos projetos em andamento na região, dados geoquímicos históricos da CPRM, assim como resultados de coletas recentes e inéditas, foram compilados em um único banco de dados para serem tratados de forma unificada. Entretanto, a grande variação nas idades dos dados assim como os procedimentos de campo e laboratório utilizados, levou a necessidade de nivelamento dos dados, a fim de minimizar as variações geradas por causas não naturais.

Assim, vem sendo desenvolvido na CPRM (SUREG-MA), com auxílio da Divisão de Geoquímica, um trabalho de nivelamento estatístico entre os dados recém-coletados (utilizados como base), e dados disponibilizados e gerados por projetos antigos da CPRM. Este trabalho apresenta os resultados preliminares deste nivelamento, realizado inicialmente entre os dados mais recentes (Projeto A: 2012-2013; Projeto B: 2009-2012) (Figura 1).

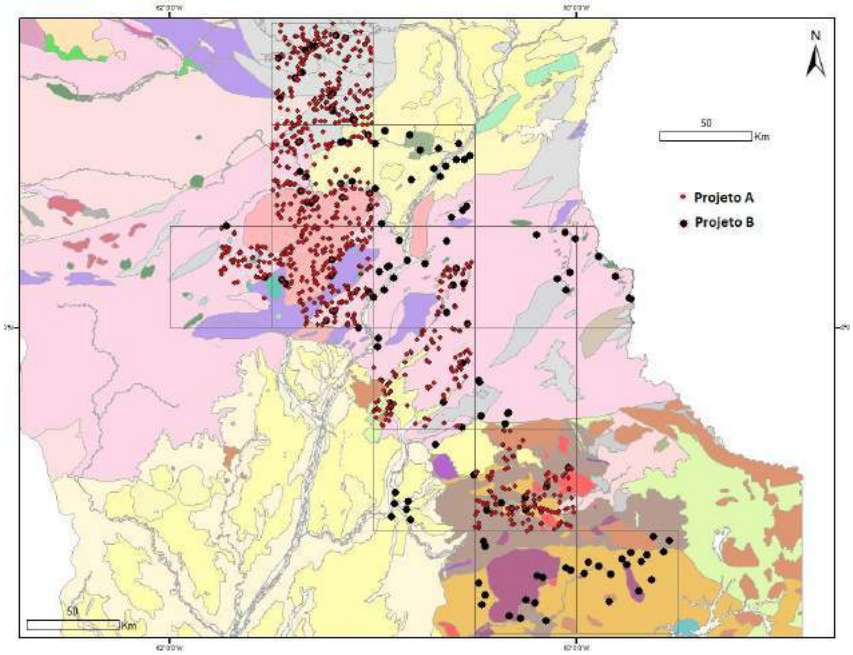


Figura 1: Distribuição das amostras niveladas. Projeto A: base. Projeto B: nivelado.

2. Materiais e métodos

O nivelamento estatístico foi realizado com base no método de Daneshfar & Cameron (1998), com adaptação da técnica para amostras em áreas superpostas, diferente da disposição em folhas contíguas, como sugerido no artigo em questão. Os passos realizados consistiram de: i) Seleção de áreas de diferentes dimensões onde amostras de ambos os projetos se sobrepõem aos mesmos litotipos (Figura 2); ii) Exclusão dos elementos com mais de 30% de valores censurados; iii) Determinação dos valores de D ($\Sigma w_i (q_i e - q_i e')^2$) das áreas selecionadas: o menor valor corresponde a área mais adequada para seleção de amostras para o nivelamento; iv) Confecção de histogramas e boxplots e realização de testes de normalidade para verificação da distribuição dos dados; v) Log-transformação dos dados sem distribuição normal; vi) Cálculo dos quantis de 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 95% e multiplicação pelos respectivos pesos (Daneshfar & Cameron, 1998); vii) Confecção de gráficos dos percentis do projeto A (x) versus percentis do projeto B (y); viii) Observação da adequabilidade dos dados a uma reta e obtenção da equação da reta para normalização dos dados; ix) Nivelamento dos dados do projeto B a partir da equação obtida.

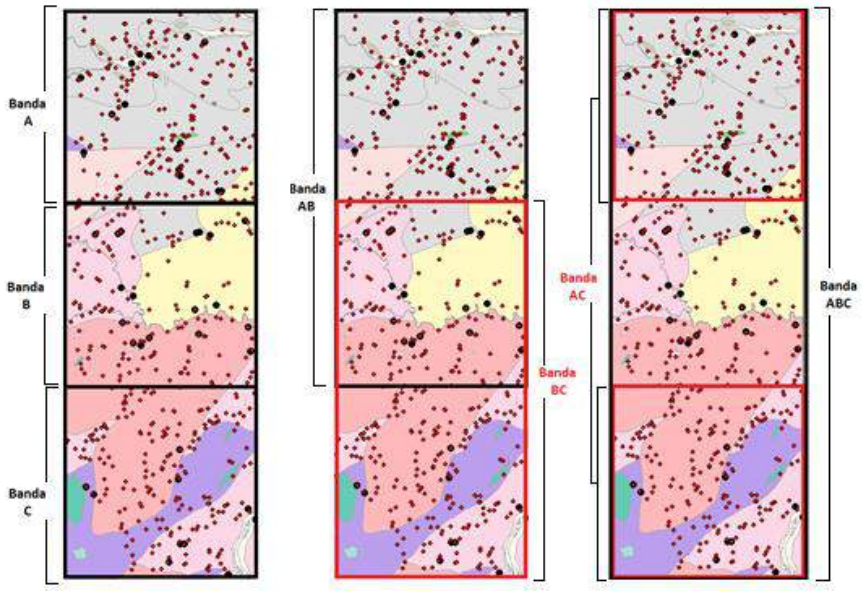


Figura 2: Bandas pré-selecionadas para determinação da mais adequada, através do cálculo de D.

3. Resultados

Após a exclusão de elementos com mais de 30% de dados censurados, foram mantidos no processo de nivelamento vinte seis elementos: Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu,

Fe, Ga, K, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr. O cálculo de D para cada elemento em cada área selecionada mostra que os menores valores de D normalmente estão relacionados a áreas compostas pela folha A, em especial as bandas A e AB, sendo a última escolhida para o nivelamento por se adequar melhor ao maior número de elementos utilizados. A análise de histogramas e box-plots, e os testes de normalidade, mostram que os dados brutos não apresentam distribuição normal. Entretanto, os dados log-transformados mostram uma melhora substancial a esta exigência da técnica.

Os gráficos de percentis do projeto A versus percentis do projeto B apresentam, em sua maioria, excelente correlação entre os projetos, com valores de R^2 maiores que 0,9 para 23 elementos e maiores que 0,84 para 25 elementos, com exceção do Mn (R^2 = 0,16), sugerindo uma boa adequabilidade do método de nivelamento para esses resultados. As equações das retas obtidas para todos os elementos mostram que, para o nivelamento ser satisfatório, é necessária tanto a utilização de multiplicadores aos dados do projeto B (em sua maioria de valor <1) quanto a adição de constantes. Além disso, observa-se também que alguns elementos, como Pb e U, apresentam maior variação entre os dados de cada projeto, enquanto outros, como Ni e Zn, mostram um desnível muito baixo (Figura 3).

Devido à alta adequabilidade do método aos dados apresentados, este será utilizado na continuação do nivelamento geoquímico da área de Roraima, envolvendo nas próximas etapas dados mais antigos, da década de 90.

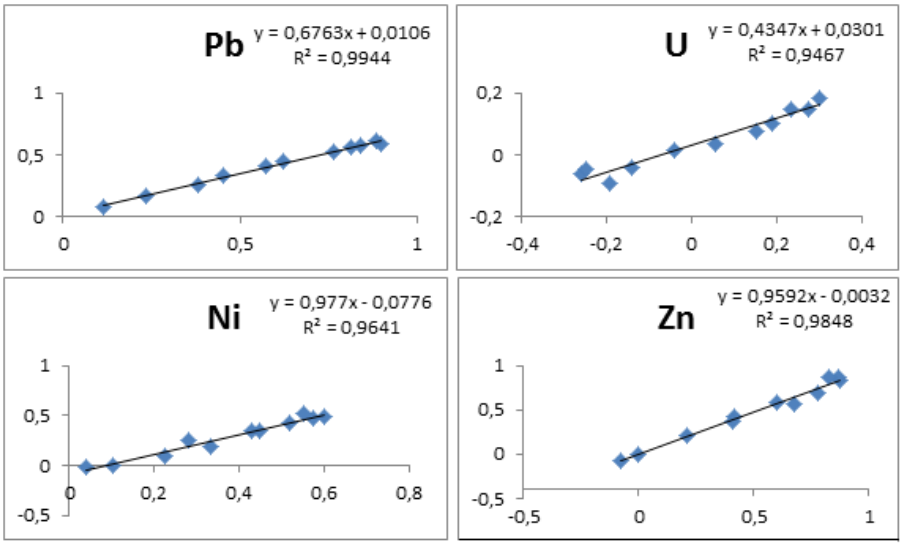


Figura 3: Gráficos de percentis do Projeto A (x) x percentis do Projeto B (y), com a equação de nivelamento obtida.

4. Bibliografia

DANESHFAR, B.; CAMERON, E (1998). Leveling geochemical data between map sheets. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 63, p. 189-201.

PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA DA FOLHA PRESIDENTE MÉDICI – RONDÔNIA.

Wilson Lopes de OLIVEIRA NETO[1], Cassiano Costa e CASTRO[1]

[1]- Serviço Geológico do Brasil (CPRM/SGB - REPO). wilson.oliveira@cprm.gov.br; cassiano.castro@cprm.gov.br

Resumo

Este trabalho sintetiza os resultados finais da prospecção geoquímica na área do projeto Levantamento Geológico e Geoquímico da Folha Presidente Médici na escala 1:250.000, localizada no sudeste do estado de Rondônia. O objetivo é apresentar as anomalias geoquímicas de sedimento de corrente e concentrado de bateia, caracterizar tais associações e suas relações com a configuração geológica da área. A região está inserida na interface entre as províncias geocronológicas Rondônia-Juruena e Sunsás. Zonas anômalas em Bi e Sn foram apontadas relacionadas aos granitos da Suite Intrusiva Serra da Providência (SISP), zonas anômalas de Cs associadas a anomalias de K e Rb (Al, Ga, Ni). Bacia com associação anômala de Cr, Fe, Nb com altos teores de Mn, Pb, Ti, V e Zn e de Cu, Ni e Mo com altos teores de Al, Ga, Pb foram detectadas em meio ao Complexo Jamari e SISP.

Palavras-Chave: prospecção geoquímica, sedimento de corrente, concentrado de bateia.

Abstract

This paper summarizes the final results of geochemical exploration in the project area Geological Survey and Geochemical Sheet President Medici at 1: 250,000 scale, located in the southeastern state of Rondonia. The goal is to present the geochemical anomalies of stream sediment and pan concentrate and characterize such associations and their relationships with the geological setting of the area. The region is in the interface between the geochronological provinces Rondônia-Juruena and Sunsás. Areas with anomalous Bi and Sn were identified related to the Serra da Providência Intrusive Suite (SISP), anomalous zones of Cs associated with anomalies of K and Rb (Al, Ga, Ni). Basin with anomalous association of Cr, Fe, Nb with high Mn, Pb, Ti, V and Zn and Cu, Ni and Mo with high contents of Al, Ga, Pb were detected within the Jamari Complex and SISP.

Keywords: exploration geochemistry, stream sediment, pan concentrate.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho sintetiza os resultados finais da prospecção geoquímica na área do projeto Levantamento Geológico e Geoquímico da Folha Presidente Médici na escala 1:250.000, localizada no sudeste do estado de Rondônia. O objetivo é apresentar as

anomalias geoquímicas de sedimento de corrente e concentrado de bateia, caracterizar tais associações e suas relações com a configuração geológica da área.

A região está inserida na interface entre duas províncias geocronológicas distintas, a Província Rondônia-Juruena (1,82–1,54 Ga) e a Provínica Sunsás (1,45–1,10 Ga) ambas reinterpretadas por Santos et al. (2006).

2. MÉTODO DE TRABALHO

O levantamento geoquímico consistiu na coleta em 145 estações de amostras de sedimento de corrente e concentrado de bateia. A área de cobertura geoquímica é de aproximadamente 9.250 Km^2 obtendo-se uma densidade média de 1 (uma) amostra a cada 63,8 Km2. Não foi realizada a amostragem em 48% da folha, 15% por se tratar de reservas indígenas e outros 33% da folha por se tratar das folhas já levantadas anteriormente. A amostragem de sedimento de corrente foi do tipo composta. Foram coletadas de três a cinco porções da fração fina (<1mm), depositada na calha principal da drenagem. As amostras foram enviadas para análise química ICP-MS (ICM14B) no SGS Geosol Laboratórios LTDA.

Os concentrados de bateia foram coletados com 20 litros de material nos leitos ativos das drenagens, peneirado com abertura de 5 mm e bateados no local. Após foram enviados ao laboratório de apoio à pesquisa de diamante (LAPD) da SGSGEOSOL para passarem por análise mineralométrica semiquantitativa em lupa binocular.

Foi adotado o método de Diagramas de Juntas (Box and Whisker Plots), para definir os limiares de 1ª ordem conforme os conceitos de Reimann et al. (2009). Para isso foi obtido o primeiro quartil (Q1), o terceiro quartil (Q3) e a amplitude interquartil (Q3-Q1). As anomalias de 1ª ordem são valores acima de [Q3+1,5(Q3-Q1)]. Estes parâmetros nortearam a confecção dos mapas de distribuição dos elementos químicos e o mapa de anomalia geoquímica.

As zonas geoquímicas anômalas foram definidas através da análise da distribuição espacial das bacias hidrográficas associadas à amostra com teores anômalos. Foram definidas como zonas geoquímicas anômalas aquelas compostas por pontos que representem duas ou mais bacias contíguas anômalas. As demais foram caracterizadas como bacias anômalas pontuais. Para a consistência das anomalias definidas na estatística univariada utilizou-se matriz de correlação e análise de agrupamento com índice de Pearson (r) como fator de construção como sugerido por Andriotti, (2003).

Os minerais pesados foram divididos em minerais de minérios, metamórficos, acessórios e de alteração. Foram considerados destaques mineralógicos os pontos com minerais de minérios e com grandes concentrações de minerais metamórficos, acessórios e

de alteração. Bacias contíguas com destaques mineralógicos foram usadas para delimitar zonas enriquecidas em minerais pesados

3. Resultados Obtidos

O tratamento estatístico univariado dos resultados dos sedimentos de corrente revelou vinte e duas bacias anômalas e delimitou duas zonas geoquímicas anômalas para os elementos Bi e Cs.

Zona anômala de Bi ocorre na porção extremo NE da folha, e por vezes está associada a anomalias de Sn. Estas bacias anômalas drenam áreas onde afloram os granitos anorogênicos da Suíte intrusiva Serra da Providência (SISP). Segundo Dana, (1978) minerais de bismuto são raros, e ocorrem associados a minérios de prata, cobalto, níquel, chumbo e estanho em filões. A matriz de correlação apresentou forte relação entre o Bi e o Sn com índice de correlação de 0,76. Segundo Pereira et, al. (2008) cassiteritas derivadas de greisens e de filões/veios greisenizados são caracterizadas, principalmente, pela presença de inclusões de ilmenorutilo. Podem ocorrer, ainda, ilmenita, wolframita e minerais de bismuto. As análises em concentrado de bateia nesta estação apontaram a ocorrência de cassiterita, turmalina e topázio.

Zonas anômalas de Cs ocorrem na porção NE. Estas zonas estão também associadas a anomalias de K e Rb. Estas bacias anômalas drenam as unidades metamórficas do Complexo Jamari (CJ) e SISP. Segundo Correns, (1978) as maiores concentrações de Cs ocorrem em minerais de K. A matriz de correlação apontou uma relação muito forte entre o Cs e o Al, com índice de 0,84 e forte com o Ga, Ni e Rb. Esta associação pode estar relacionada a uma maior ocorrência de minerais de K uma vez que uma amostra de concentrado de bateia dessa zona apresenta mais de 50% de epidoto. Anomalias de Al e Ga normalmente são associadas a processos de laterização.

Bacia anômala em Cr, Fe e Nb ocorre no extremo N da folha. Esta bacia anômala que drena a associação de rocha metamórficas do CJ e as rochas da SISP apresenta também os maiores teores dos elementos Mn, Pb, Ti, V e Zn de todas as amostras. A matriz de correlação apontou relação muito forte entre Cr, Fe e V, esta associação geoquímica é típica de rochas ultramáficas e pode sugerir a ocorrência deste tipo de rocha nesta bacia.

Bacia anômala de Cu, Mo, Ni ocorre a NE da folha em pequena bacia instalada nos granitos da SISP. Associada a esta bacia foi detectado altos valores de Al, Ga, Pb. Anomalias de Cu e Ni estão relacionadas a ocorrências de rochas máficas. Os teores anômalos em Al e Ga podem estar associados a processos de laterização. Em concentrado de bateia foi detectado Ilmenita, leucoxênio e zircão

4. Conclusão

Os resultados de análises químicas e mineralógicas de sedimento de corrente e mineralométricas em concentrado de bateia foram consistentes com o contexto geológico e justifica a sua aplicabilidade.

Zonas anômalas em Bi e Sn foram encontradas relacionadas aos granitos da SISP e foram detectadas bacias associadas ao CJ e SISP com assinatura anômala de elementos que apontam a ocorrência de corpos ultramáficos e máficos.

É importante que sejam realizados levantamentos geoquímicos em uma escala maior nestas áreas anômalas com o intuito de rastrear os litotipos responsáveis por estes teores anômalos.

5. Referências Bibliográficas

ANDRIOTTI, J. L. S. Fundamentos de estatística e geoestatística. UNISINOS, São Leopoldo 2003.

CORRENS, C.W.; SHAW, D.M.; TUREKIAN, K.K.; ZEMANN, J.; Handbook of geochemistry. Executive Editor: K.H. WEDEPOHL. Editorial Board, 1978:

DANA, J. D. Manual de Mineralogia; Revisto por HURLBUT JR, C. S., Tradução de Franco, R.R. Rio de Janeiro, 1978.

PEREIRA, R. M.; NEUMANN R.; Ávila, C. A.; CASTRO C.C.; Determinação da gênese da cassiterita com base na sua composição química e inclusões minerais: ocorrências no sul e sudeste brasileiro. Revista Brasileira de Geologia, Volume 38 (2), 2008.

SANTOS, J.O.S.; HARTMANN, L.A.; FARIAS, M.S.; RIKER, S.R.; SOUZA, M.M.; ALMEIDA, M.E.; MCNAUGHTON, N.J. A compartimentação do Cráton Amazônas em Províncias: avanços ocorridos no período de 2000-2006. In: SBG, Simpósio de Geologia da Amazônia, 9, 2006. Resumos Expandidos, CD-Rom.

REIMAN, C., FILZMOSER, P., GARRETT, R. G., & DUTTER, R.. Statistical Data Analysis Explained. John Wiley & Sons, LTD, 2009.