



- from the Lachlan Fold Belt, Southeastern Australia. *J. Petrol.* 38(3): 371-391
- Mariano, G., Neves, S.P., Da Silva Filho, A.F., Guimarães, I.P. 2001. Diorites of the high-K calc-alkalic Association: Geochemistry and Sm-Nd data and Implications for the evolution of the Borborema Province, Northeast Brazil *International Geology Review*, v. 43: 921 – 929
- Middlemost, E.A.K., 1997. *Magmas, Rocks and Planetary Development*. Longman, Harlow, 299p.
- Pearce, J. 1996. Sources and setting of granitic rocks. *Episodes*, 19(4): 120-125.
- Neves, S.P.; Melo, S.C.; Moura, C.A.V.; Mariano, G.; Rangel da Silva, J.M., 2004. Zircon Pb-Pb geochronology of the Caruaru Área, Northeastern Brazil: Temporal constraints on the proterozoic evolution of Borborema Province. *International Geology Review* 46, 52-63
- Sun, S.S., 1982 Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle. *Geochim. Cosmochim Acta*, 46: 179-192
- Sylvester, P.J., 1989. Post-collisional alkaline granites. *J. Geol.* 97, 267-280
- Whalen, J.B., Currie, K.L., Chappell, B.W., 1987. A-types granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95:407-419.



MAGMATISMO NEOPROTEROZOICO NO TERRENO ALTO PAJEÚ, NE DO BRASIL: CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PETROGENÉTICA DOS PLÚTONS GRANÍTICOS DE CALDEIRÃO SUL, CONCEIÇÃO DAS CREOULAS, BOQUEIRÃO E MURICI

Brasilino, R G.¹, Sial, A. N.¹, Ferreira V. P¹ e Weinberg, R. F²

1 - NEG-LABISE, Dept. de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco C.P. 7852, Recife, PE, 50670-000, Brazil,

rbrasilino@yahoo.com.br, sial@ufpe.br, valdez@ufpe.br

2 Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia.

Palavras chave: Terrano Alto Pajeú, Neoproterozoico, calcio-alcalino de alto potássio

INTRODUÇÃO

Magmatismo granítico é uma das principais feições relacionadas ao ciclo Brasiliano (0,750-580 Ma) na Província Borborema. Este magmatismo ocorreu em três intervalos de tempo principais: 650-620 Ma, 590-570 Ma e 545-520 Ma (Ferreira et al. 2004). Os plútuns de Caldeirão Sul, Conceição das Creoulas, Boqueirão e Murici (fig. 1) fazem parte do grupo mais antigo que é

caracterizado por intrusões de granitóides sin-cinemáticos calcio-alcalino de alto potássio com epidoto magmático. Estão situados na porção SW do Terreno Alto Pajeú próximo ao limite com o Terreno Cachoeirinha-Salgueiro, no Domínio da Zona Transversal, Província Borborema, intrudidos em gnaisses e xistos de idade Mesoproterozóica.

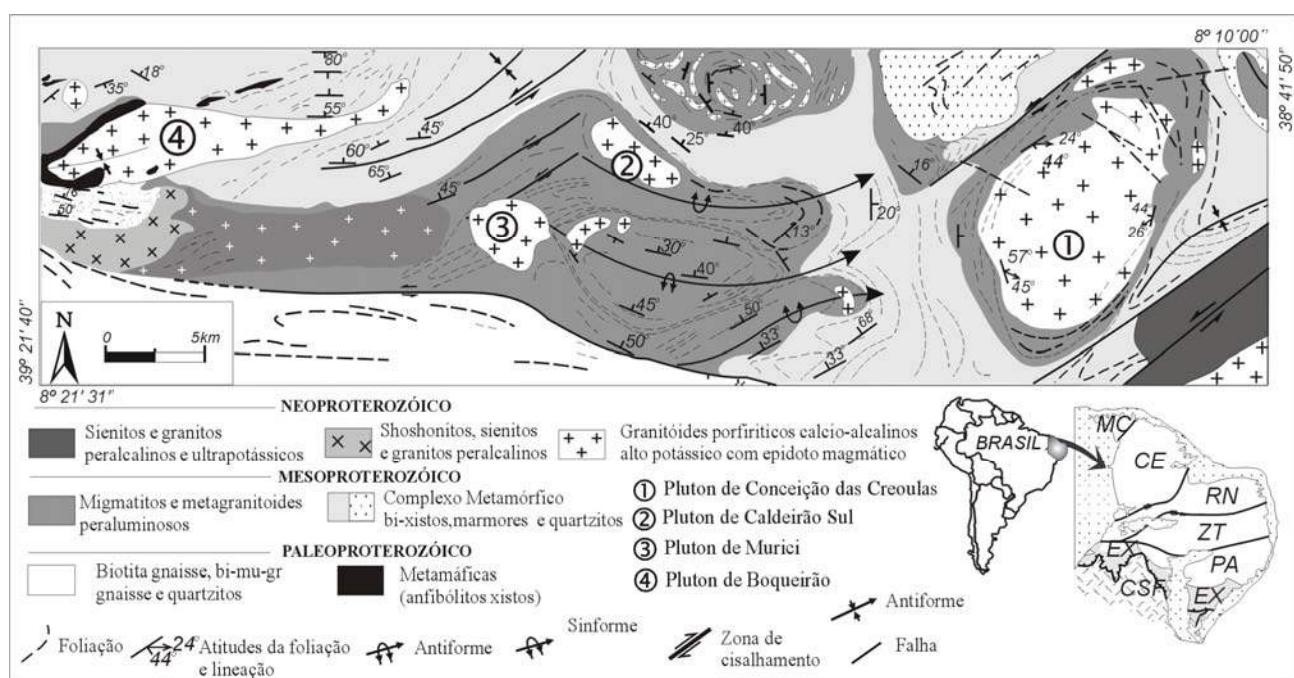


Figura 1 Mapa Geológico da área estudada.

PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL

Estes plútuns são porfírticos, com pequenas variações modais, constituídos por granodioritos a monzogranitos. Os megacristais de feldspato potássico (< 8cm) estão distribuídos de forma heterogênea numa matriz de textura média a grossa constituída de quartzo, microclina pertítica, plagioclásio (albita-andesina) como minerais essenciais, além de biotita, hornblenda (ferro-edenita, ferro-pargasita a ferro-tschermaquita), epidoto magmático, titanita, zircão, allanita e minerais de óxido de ferro (especialmente no corpo de Murici) como minerais acessórios.

Internamente esses corpos graníticos se caracterizam por uma foliação magmática penetrativa, disposta de modo

concêntrico. Estruturas magmáticas representadas por “ladder dikes”, “schlieren” semicirculares concêntricas e estruturas “snail” semelhantes as descritas por Weinberg et al (2001) e Pessoa (2001). “Ladder dikes” são caracterizados por camadas ricas em máficos intercaladas com camadas ricas em felsicos, com composição similar ao granitóide hospedeiro e na maioria dos casos os núcleos são ocupados por agregados de feldspato potássico. Os agregados de feldspato potássico variam de 10 cm a poucos metros de comprimento. Weinberg et al. (2001) atribuiu essas feições a movimentos internos gerados por processos convective devido ao contraste de temperatura na câmara magmática causado por “underplating” de magma máfico. Estas estruturas são



significativas por serem registros de convecção rara em magmas graníticos.

O geobarômetro Al em anfibólio indica uma pressão no intervalo de 6 a 8 kbar para os plátanos de Conceição das Creoulas, Murici e Caldeirão Sul; o plátano de Boqueirão apresenta valores de 5 a 7 kbar, o geotermômetro hornblenda-plagioclásio indica temperaturas de equilíbrio no intervalo de 620 a 780°C e o geotermômetro baseado na saturação do Zr indica temperaturas do *liquidus* no intervalo 785°-860°C.

A aplicação da equação de Wones (1989) para os corpos estudados forneceu valores de fO_2 em torno de 10^{-17} para o plátano de Conceição das Creoulas, valores mais altos entre 10^{-17} e 10^{-14} , indicando que estes cristalizaram-se sob fO_2 intermediária. O plátano de Boqueirão com valores 10^{-19} a 10^{-16} indicam uma fugacidade um pouco mais baixa. A cristalização destes corpos se deu em média fugacidade. Confirmada pela mineralogia de minerais opacos, e corroborada pela química das fases minerais (epidoto, hornblenda e biotita), que sugere cristalização sob condições de fugacidade de oxigênio próximas a curva tampão NiNiO (níquel-bunsenita) e $Fe_2O_3-Fe_3O_2$ (hematita-magnetita) de Liou (1973).

GEOQUÍMICA

São rochas cálcio-alcalinas de alto potássio, metaluminosas a peraluminosas, caracterizadas por teores de sílica entre 65 - 75%, K_2O+Na_2O em torno de 6,5%, MgO (0,91-1,8%) e CaO (2,4-3,5%). São enriquecidas em Ba (713-1737 ppm) e Sr (420-1298 ppm), apresentam

moderados valores de Rb (87-198 ppm), valores intermediários de Zr (189-345 ppm), Y (7-35 ppm) e Th (15-59 ppm) e uma grande variação no conteúdo de Nb (14-208 ppm).

O comportamento dos elementos maiores e menores evidenciou o fracionamento de feldspatos, anfibólios, biotita, apatita, titanita e óxidos de ferro. Os teores elevados de Ba, Sr, K, e Rb, denotam baixas taxas de fusões ou uma fonte pré-enriquecida nestes elementos. Os padrões de ETR mostram um enriquecimento em ETRL e ausência de anomalias significativa de Eu, assinalando uma fugacidade de oxigênio de média a alta, corroborada pelos dados de química mineral.

Em diagramas de elementos incompatíveis normalizados em relação ao ORG, observa-se certo enriquecimento em elementos LILE com anomalias positivas de Rb, Th e Ce e anomalias negativas de Ba, Nb e Y que podem refletir fracionamento de apatita e feldspato potássico.

Os padrões de ETR normalizados em relação ao condrito (Fig. 2) mostraram abundância de ETR (Σ ETR) de 119-247 ppm para estes. São padrões enriquecidos em ETRL em relação aos ETRP indicando fracionamento significativo de ETRL/ETRP. As discretas anomalias negativas de Eu indicam que os feldspatos foram pouco fracionados durante o processo de evolução do magma, ou a fO_2 foi de média a alta durante a cristalização, o que provavelmente restringe a incorporação do Eu na estrutura do feldspato.

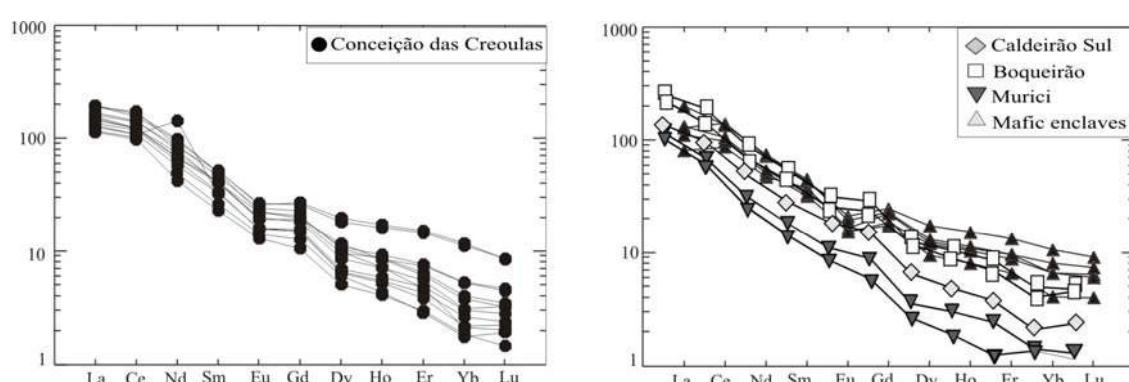


Figura 2. Padrão de elementos terras raras normalizados para o condrito (Evensen et al., 1978) para as rochas estudadas.

Os granitóides estudados apresentam valores de ϵ_{Nd} variando -2 a -4,6 e t_{DM} (630) -entre 1,28-1,47 Ga, que parecem representar uma mistura de magma derivado do manto juvenil, Neoproterozóico, com magma derivado de fusão de crosta continental Paleoproterozóica, o que produziria estas idades modelo Nd intermediárias. Outra interpretação seria de que a fonte poderia ter idade Mesoproterozóica e representaria uma atividade basáltica aquela época. No caso do plátano de Conceição das Creoulas (que é o único com dados de Rb-Sr) a isócrona Rb-Sr em rocha total forneceu idade de 638 ± 29 Ma e

razão inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ de $0.7093 \pm 0,0042$ evidencia uma contribuição crustal importante na gênese deste plátano.

PRETROGÊNESE

Em diagramas do tipo Ab-Q-Or (Hetz, 1976) observa-se similaridade do trend desenvolvido pelas amostras dos plátanos estudados e o trend gerado por fusão parcial de anfibolito e do tipo Ba vs Ba/Zr a correlação positiva e linear pode ser interpretada (Allegre & Minster, 1978) como uma assinatura característica de rochas originadas principalmente por processo de fusão parcial (figura 3). Isto também pode ser observado pelas razões



$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} + \text{FeO}$ e $\text{CaO}/\text{MgO} + \text{FeO}$ similares aos produzidos pela fusão de alguns anfibolitos (p. ex. Rapp, 1995; Patino Douce, 1995) (fig. 4). Sendo a derivação

desses granitos por fusão parcial de anfibolito a hipótese mais provável de geração destes plutões.

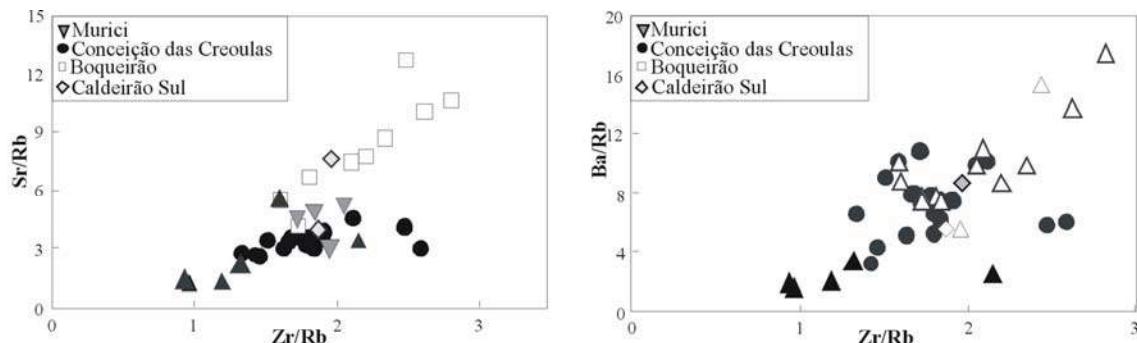


Figura 3. Diagramas de variação mostrando correção positiva entre Ba/Rb vs. Zr/Rb, and Zr/Rb vs. Sr/Rb, para as rochas estudadas.

Na Província Borborema é freqüente a presença de rochas dioríticas com pouca contaminação crustal, com valores de εNd negativo, sugerindo a presença de um manto anômalo (Sial *et al.*, 1989; Ferreira *et al.*, 1991, 1993; Jardim de Sá, 1994; Neves e Mariano, 1997; Mariano *et al.*, 2001). Neste contexto, os valores de εNd

entre -2 a -4,6 nas rochas estudadas são sugestivos que a fonte para estes magmas derivou do manto, em torno de 1,3 Ga. No plátano de Conceição das Creoulas a razão inicial de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indica uma importante contribuição crustal na sua gênese.

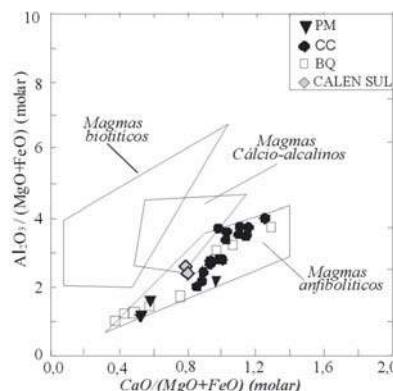


Figura 4 - Diagramas (A) $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{MgO} + \text{FeO})$ vs $\text{CaO}/(\text{MgO} + \text{FeO})$ molar com a variação composicional de granitóides cálcio-alcalinos e de líquidos produzidos pela fusão parcial de anfibolitos, de metapelitos e biotitas gnaisses e de protolítitos híbridos a pressões de 1,0; 1,2 e 1,5 kbar (Patino Douce, 1995) para os plátanos de Conceição das Creoulas (CC), Murici (PM), Boqueirão (BQ) e Caldeirão sul (CALEN -sul)

Nos plátanos estudados foram observadas algumas evidências do processo de cristalização fracionada, como zoneamento químico de minerais (plagioclásio, feldspato potássico, epidoto, titanita anfibólito e allanita). O fracionamento da apatita, anfibólito, biotita e titanita é observado através da diminuição de P_2O_5 , CaO e Fe_2O_3 com o SiO_2 (fig. 5) e algumas inflexões sistemáticas nos diagramas binários. Correlações positivas entre Ba/Rb vs. Zr/Rb, e Zr/Rb vs. Sr/Rb (ver fig. 3) que atestam à cristalização fracionada como um importante processo petrogenético na formação desses magmas.

CONCLUSÕES

Apesar dos baixos valores de susceptibilidade magnética entre $0,04$ e $0,75 \times 10^{-3}$ SI com exceção do plátano de Murici com valores entre $0,2$ a $1,93 \times 10^{-3}$ SI, os valores de pistacita no epidoto e as razões Fe/Mg na

biotita, associadas à discretas anomalias de Eu indicam um ambiente com fugacidade de oxigênio relativamente alta, sugere uma correlação aos granitos tipo I de Chappell & White (1974) e aos ilmenita-granitos de Ishihara (1977). É comum em granitos com epidoto primário este tipo de comportamento (Sial *et al.* 1999).

A assinatura geoquímica dessas rochas é marcada pelas altas razões LILE/HFSE. O enriquecimento em ETRL, com um moderado fracionamento no padrão ETR, associado aos dados isotópicos, de campo e petrográficos, bem como a química de elementos maiores e elementos traços sugerem que fusão parcial da base da crosta (anfibolítica) incorporada durante um evento prévio seguido por ascensão e cristalização fracionada, parecem ter sido os processos principais de formação destes plátanos

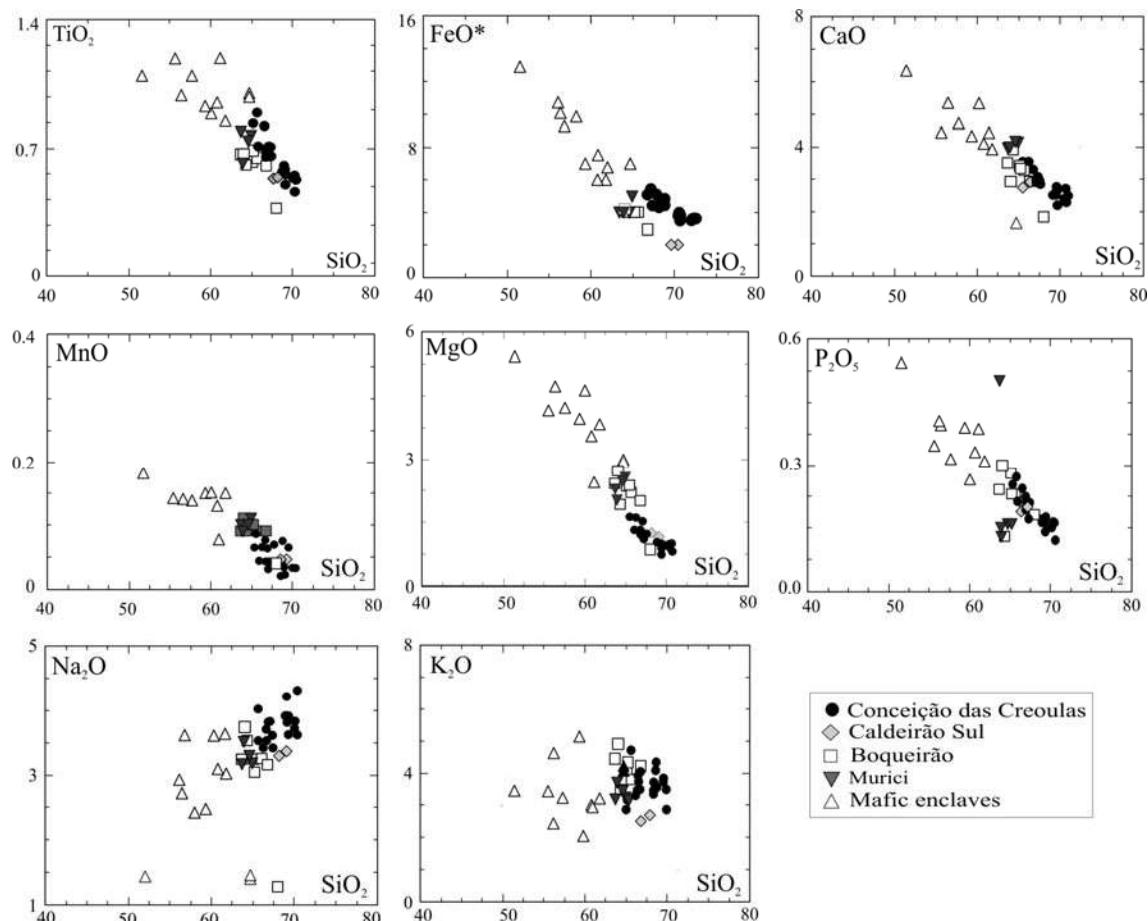


Figura 5. Diagramas de variação tipo Harker (elementos maiores) para as rochas da área estudada

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allegre, C.J. & Minster, J.F. 1978. Quantitative models of trace element behavoir in magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, 1-25.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O'nions, R.K. 1978. Rare-earth abundance in chondrite meteorites. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 42:1199-1212.
- Ferreira, V.P., Sial, A.N.; E Whitney, J.A., 1991 Magmatic evolution of Late Proterozoic ultrapotassic syenites in Northeastern Brazil and metasomatic mantle source: Trans. Royal Soc. of Edinburgh. 83: 489.
- Ferreira, V. P.; A. N. Sial, Pimentel M.M; Moura C.A.V, 2004. Intermediate to acidic magmatism and crustal evolution in the transversal zone, northeastern Brazil. Geologia do Continente Sul Americano: evolução da obra de Fernando Flávio de Almeida. Cap. XII, 190-201. Ed. Becca, 677p.
- Helz, R. T. 1976. Phase relations basaltics and their melting ranges at P_{H2O} 5 kbar e function of oxygen fugacity. Part II. Melt composition. *Jour. Petrol.* 134:
- Jardim de Sá, E.F., 1994. A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na cadeia Brasiliana/Pan-africana. Tese de Doutorado. Inst. de Geoc. Univ. de Brasília. 804p.
- Neves, S.P. & Mariano, G., 1997, High-K calc-alkalic plutons in northeast Brazil: origin of the biotite diorite/quartz monzonite to granite association and implications for the evolution of the Borborema Province. *Intern. Geol. Rev.* 39(7), 621-638.
- Mariano, G., Neves, S.P., Da Silva Filho, A.F., Guimarães, I.P., 2001. Diorites of the high-calc-alkalic association: Geochemistry and Sm-Nd data and implications for the evolution of the Borborema Province, Northeast Brazil. *Intern. Geol. Review*. 43, 921-929.
- Patino Douce, A. E., 1995 Experimental generation of hybrid silicic melts by reaction of high-Al basalt with metamorphic rocks. *Jour. of Geoph. Res.* 100(8B): 15623-15639.
- Rapp, R. P., 1995. Amphibole-out phase boundary in partially melted metabasalts, its control over liquid fraction and composition, and source permeability. *Jour. Geophys. Res.*, 100: 15601-15610.
- Sial, A. N., Toselli, A. J.; Saavedra, J.; Ferreira, V.P. 1999. Emplacement, petrological and magnetic susceptibility characteristics of diverse magmatic epidote-bearing granitoid rock in Brazil, Argentina and Chile. *Lithos* 46: 367-392.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P., Whitney, J.A., Sasaki, A., Long, L.E. E Wenner, D.B., 1989. LILE, ^{18}O and ^{34}S -enriched mantle beneath Northeast Brazil evidences from shoshonitic to ultrapotassic plutonic rocks. Extended abstract, 28th Intern. Geol. Congress, Washington, D.C. 3
- Wones, D. R., 1989. Mafic silicates as indicators of intensive variables in granitic magmas. *Mining Geology*, 31(4): 212-212.



QUÍMICA MINERAL DOS SHEETS CALCIO-ALCALINOS DE ALTO POTÁSSIO DO PLÚTON CALDEIRÃO ENCANTADO, TERRENO ALTO PAJEÚ, NE DO BRASIL

Brasilino, R G.¹; Sial, A. N.¹; Weinberg, R. F.² e Ferreira, V. P.¹

1 - NEG-LABISE, Dept. de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco C.P. 7852, Recife, PE, 50670-000, Brazil,

rbrasilino@yahoo.com.br, sial@ufpe.br, valderez@ufpe.br

2 - Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia.

palavras chave: química mineral, calcio-alcalinos de alto potássio, terreno alto pajéu, epidoto magmático

INTRODUÇÃO

Assembléia mineral e sua composição química são diretamente dependentes das condições de pressão e temperatura. Por meio das composições químicas dos minerais constituintes de uma rocha, é possível tecer-se considerações sobre o magma progenitor, como também investigar as condições fisico-químicas (P, T e fO_2) sob as quais este se cristalizou (Abbott & Clarker, 1979; Abbott, 1985). Neste trabalho, será discutida a química mineral das fases minerais presentes nas rochas que compõem o plútão de Caldeirão Encantado para determinar a história de cristalização do magma e entender os processos de partição dos elementos durante sua evolução, e realizar estimativas termobarométricas.

PETROGRAFIA

O plútão de Caldeirão Encantado (CALEN) intrudido próximo ao limite dos terrenos Alto Pajeú-Cachoeirinha/Salgueiro, compreende dois conjuntos de 'sheets' graníticos co-axiais com estruturas em forma de cone, intercalados com bandas de gnaisses e migmatitos encaixantes de dimensões semelhantes, mergulhando para o interior dos cones com médio a baixo ângulo (Fig. 1). As foliações desenvolvidas em estágio magmático e em estado sólido acompanham a foliação regional. O limite externo do corpo delinea uma estrutura 'en cornue'. A foliação das rochas encaixantes é associada a duas fases de deformação regional que provavelmente gerou um padrão regional de domos e bacias produzindo zonas de fraquezas nas quais foram intrudidos estes magmas graníticos. Alternativamente, o magma granítico pode ter intrudido como 'sheets' durante a primeira fase de deformação, estágio controlado por movimentos transtensional relacionado a zonas de cisalhamento sinistrais regionais com direção NE. Estes 'sheets' teriam sido posteriormente dobrados durante a segunda fase de deformação. Apresentam valores de susceptibilidade magnética entre 0,05 a 0,4 x 10⁻³ SI.

O plútão é composto de granodioritos a monzogranitos com textura média a grossa, constituído de quartzo, microclina pertítica, plagioclásio, além de biotita, hornblenda, epidoto magmático, titanita, zircão, allanita e minerais de óxido de ferro como minerais acessórios.

São rochas cálcio-alcalinas de alto potássio, peraluminosas, caracterizadas pelas altas razões LILE/HFSE. O padrão de ETR normalizado em relação ao condrito, enriquecido em ETRL, sugere o de anfibólio

e zircão. Discreta anomalia de Eu é resultante de fugacidade de oxigênio, relativamente alta, durante a cristalização.

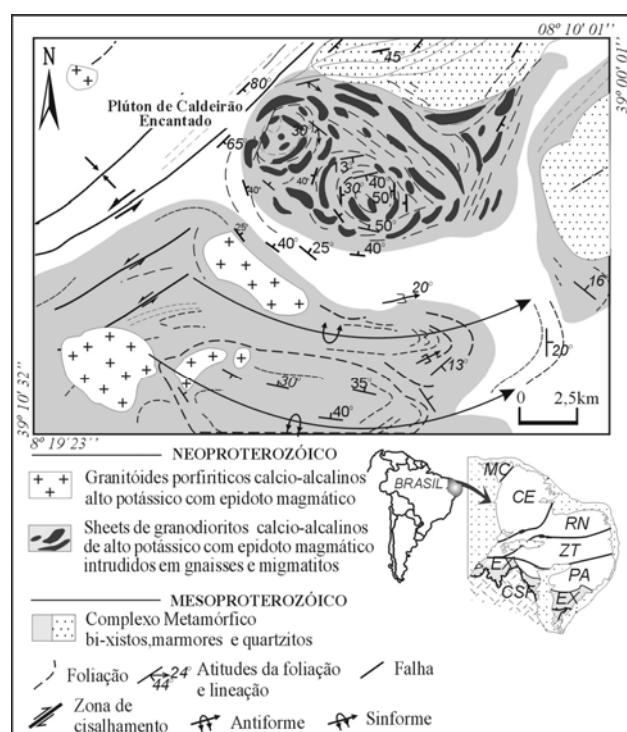


Figura 1. Mapa geológico do plútão de Caldeirão Encantado

QUÍMICA MINERAL

Os anfibólios de Caldeirão Encantado são cálcicos, variam de ferro-edenita a ferro parasita (fig. 2) com teores de Si e Fe em torno de 6,4 e 2,4 (afu) respectivamente e Al variando de 1,92 a 2,23 (afu). As razões Fe/(Fe + Mg) variando de 0,45 a 0,64 sugere cristalização dessa fase sob fugacidade de oxigênio moderadamente alta. O conteúdo de Si varia de 6,3 a 6,5 (afu).

As análises de biotita indicam uma composição entre flogopita e annita. A razão molar Fe/(Fe+Mg) é relativamente alta (0,46-0,6) com valores intermediários de Al. Mostram-se levemente enriquecidas em Mg concentração (8,78-12,2 %) e razões FeO/MgO entre 1,5 e 2,2. Biotitas de granitóides cálcio-alcalinos tem teores



de Mg relativamente baixos com uma razão média em torno de 1,76, consistente com valores descritos por Abdel-Rahman (1994). No diagrama MgO versus Al_2O_3 (Fig.3), a composição das biotitas plotam no campo

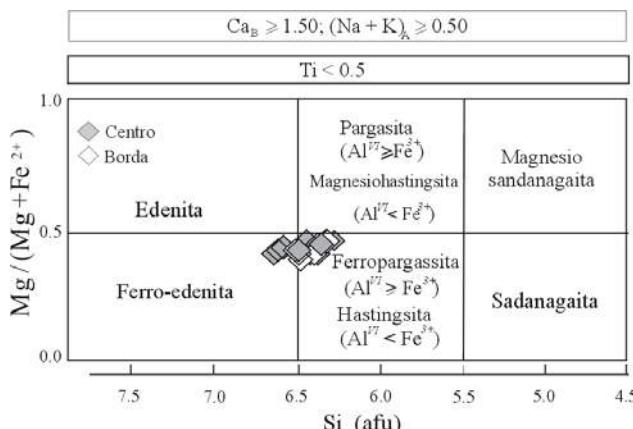


Figura 2. Composição dos anfibólios dos sheets de Caldeirão Encantado de acordo com a classificação de Leake et al (1997)

conteúdos de Al. As rochas estudadas mostram uma suave correlação negativa entre Al^T e Mg (Fig.4). Nachit *et al.* (1984) propuseram este diagrama para distinção de séries magmáticas envolvendo processos de fracionamento. Os trends desenvolvidos por essas rochas sugerem que elas sofreram processos de cristalização fracionada. O índice de saturação de alumina das biotitas (ASI, $\text{Al}^T/\text{Ca}+\text{Na}+\text{K}$) é baixo (1,0 – 1,5) o que segundo Zen (1988) reflete baixa atividade de alumina nas cristalizações de magmas.

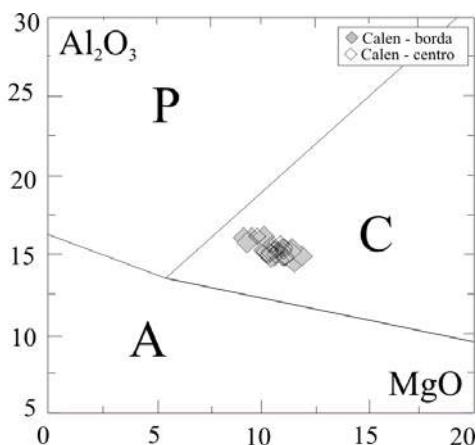


Figura 3. Diagramas Al_2O_3 vs MgO (Abel Rahman, 1994) para granodiorito de Caldeirão Encantado. A-suites alcalinas anorogênicas; C-suites cálcio-alcalinas orogênicas; P-suites peraluminosas.

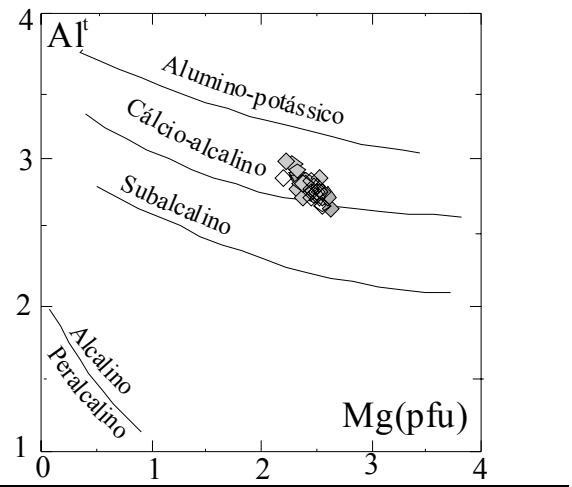


Figura 4. Diagramas Al^1 vs Mg (Nachit *et al.*, 1984) para biotitas do granodiorito de Caldeirão Encantado.

O epidoto é a fase acessória mais abundante (2-4% do volume modal), ocorrendo em quatro relações texturais distintas: (a) cristais subédricos a euédricos com ou sem núcleo de allanita inclusos ou parcialmente circundados por biotita mostrando bordos de reabsorção no contato com os minerais felsicos (fig.5a); (b) cristais subédricos com ou sem núcleo, inclusos em feldspatos, as vezes embaiados ou vermiculares; (c) cristais subédricos parcialmente corroídos entre os grãos de feldspato; (d) cristais subédricos a euédricos com ou sem núcleo de allanita inclusos ou parcialmente circundados por biotita (fig.5b). A razão atômica $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}+\text{Al}$ (conteúdo de pistacita) varia em torno de Ps_{22-27} , com predominância dos valores entre 25-26% de pistacita. O que sugere cristalização sob condições de fugacidade de oxigênio próximo a curva tampão $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_2$ (hematita-magnetita) de Liou (1973).

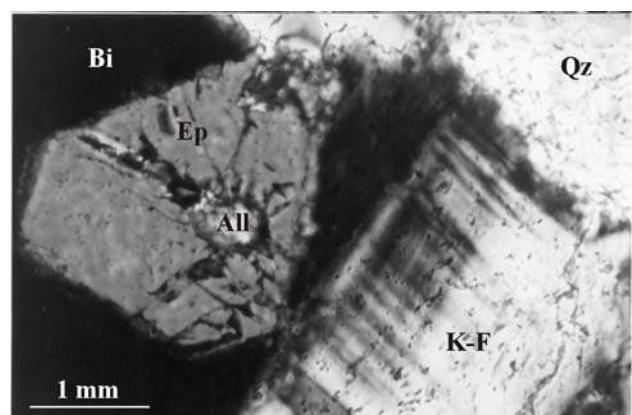


Figura 5a. Cristal euédrico de epidoto circundado por biotita. All-allanita, Ep-epidoto, K-F-feldspato potássico, Quartzo, Bi-biotita.

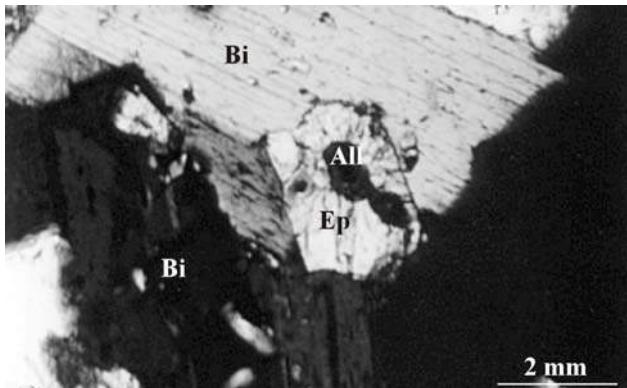


Figura 5b. Cristal subeuédrico de epidoto com núcleo de allanita circundado por biotita. All-allanita, Ep-epidoto, K-F-feldspato potássico, Quartz, Bi-biotita.

O plagioclásio da matriz e dos fenocristais apresentam composições muito similares (fig.6), entre An_{18-30} (oligoclásio - andesina). Eles mostram zonação com o núcleo levemente enriquecido em Na. As análises de feldspato potássico indicam a proporção do componente albita no intervalo de 3-9%, e uma composição no intervalo de $Or_{90-Or_{96}}$, seus teores de BaO variam de 0,07 a 1,3%.

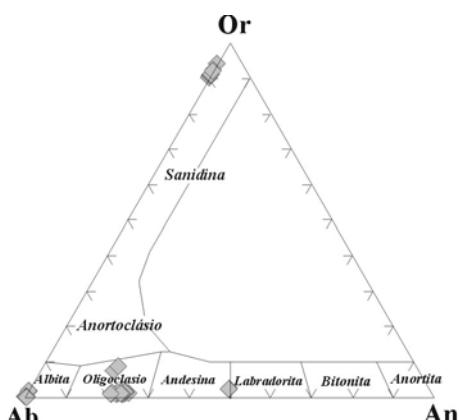


Figura 6. Diagrama albita-ortoclásio-anortita mostrando a variação composicional dos feldspatos da área estudada

O geobarômetro do Al em hornblenda indica pressões para sua solidificação entre 6 e 7 kbar. Pelo geotermômetro hornblenda-plagioclásio foram estimadas temperaturas entre 620 a 740°C e o geotermômetro baseado na saturação do Zr, indica temperaturas do *liquidus* no intervalo 785°-860°C.

A aplicação da equação de Wones (1989) forneceu valores de fO_2 entre 10^{-17} e 10^{-14} atm para o plútão Caldeirão Encantado indicando uma fugacidade moderadamente alta confirmada pela presença de magnetita, e corroborada pela química das fases minerais (epidoto, hornblenda e biotita), que sugere cristalização sob condições de fugacidade de oxigênio próxima a tampão curva $Fe_2O_3-Fe_3O_2$ (hematita-magnetita) de Liou (1973).

CONCLUSÕES

A presença de epidoto magmático em várias relações texturais, indicando um extenso intervalo de cristalização para esta fase, os cálculos de pressão e dissolução dos grãos de epidoto utilizando vários parâmetros podem em alguns casos ser utilizados como indicadores de mecanismo de ascensão de magma. A sobrevivência de epidoto durante a ascensão do magma é uma forte indicação de que o magma migrou relativamente rápido, evitando a dissolução deste mineral.

Apesar dos baixos valores de susceptibilidade magnética (0,05 e $0,4 \times 10^{-3}$ SI), os valores de pistacita no epidoto e as razões Fe/Mg na biotita, associadas à discretas anomalias de Eu indicam um ambiente com fugacidade de oxigênio relativamente alta, sugere uma correlação aos granitos do tipo I de Chappell & White (1974). Estando o Fe^{3+} principalmente na estrutura do epidoto magmático a susceptibilidade magnética tende a ser mais baixa, e isto conduz erroneamente a colocá-lo como ilmenita granitos de Ishihara (1977). É comum em granitos com epidoto primário este tipo de comportamento (Sial et al. 1999).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott Jr, R.N. (1985). Muscovite-bearing granites in the AFM liquidus projection. *Canadian Mineralogist* **23**, 553-561.
- Abbott Jr, R.N and Clarker, D.B. (1979). Hipotetical liquidus relationships in the subsystem $Al_2O_3-FeO-MgO$ projected from quartz, alkali feldspar and plagioclase for a $(H_2O) \leq 1$. *Canadian Miralogist* **17**, 549-560.
- Abdel-Rahman, A.F.M. (1994). Nature of biotites from alkaline, calc-alkalic, and peraluminous magmas. *Jour. Petrol.* **35**:2. 525-541.
- Chappell, B.W. and White, A.J.R. 1974 Two contrasting granite types Pacific. *Geology*, **8**: 173-174.
- Ishihara, S. 1977. The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. *Mining Geology*, **27**: 293-305.
- Nachit, H., Razafimahena, N., Stussi, J. M. and Caron, J. P. (1985) Composition chimique des biotites et typologie magmatique des granitoides. *C. R. Acad. Sc Paris*, t.301, série II. **11**:813-818.
- Sial, A. N., Toselli, A. J.; Saavedra, J.; Ferreira, V.P. 1999. Emplacement, petrological and magnetic susceptibility characteristics of diverse magmatic epidote-bearing granitoid rock in Brazil, Argentina and Chile. *Lithos* **46**: 367-392.
- Wones, D. R., 1989. Mafic silicates as indicators of intensive variables in granitic magmas. *Mining Geology*, **31**(4): 212-212.
- Zen, E. (1988). Tectonic significance of high pressure plutonic rocks in the western Cordillera of North America. In: Ernst, W. G. (Ed.), *Metamorphism and crustal evolution of the Western United states*, Rube. Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey. 7



GRANITOS PERALUMINOSOS CONTRASTANTES NO EXTREMO LESTE DO TERRENO ALTO PAJÉU TERRANE, NE DO BRASIL

**Ferreira, V.P.¹, Sial, A.N.¹, Pimentel, M.M.², Brasilino, R.G.¹, Silva, P.R.P.B¹,
Santos, I. T. C.A.¹, Brito Neves, B.B³.**

1- NEG-LABISE, Dept. de Geologia, C.P. 7852 Recife, PE, 50670-000 Brasil; valderez@ufpe.br

2- Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 90.000 Brasília, DF, Brasil;

3 Instituto de Geociências, USP, rua do Lago 562, 05422-970 São Paulo, SP, Brasil

palavras-chave: granito tipo I, granito tipo S, terreno Alto Pajeú, granito peraluminoso, granito leucocrático

INTRODUÇÃO

A porção leste do terreno Alto Pajeú (TAP), província Borborema, NE do Brasil, é separada do terreno Seridó, a norte, pela zona de cisalhamento Patos, limitando-se a sul com o terreno Alto Moxotó. O TAP é caracterizado pela presença de quatro tipos diferentes de granitóides e sienitóides, posicionados em três intervalos distintos de tempo (Ferreira et al., 2004): (a) granitóides cálcio-alcalinos de alto K e shoshoníticos, posicionados a 650-620 Ma, (b) granitóides cálcio-alcalinos de alto K e sienitóides ultrapotássicos, intrusivos a 580-570 Ma, e (c) sienitóides e granitóides peralcalinos, a cerca de 520 Ma. Um mapeamento geológico recente na região de Guarabira, Paraíba (Brito Neves, 2004), no extremo leste do TAP, revelou dois outros tipos de granitóides: calcio-alcalino de baixo K peraluminoso leucocrático e cálcio-alcalino metaluminoso mesocrático.

Neste trabalho serão descritos esses dois novos tipos de granitos (plutons de Mamanguape e Curral de Cima, respectivamente), que ocorrem há poucos km de distância um do outro, na folha Guarabira, PB.

PETROGRAFIA

O pluton Mamanguape consiste de sienogranito leucocrático equigranular a ligeiramente inequigranular, neste caso com fenocristais de microclina, granulação média a fina. Foliação incipiente é encontrada em algumas amostras, dada por palhetas de mica orientadas. Microclina (fenocristais com geminação cruzada e simples), quartzo e plagioclásio, nessa ordem e abundância, e muscovita, biotita com inclusões de zircão, e granada são as principais fases minerais presentes. Algumas amostras parecem apresentar muscovita em duas fases de geração; granada está presente em quase todas as amostras estudadas, sendo localmente encontrada formando agregados irregulares de alguns cm de comprimento. Essa associação mineral é sugestiva de que este é um granito peraluminoso leucocrático. Enclaves de rochas graníticas de granulação fina são localmente observados, normalmente < 10 cm de comprimento.

O pluton Curral de Cima é um corpo pequeno alongado na direção NE-SW composto de tonalito equigranular intrusivo próximo ao limite norte do TAP, estando fortemente afetado pelo cisalhamento associado com a zona de cisalhamento Patos. Duas fácies principais são reconhecidas: hornblenda biotita quartzo-diorito a

tonalito e biotita hornblenda tonalito. Localmente agregados ricos em anfibólio orientados de acordo com uma foliação magmática estão presentes. Duas foliações principais são observadas: uma delas tem direção E-W e outra é NE-SW. Quartzo com extinção ondulante, plagioclásio zonado e geminado, biotita, hornblenda, titanita algumas vezes com minerais opacos associados, zircão, epidoto (magmático e secundário, associado a plagioclásio) e rara turmalina, são as fases encontradas. Algumas amostras apresentam clorita, mica branca e calcita secundárias. As fases primárias indicam que este tonalito é tipicamente uma intrusão do tipo I.

GEOQUÍMICA

O sienogranito Mamanguape apresenta muito altos valores de SiO_2 (> 70 wt%), e relativamente baixos valores de MgO (0,18 - 3 ppm), CaO (0,30-0,94 %), TiO_2 (0,0-0,24%), e $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$ (0,90-2,2%), Ba (80-400 ppm, com um valor 700 ppm), Sr (2-140 ppm), Ni (até 26 ppm), Cr (30-190 ppm) e Zr (5-140 ppm), e altas concentrações de K_2O (4,20-6,90%), Rb (250-400 ppm) e Y (40-78 ppm) comparados com as concentrações no pluton Curral de Cima (Figs. 1 e 2), o que é compatível com seu mais alto grau de diferenciação. Os dois plutons mostram tendências de diferenciação bem distintas em diagramas de correlação SiO_2 vs. óxidos, ambos indicando cristalização fracionada como principal processo de diferenciação. O tonalito Curral de Cima apresenta tendência de correlação que sugere envolvimento de uma fase com baixo alumínio, e alto magnésio, cálcio e ferro (piroxênio e/ou anfibólio) durante o fracionamento, o que aliado a razões Rb/Sr baixas (<1) sugere o envolvimento de material mantélico na origem dessas rochas.

As razões Rb/Sr são altas (até 18) para o sienogranito Mamanguape o que é composições no sistema residual de uma fusão crustal.

As concentrações de Y , Nb e Rb para o sienogranito Mamanguape são compatíveis com aquelas de granitóides sin-colisionais, em diagrama discriminante de ambiente tectônico $\log(\text{Y} + \text{Nb})$ vs. $\log \text{Rb}$ (Fig. 3), enquanto que o tonalito Curral de Cima apresenta concentrações desses elementos típicas de granitóides de arco vulcânico.

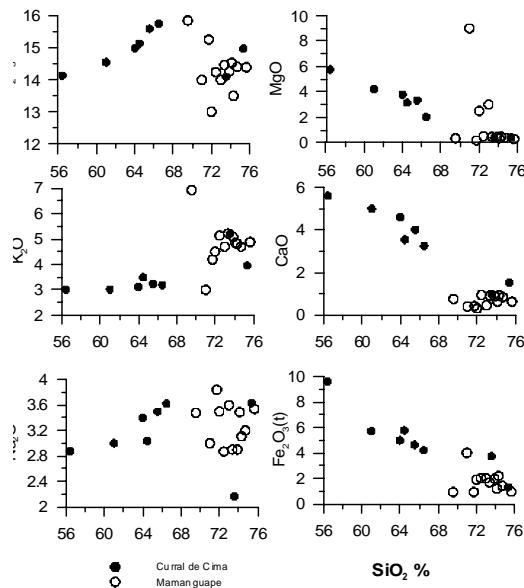


Figura 1: diagrama de variação SiO_2 vs. óxidos para os plutons Curral de Cima e Mamanguape, Paraíba.

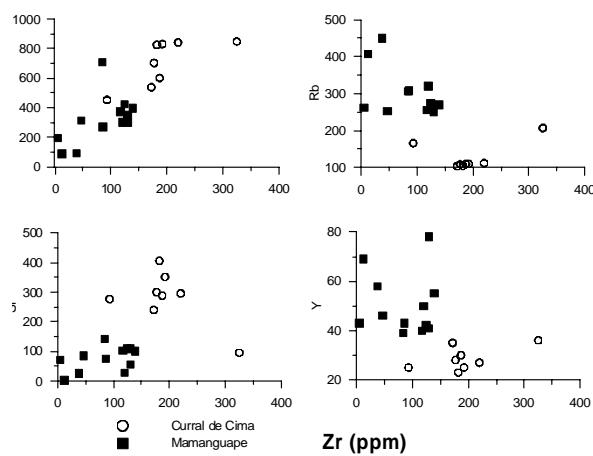


Figura 2: diagrama de variação Zr vs. elementos menores (ppm) para os plutons Curral de Cima e Mamanguape, Paraíba.

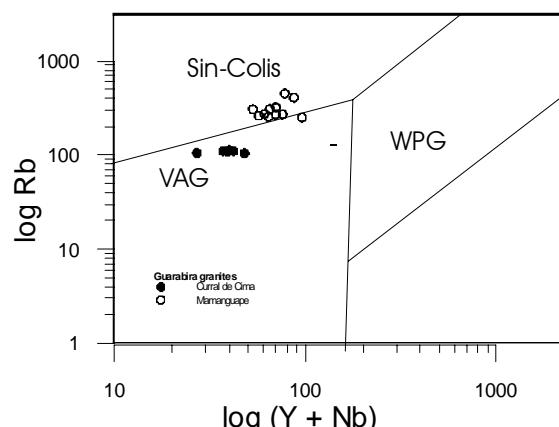


Figura 3: diagrama discriminante $\log (\text{Y} + \text{Nb})$ vs. $\log \text{Rb}$ para os plutons Curral de Cima e Mamanguape, Paraíba.

DADOS ISOTÓPICOS E DISCUSSÃO

O sienogranito Mamanguape apresenta valores $\varepsilon_{\text{Nd}_{0.6\text{Ga}}}$ muito negativos e variáveis (-14,8 to -20), o que associado com baixas razões Rb/Sr, indica magmas derivados de fusão crustal. Idades modelo de Nd são Arqueanas a Paleoproterozóicas (3,1 a 2,41 Ga), um dos intervalos de variação dos mais antigos já encontrados na província Borborema.

Granada, muscovita e biotita, como encontrado neste sienogranito, são fases típicas de leucogranitos peraluminosos de cinturões metamórficos orogenéticos de médio a alto grau, originados da fusão por desidratação de metapelitos félscicos, isto é, fusões crustais puras (Patino Douce, 1999). No entanto, as composições químicas mostram tendências coerentes nos diagramas componentes álcias vs. ferromagnesianos e componentes alumina vs. ferromagnesianos, caindo em parte dentro do campo de composições de fusões por desidratação de grauvacas e pelitos máficos, com alguma superposição com o campo de composições de fusões por desidratação de pelitos félscicos, o que pode ser em parte devidos a interação com magma máfico (Fig. 4). São composições que se aproximam daquelas de granitos peraluminosos do tipo S, que são caracterizadas pela presença de minerais aluminosos máficos de baixa P e alta T, como cordierita.

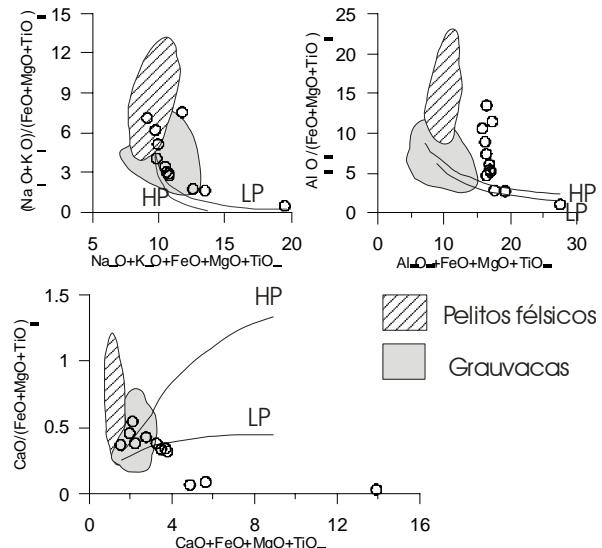


Figura 4: Composições do sienogranito Mamanguape comparadas com as composições de fusões por desidratação produzidas experimentos de metassedimentos (Patino Douce, 1999). LP e HP são as curvas de reações magma que modela composições de fusões que seariam produzidas pela hibridização de olivina toleito com metapelito, a baixa P (LP; $P \leq 5$ kbar) e a alta P (HP; $P=12-15$ kbar).

O tonalito Curral de Cima apresenta razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,710$, e valores $\varepsilon_{\text{Nd}_{0.6\text{Ga}}}$ positivos (+2,0) a ligeiramente negativos (-2,72), com idades modelo T_{DM} variando de 1,31 a 0,99 Ga. Em contraste com as idades modelo do sienogranito Mamanguape, estas idades estão entre as mais jovens já encontradas na província Borborema.



Fusão parcial de composições anfibolíticas pode levar à formação de magmas cálcio-alcalinos que por diferenciação, podem ter como produto final quartzo dioritos a tonalitos de composição semelhante à do plutônio Curral de Cima. A presença de agregados ricos em anfibolito, juntamente com os dados isotópicos são compatíveis com a hipótese de um magma juvenil derivado de protólito de composição anfibolítica, como fonte do tonalito Curral de Cima, que sofreu contaminação crustal em pequena escala.

Trabalhos de campo e laboratório, ainda em andamento, ajudarão a definir a gênese e evolução desses dois magmas contrastantes em termos de rocha fonte (igneia meso-neoproterozóica vs. sedimentar arqueana), e posicionados em ambientes tectônicos distintos, e localizados a poucos km de distância um do outro.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado por um projeto CNPq concedido a VPF. Agradecemos a Vilma Sobral pela troca iônica Rb-Sr e a Simone Gioia pelas análises isotópicas Rb-Sr, bem como pela troca iônica e análises isotópicas Sm-Nd.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brito Neves, B.B., 2004. Geologia da Folha Guarabira-PB, escala 1/200000. XLII Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, (Meio Digital – CD-ROM)
- Ferreira, V.P., Sial, A.N., Pimentel, M.M., Moura, C.A.V. 2004. Intermediate to acid magmatism and crustal evolution in the Transversal Zone, Northeastern Brazil. In Geologia do Continente Sul – Americano: evolução da obra de Fernando Flávio de Almeida. 190-201.
- Patiño Douce, A.E. 1999. What do experiments tell us about the relative contributions of crust and mantle to the origin of granitic magmas? In Castro, A., Fernández C and Vigneresse, J.L.(eds) Understanding Granites: Integrating New and Classical Techniques. Geol. Soc., London, Special Publications, 168:55-75.



PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DO PLUTON LOURENÇO, TERRENO ALTO PAJEÚ, NORDESTE DO BRASIL

A. L. C. da Cunha, A.N. Sial, V. P. Ferreira

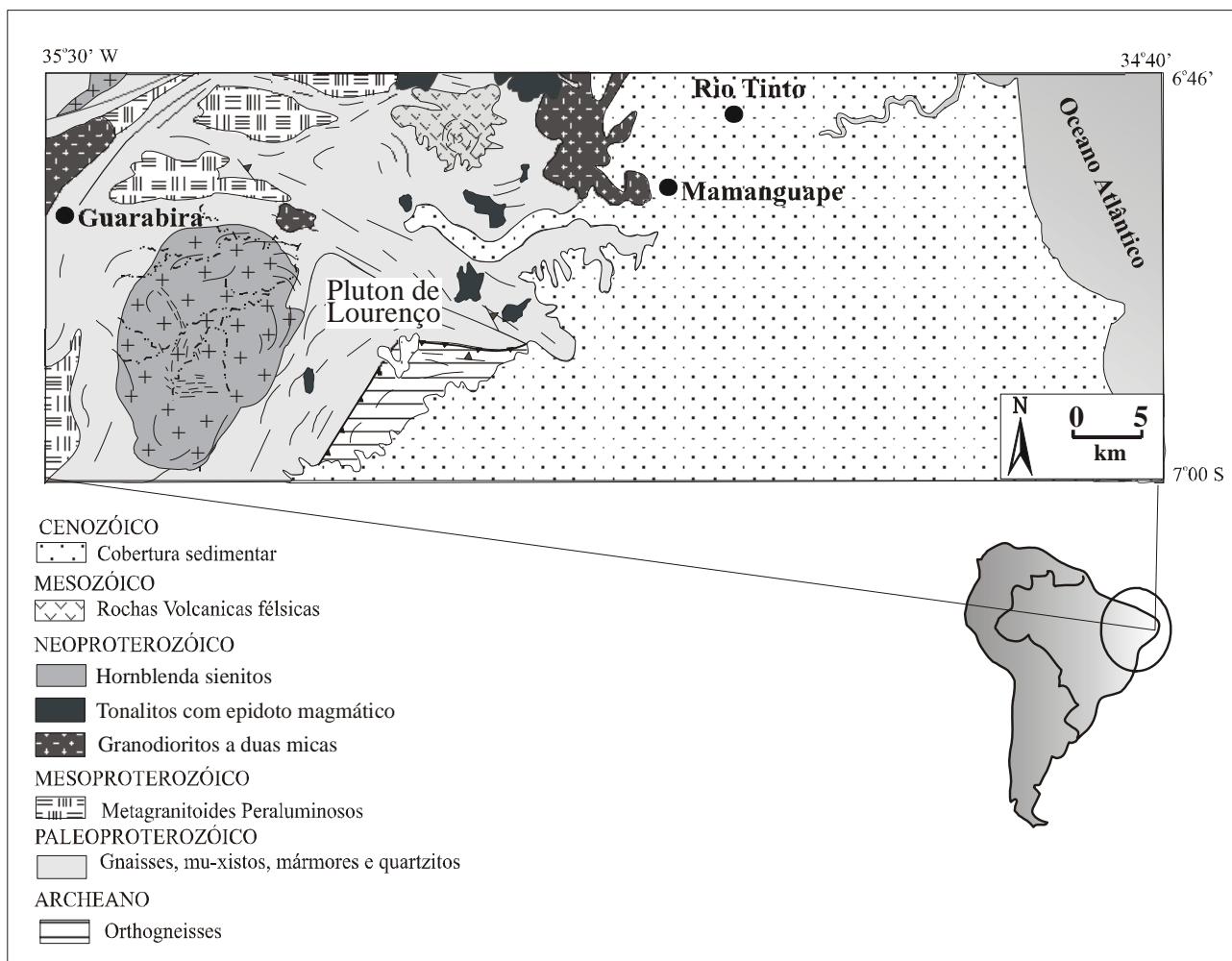
NEG-LABISE, Depto de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, C.P. 7852, Recife, PE, 50.732-970

palavras-chave: sienito peraluminoso, arco magnético, granito tipo I

INTRODUÇÃO

O pluton de Lourenço está situado no limite norte da porção oeste do Terreno tectonoestratigráfico Alto Pajeú, na Província Borborema, nordeste do Brasil, próximo a Zona de cisalhamento Patos, a cerca de 6 km a sudeste de Guarabira, Paraíba. Possui uma forma alongada com o eixo maior na direção N-S, ocupando uma área de

aproximadamente 65km² (fig. 1). Está encaixado em muscovita xistos e gnaisses Mesoproterozóicos que compõem o embasamento da região estudada. Faz contato ainda com rochas de composição cálcio-silicática, na porção ESE do corpo, e com leucogranitos, cujo relacionamento com a rocha principal do pluton não está claro



PETROGRAFIA E FEIÇÕES DE CAMPO

O pluton Lourenço é constituído principalmente por sienitos a sienogranitos grossos, inequigranulares, caracterizados pela presença de megacristais de feldspatos potássicos de até 4 cm de comprimento, distribuídos de forma isotrópica em uma matriz de granulação mais fina. Localmente o pluton apresenta

uma foliação magnética bem desenvolvida, dada pelo alinhamento de feldspatos e anfibólios. A composição mineralógica principal inclui feldspato potássico, quartzo, hornblenda e biotita, plagioclásio em menor quantidade, além titanita, apatita, zircão, minerais de óxido de ferro e allanita como fases acessórias. Enclaves microgranulares mesocráticos de composição quartzo



diorítica, de forma arredondada a ovalada, são observados alinhados de acordo com a foliação magmática, em uma típica feição de comingling. Enclaves mais diferenciados ($\text{SiO}_2 > 70\%$) são também observados.

O feldspato potássico é observado em dois tipos texturais: a) como megacristais subédricos com inclusões de anfibólito, biotita e quartzo, algumas vezes com mirmequitas nos bordos, raramente apresentando zonação, e b) como cristais subédricos a anédricos com alterações no núcleo, na matriz. Anfibólito ocorre como megacristais menores que os cristais de KF, subédricos a anédricos muitas vezes geminados, com inclusões de titanita e apatita. Algumas vezes formam agregados associados a biotitas. O quartzo ocorre essencialmente como cristais anédricos, mostrando extinção ondulante.

GEOQUÍMICA

O sienito Lourenço é caracterizado quimicamente por teores de SiO_2 entre 61 – 65 %, teores de álcalis relativamente altos em relação aos de cálcio ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ varia de 6,7 a 8,7%; CaO varia de 3,74 a 4,69%), e moderado MgO (2,77 - 3,79 %). As rochas apresentam valores altos de Ba (1458 – 2927 ppm), Sr (944 – 1213 ppm) e Zr (266 – 315 ppm) como outros hornblenda sienitos da Província Borborema (Ferreira et al, 2004). Apresentam baixos valores de Rb (63 – 88 ppm), e valores intermediários de Nb (13 – 20 ppm), Ni (14 – 32 ppm), Y (18 – 21 ppm).

Os diagramas de variação tipo Harker para os sienitos mostram correlações negativas entre TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , P_2O_5 vs. SiO_2 . Ba , Sr e Sr comportam-se de modo geral de forma compatível durante a diferenciação, enquanto que Rb mostra comportamento oposto. As razões Rb/Sr são baixas, variando de 0,5 a 0,11, fato que, associado ao comportamento compatível de Sr e incompatível do Rb , sugere que essa razão não foi fortemente influenciada por processos de fracionamento mineral, e possivelmente reflete um importante componente mantélico.

Os leucogranitos plotam fora das tendências principais apresentadas pelos sienitos na maioria dos diagramas de variação. Os enclaves mesocráticos são caracterizados quimicamente por teores muito variáveis da maioria dos elementos, com SiO_2 variando entre 51 – 72 %, os teores de álcalis ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) variando de 3,03 a 10,91%, CaO de 1,74 a 7,49 %, MgO de 0,43 a 4,78 %, e FeO_3 variando de 2,5 a 9,93%.

Os sienitos são cálcio-alcalinos de alto K (fig. 2), peraluminosos (fig. 3) o que reflete a percentagem modal alta de KF associado a fracionamento de anfibólito. Os leucogranitos e enclaves também são peraluminosos, mas caem fora da tendência seguida pelos sienitos.

O sienito Lourenço apresenta susceptibilidade magnética baixa, variando de $0,2 \times 10^{-3}$ SI a $0,75 \times 10^{-3}$ SI, sugerindo uma fO_2 baixa durante a cristalização.

No diagrama R1-R2 (fig. 4) os sienitos plotam no campo de granitóides pós-colisionais, ao longo da tendência de variação de magmas subalcalinos.

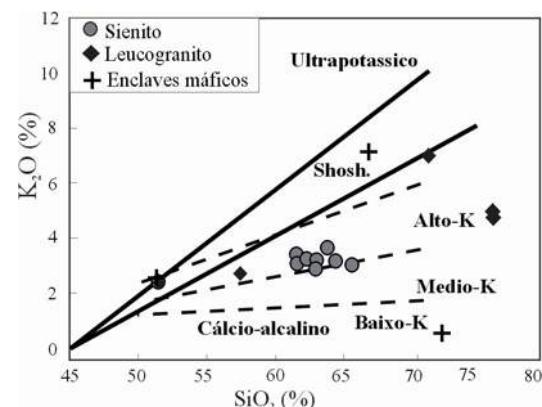


Figura 2. Diagrama K_2O versus SiO_2 de Peccerillo e Taylor (1976), para as rochas do Pluton de Lourenço.

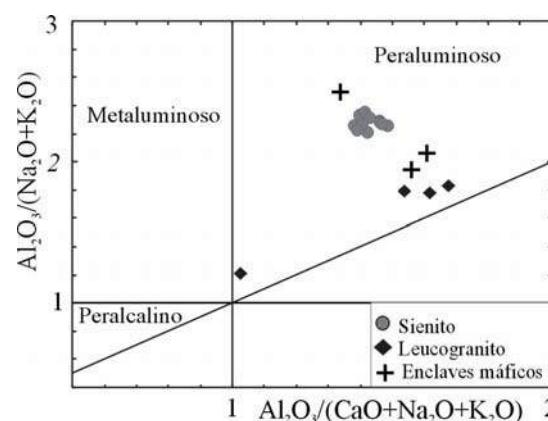


Figura 3. Índice de Shand ,no diagrama de Maniar e Piccoli (1989) para as rochas do Pluton de Lourenço

O pluton de Lourenço possui uma assinatura típica de granito de arco magmático com εNd (0.6 Ga) ≈ -13 e idade modelo t_{DM} média de 1,9 Ga, o que segundo Ferreira et al. (2004) sugere um longo tempo de residência crustal, e que deve estar refletindo uma mistura de material Mesoproterozóico e juvenil Neoproterozóico. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial são em torno de 0,7095 sugere mistura de material mantélico e crustal.

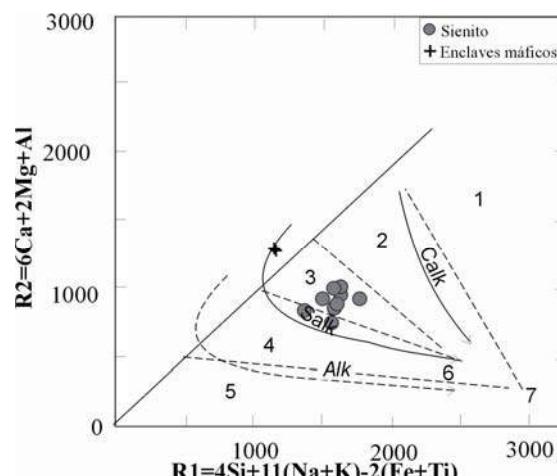


Figura 4. Diagrama R1-R2, segundo La Roche et al. (1980) para as rochas do Pluton de Lourenço

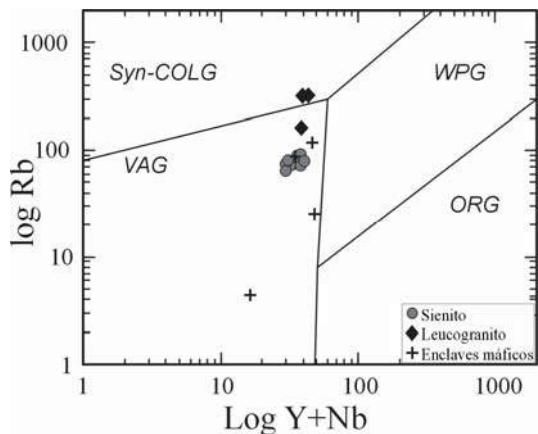


Figura 5. Diagrama discriminante de ambiente tectônico de Pearce et al. (1984) para as rochas do Plutônio de Lourenço

CONCLUSÕES

O plutônio Lourenço é um sienito grosso peraluminoso, formado possivelmente por diferenciação de fusão parcial na base da crosta com um importante componente mantélico. A intrusão do magma deu-se possivelmente em ambiente tectônico de arco

magmático, a exemplo de plutões cálcio-alkalinos que ocorrem nas proximidades (tonalito Curral de Cima; Ferreira et al., 2005, este volume).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ferreira, V. P., Sial, A.N., Brito Neves, B.B., Cunha, A. L. C. and Tomé, M. ET. R.. 2004. Chemically contrasting Neoproterozoic granitoids in eastern Alto Pajeú terrane, NE Brazil. 32 Internat. Geol Cong. Abstract.
- La Roche, H. 1978. La chimie des roches présentée et interprétée d'après la structure de leur facies mineral dans l'espace des variables chimiques: fonctions spécifiques et diagrammes qui en déduisent. Application aux roches ignes. *Chem. Geol.*, **21**:63-87.
- Maniar, P.D and Picolli, P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **101**(5): 635-643.
- Pearce, J. A.; Harris, N. B. W. and Tindle, A. G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks *Journ. Petrol.*, **25**:956-983.
- Peccerillo, A. and Taylor, S. R., 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamanu area, northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **58**: 63-81



SEDIMENTAÇÃO LACUSTRE E PALEOAMBIENTE NA REGIÃO DE ACARABIXI, MÉDIO RIO NEGRO, AMAZONAS

Renata Lima da Costa¹; Bruno Jean Turcq^{2,3}; Renato Campello Cordeiro²; Arnaldo Carneiro Filho⁴; Marcelo Bernardes²

1. Mestranda em Geoquímica Ambiental, UFF, renalalc@gmail.com;
2. Pós-Graduação em Geoquímica, Instituto de Química, UFF;
3. Institut de Recherche pour Développement (IRD), France ;
4. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), Manaus.

Palavras-chave: Rio Negro, Matéria Orgânica, Isótopos.

INTRODUÇÃO

Ambientes lacustres acumulam grandes quantidades de matéria orgânica. A composição da matéria orgânica possui uma variedade de indicadores (composição elementar, isotópica e molecular) que podem ser utilizados na reconstrução de paleoambientes de lagos e áreas adjacentes, funcionando como um “fóssil geoquímico” Meyers (2003). Por exemplo, o conteúdo de carbono presente em sedimentos lacustres permite inferir sobre o “suprimento” de água do lago, já que a variação desse conteúdo pode corresponder a variações no nível do lago Turc *et al.* (2002). Na maioria dos casos, o estudo da composição bruta da matéria orgânica sedimentar nos dá apenas informações de natureza geral que são difícil de serem interpretadas. Assim, a razão C/N pode ser utilizada para distinguir as duas principais fontes: algas e fitoplâncton, que não possuem estrutura celulósica, caracterizando uma razão entre 4 e 10; e plantas terrestres, que tem estrutura celulósica, e por isso apresentam uma razão maior ou igual a 20 (Meyers e Ishiwatari, 1993; Meyers, 1994).

A composição isotópica também é importante na avaliação das fontes de matéria orgânica. Tanto os isótopos de carbono quanto os de nitrogênio presentes na matéria orgânica auxiliam na reconstrução das taxas de produtividade, assim como na avaliação da disponibilidade de nutrientes, apesar de os isótopos de nitrogênio não serem tão utilizados quanto os de carbono nas reconstruções paleoambientais (Meyers, 2003). A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ expressa em termos de $\delta^{13}\text{C}$ possibilita a diferenciação do material vegetal terrestre de diferentes origens. Plantas C₄ - características de savanas tem $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -8 e -13‰, enquanto plantas C₃ - características de florestas tem valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -23 e -36‰ (Meyers e Ishiwatari, 1993). Outros estudos (Meyers, 1994) tem mostrado que a razão C/N e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ preservam a assinatura da matéria orgânica sedimentar inicial, independentemente do material em questão. Análises comparativas de razão C/N e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ na matéria orgânica total deve conduzir a discriminação da matéria orgânica proveniente das algas de água doce e das plantas C₃ e C₄. Dessa forma, este trabalho visa avaliar a contribuição relativa de vários componentes envolvidos na sedimentação lacustre,

proporcionando a identificação das alterações de clima e vegetação na região do Médio rio Negro. O lago escolhido para o estudo, Acarabixi (S 0° 20'; W 64° 29'), AM, Brasil, sofre constante influência das águas do Rio Negro, possuindo águas de baixo pH (4,2) e rica em matéria orgânica, com vegetação marginal caracterizada por floresta inundada.

MATERIAIS E MÉTODOS

O testemunho foi coletado no lago Acarabixi (S 0° 20', W 64° 29'), localizado na margem esquerda do rio Negro, AM (Fig. 1). O processo de testemunhagem foi realizado com tubo de alumínio de aproximadamente 3m de comprimento, que foi introduzido verticalmente no lago com o auxílio de um “vibra-corer”. O testemunho foi aberto em laboratório, com o auxílio de uma serra elétrica, em duas metades. Dessa forma foi possível descrever as diferentes unidades litológicas, e realizar as sub-amostragens. O padrão de cor utilizado na caracterização das unidades litológicas teve como referência o livro “Munssel soil color chart”.

As análises desenvolvidas no testemunho ACA 02/03 compreendem dados de: densidade aparente, teor em água granulometria, mineralogia, % carbono e nitrogênio orgânicos totais, isótopos estáveis de carbono e nitrogênio. As amostras destinadas às análises mineralógicas foram maceradas e colocadas numa prensa para confecção de pastilhas de KBr. Estas foram analisadas em espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer do Departamento de Geoquímica - UFF. Para a composição elementar da matéria orgânica (C e N) as amostras foram condicionadas em cápsulas de estanho, e analisadas em analisador automático CHN. Não foi necessário uma descarbonatação prévia das amostras devido a ausência de carbonatos nas mesmas.

Os teores isotópicos (^{13}C e ^{15}N) foram obtidos em espectrômetro de massa acoplado ao analisador automático CHN. Ambas análises foram realizadas na *UC Davies Stable Isotope Facility, Department of Agronomy*, Estados Unidos. As datações radiocarbônicas foram realizadas por espectrometria de massa por aceleração no *Laboratoire de Mesures Carbone 14*, França.



Figura 1. A seta no centro do mapa indica a localização geográfica da área de estudo.

RESULTADOS

Foram identificadas sete unidades litológicas ao longo do testemunho. A descrição geral das unidades encontra-se na tabela 1. Em quase todo o testemunho há presença de macrorestos vegetais. Nas profundidades onde há

predomínio de sedimento fino em relação ao grosso, a densidade aparente tendeu a diminuir, com mínimo de 0,38 em 80cm, enquanto o teor em água tendeu a aumentar, com máximo de 63% em 78cm.

Tabela 1. Descrição geral das unidades litológicas do testemunho ACA 02/03

Fácies sedimentar	Seção (cm)	Caracterização	Padrão de cor
I	0-33	Areia grossa, com fragmentos vegetais	<i>de very dark gray à black</i>
II	33 - 43	Silte arenoso rico em matéria orgânica	<i>dark gray</i>
III	43-58	Silte	<i>dark gray</i>
IV	58-100	Silte rica em matéria orgânica	<i>de very dark gray à black</i>
V	100-120	Areia fina	<i>black</i>
VI	120-215	Areia fina a silte com níveis mais ricos em matéria orgânica	<i>de grayish brown à black</i>
VII	215-330	Areia media bem classificada.	<i>de light gray à grayish brown</i>

Os espectros de infravermelho apresentam o quartzo e a caolinita como os principais minerais presentes ao longo do testemunho. Da mesma forma que a densidade aparente e o teor em água, estes minerais apresentaram comportamento oposto: as maiores quantificações de quartzo (em torno de 90%), e menores de caolinita (próximas à zero%), se deram nas unidades litológicas I, V e VII.

Os valores de carbono orgânico variaram de 0 a 14%, apresentando uma leve correlação com o comportamento

mineralógico (teor de caolinita). Os valores da razão C/N (g/g) obtidos foram altos, tendendo a diminuir com a profundidade, variando entre 73 e 4. O ^{13}C apresentou comportamento praticamente constante, oscilando pouco em torno de -30‰. A última unidade litológica (VII) indicou uma tendência ao aumento desse valor, sendo o ponto máximo -20‰. Os valores de ^{15}N variaram de -1‰ a 13‰, e também apresentaram uma sutil tendência ao aumento com a profundidade.



Como as datações do testemunho ACA 02/03 ainda não ficaram prontas, as datações apresentadas aqui são aproximadas e foram obtidas através da correlação litológica entre dois testemunhos: um coletado muito

próximo ao testemunho estudado (ACA 02/06) e o próprio testemunho estudado (ACA 02/03). As idades aproximadas estão indicadas na tabela 2.

Tabela 2 : Datações aproximadas do testemunho ACA02/03.

Profundidade (cm)	Datação ^{14}C
40	1200 anos
100	4600 anos
240	8200 anos

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os registros sedimentares obtidos com o testemunho ACA02/03 mostram vários ciclos de sedimentação, indicando alterações na hidrodinâmica do meio ao longo do tempo. A unidade litológica basal (VII) é caracterizada por areias medias bem classificadas pobres em matéria orgânica. Esta unidade corresponderia a um período anterior a 8000 anos AP, quando um braço do Rio Negro passava pelo local. No final desse período, há cerca de 8000 anos AP, este braço de rio foi abandonado e deu inicio a uma sedimentação mais rica em matéria orgânica, caracterizando o inicio da formação do lago. Neste período, o clima do norte da América do Sul se tornou mais úmido, fazendo com que os rios carreassem maiores quantidades de águas, iniciando um novo ciclo de sedimentação, que se estendeu por todo o Holoceno (Van der Hammen e Absy, 1994). Os valores da razão C/N na base dessa unidade indicam uma maior influência de fontes de matéria orgânica algal, fitoplancônica e/ou bacteriana. Os maiores valores de ^{13}C na base desta unidade parecem corresponder a uma maior influência de plantas C₄. Porém, a partir da metade superior dessa unidade, os valores dos isótopos de carbono ficam praticamente constantes entorno de -29‰, -30‰, caracterizando uma influência da vegetação tipo C₃, que estaria já estabilizada.

Na unidade VI observa-se variabilidade da granulometria e rápidas alternâncias entre níveis mais ou menos ricos em matéria orgânica. Isso poderia ser devido a uma forte variabilidade das enchentes nesta época que se estende até cerca de 4500 anos AP.

Entre 4500 anos AP e 1000 anos AP a sedimentação é marcada por duas unidades (V e III) mais pobres em matéria orgânica que marcariam uma maior influência do rio, e duas unidades (IV e II) mais ricas em matéria orgânica que corresponderiam a um ambiente mais lacustre.

A unidade I, que se inicia em 1000 anos AP é caracterizada por areia grossa quartzosa, relativamente rica em matéria orgânica. Essas areias grossas podem vir da erosão do leito dos canais ou das terras firmes adjacentes. Essa dinâmica mais erosiva e a redução quase completa da caolinita sugerem uma mudança importante na dinâmica sedimentar do Rio Negro.

A partir da formação do lago, a matéria orgânica apresentou valores de C/N extremamente altos, o que poderia ser justificado pela grande quantidade de substâncias húmicas, transportadas pelo Rio Negro e depositada junto com o sedimento. Os valores máximos foram observados na unidade I e no topo da unidade II. A leitura de "Frottis" (lâminas preparadas com a amostra bruta e úmida) indicou como principais elementos petrográficos nestes níveis, a matéria orgânica amorfã avermelhada (moa avermelhada) e fragmentos vegetais gelificados. Estes elementos geralmente provem da pedogênese, eles seriam oriundos da erosão de solos antigos. Foi observada uma forte variabilidade do ^{15}N nas unidades I, II e VII. Nestas unidades a matéria orgânica está na forma de fragmentos vegetais. Os picos de ^{15}N representariam um tipo diferente de aporte de matéria orgânica. Nestas mesmas unidades o ^{13}C é levemente mais elevado.

Estes dados confirmam que houve importantes mudanças paleoambientais na Amazônia durante o Holoceno na região do médio Rio Negro. As variações de sedimentação observadas depois da formação do lago parecem ser consequência das mudanças na dinâmica do Rio Negro. Estas seriam resultados das mudanças climáticas que alteram a cobertura vegetal e modificam o regime hidrológico do rio.

REFERÊNCIAS

- Meyers, P. A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v.114, p.289-302.
- Meyers, P. A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, v.34, p.261-289.
- Meyers, P. A. e Ishiwatari, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter source and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v.20, n.7, p.867-900.
- Turcq, B., et al. 2002. Accumulation of organic carbon in five brazilian lakes during the Holocene. *Sedimentary Geology*, v.148, p.319-342
- Van der Hammen, T. e Absy, M.L. 1994. Amazonia during the last glacial. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.109, p.247-261.



GEOCHEMISTRY OF HOLOCENE LACUSTRINE SEDIMENTS – CENTRAL AMAZONIA

Horbe, Adriana Maria Coimbra, Horbe, Marco Antonio e Nogueira, Afonso César Rodrigues

Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, ahorbe@ufam.edu.br

Keywords: siderite, lakes, diatoms and sponge spicules, mineralogy

INTRODUCTION

The uplift of the Andes caused an adjustment of tectonic and drainage patterns from the Neogene onwards in the Amazonia resulting in the inversion of main river system from the west to the east (Hooghiemstra & Van der Hammen 1998). The NW-SE and NE-SW conjugate transcurrent faults records were responsible for landscape evolution of the Solimões-Amazonas basin and control the ancient and current sedimentation (Costa et al 2001). In this environment the Solimões-Amazonas system developed extensive floodplains with several kinds of lakes that represent the inland modern sedimentation of the region. This sediment hosted high palynological content that has been used in the Quaternary paleoenvironment and paleoclimatic reconstruction.

For this study were selected the Coari ($4^{\circ}27'42''$ and $63^{\circ}42'05''$) and Acará ($3^{\circ}40'11''$ and $62^{\circ}41'48''$) lakes in the western Brazilian Amazonia, 350 km upstream Solimões river from where core samples were collected. The lakes are connected to the Solimões river but the samples were collected 10 km inland thus are influenced by the annual rise and drop of the regional water levels, which shows a 10 m amplitude of flooding, but does not show important sediment inflow from the Solimões River. The temperature varies between 25°C and 28°C and the mean annual rainfall is about 3000 mm.

The Coari lake exhibits a straight pattern presenting cliffs of Neogene deposits usual in its edges. The lake head is characterized by a meandering pattern that enlarges downstream in funnel geometry barred in its mouth by sandy crevasse lobes supplied by Solimões river. It is almost 10 km long with 1 km of maximum width. In the Amazon region this kind of lakes are called ria or “terra firme” lake. The Acará lake has a half-moon shape limited in the NE margin by the abandoned scroll bar deposits and in the southwestern by a cliff of the Solimões Formation. They are called “várzea” lakes and their morphology and scarped-areas are interpreted as a result of meander abandonment by avulsion processes. It is 10 km in length and reaches 5 km in width. The origin and morphology of these lakes, in contrast with the Solimões channel and flooding plain, have been related to autocyclic processes and or tectonic movements (Costa et al 2001 and Latrubesse & Franzinelli, 2000), but for the Coari and Acará lakes the tectonic event is the main genetic process (Silva et al. 2003).

The sediment core was obtained with a vibra-coring device. In the Coari lake it was collected from its south portion, is 4.05 m long and the first 3.90m are lake sediment (Fig. 1). The Acará Lake core was collected from its SW portion, it is 1.80 m long, from which the

first 1.70 m represent the lake sediment. In the two lakes the base sediment cores comprise sandy-clayey light grey material suggesting an active system associated to the Neogene fluvial-coastal deposits of Solimões-Içá Formation (Coari) and to the Quaternary fluvial sediments (Acará) according to their geological environment. The two lake sediments are very homogeneous, consist of unconsolidated organic gray clayey to silty material. Diatoms and sponge spicules occur in the whole two profiles and in the Coari lake at 1.8 and 2.1 m occur small pieces of charcoals and leaves and at 3.8 and 3.95m only charcoals.

MINERALOGICAL AND CHEMICAL COMPOSITION

Kaolinite and quartz are the main minerals and muscovite, illite and smectite occur in small quantities in all samples as well as goethite. This mineralogical composition is similar to that found in the older sedimentary rocks of the region. In addition to these minerals occur sponge spicules, diatoms and siderite concretions.

In the two cores the fluvial sediments are more siliceous than the above organic gray clayey to silty lake sediments especially in Coari lake in consequences of their sandy-clayey texture. The Coari lake sediment has a little more SiO_2 (69.28% to 73.51%) in addition to TiO_2 (0.85% to 1.18%), while the Acará has more Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , K_2O , MgO , Na_2O and P_2O_5 . The content of SiO_2 in the whole Coari and Acará lake sediments of the core is associated not only to the minerals but also to the diatoms and sponge spicules that occur all over the lake sediments. The lake sediments chemical composition is very homogeneous and only K_2O and MgO show a decreasing tendency from the base to the top in the Coari lake, while MgO increases and Na_2O and P_2O_5 decrease in the Acará lake. The organic matter contents increase reaching almost 38% in the lake sediments.

The fluvial sediment of the bottom of the Coari lake has lower trace-elements contents, generally below the earth crust average, especially in Mn, V, Cu, Zn, Pb, Sr, Sc, La and Hg than the Acará lake. The lake sediments show increase in Ba, V, Cr, Cu, Zn, Pb, Sr, Zr, Li and Sc but with slightly varying contents along the whole column, only Ba, Mn, V, Co decrease to the top of the Coari lake while Ba, Mn, V, Cu, Ni, Pb, Zr, Y, Sc, Sb increase in this direction in the Acará lake. The Hg shows a completely different behavior from the other trace-elements, it has <50 ppb in the fluvial sediment and



reaches 246 ppb in the Coari lake sediment while in the Acará it has the same content in relation to the fluvial sediment (< 50 ppb) but it decreases from 19122 ppb in the base of the lake sediment to <50 ppb in the top. Almost all of these trace-elements may be associated to muscovite, illite, esmectita and goethite/siderite as show the correlation matrix among V, Co, Cu, Ni, Zn, Pb, Sr, Zr, Li and K₂O, MgO and Fe₂O₃. Correlations with Al₂O₃ are less significant and are negative with SiO₂.

Despite these variations the contents average is similar to that found in the Neogene sediment and its weathering profile and to the actual alluvial sediments of the region (Konhauser et al. 1995 and Paiva, 2002). Nevertheless the main differences between the fluvial and the lake sediment are the presence of siderite and sponge spicules and diatoms that are indicative of a particular geochemical pattern. The former is probably associated to the seasonal water table fluctuation and the mixing of oxygenated meteoric and reduced ground water that cause iron oxide reduction (Aslan & Austin, 1996) and the others to stagnated water of lake environment that promoted the accumulation of this material produced by plant and animals in their biological and metabolic activities.

This reducing environment rich in hydrated SiO₂ that can contain Mg, Na, K, Mn, Fe Al besides organic C (Wust et al, 2002) may allow the increase in K₂O and MgO as well as Ba, V, Cr, Cu, Zn, Pb, Sr, Zr, Li and Sc and suggest illite-smectite neoformation. The occurrence of siderite is indicative of poorly drained inundation environment with alkaline reducing conditions and low sedimentary rates typical of lacustrine environment.

In the multivariate statistical analysis it was found that SiO₂ with positive loading and Al₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O, Ba, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb and Sr with negative loading were the highest-loading score parameters (> 0,7) due to representing the variables with the highest number of significant correlations. Therefore, it is them that allow bettering differentiating the two lakes (Fig. 1). The Coari lake form a group that extends between the second and third quadrant with the fluvial sediment far from the main group of the lake sediments (higher negative loading factor) while the Acará Lake is restricted to the first and fourth quadrant with its fluvial sediment with lower positive loading in the factor 1 and higher negative loading in factor 2. This chemical differentiation of the two lakes may be consequence of their own geological environment.

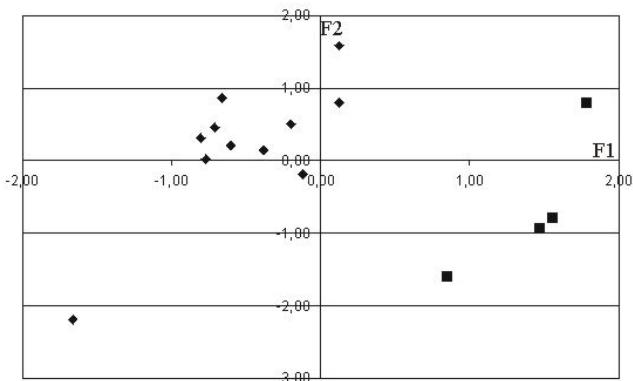


Figure 1: Factor score diagram F1 vs F2 (

REFERENCES

- Aslan, A. & Austin, W. J. 1996. Depositional and pedogenic influences on the environmental geology of Holocene Mississippi River floodplain deposits near Ferriday, Louisiana. *Engineering Geology* 45:417-432.
- Costa, J.B.S.; Bemerguy, R.L.; Hasui, Y. & Borges, M.S. 2001. Tectonics and paleogeography along the Amazon River. *J. South American Earth Science* 14:335-347.
- Hooghiemstra, H. & Hammen, T. V. der 1998. Neogene and Quaternary development of the neotropical rain forest: the forest refugia hypothesis, and literature overview. *Earth-Science Reviews* 44:147-183.
- Konhauser, K. O.; Fyfe, W. S. & Kronberg, B. I. 1995. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. *Chemical Geology* 111:155-175.
- Latrubesse, E. M. & Franzinelli, E. 2000. The Holocene alluvial plain of the middle Amazon River, Brazil. *Geomorphology* 44: 241-257.
- Paiva, M.R.P. 2002. Intemperismo e geomorfologia da Formação Iça na região de Coari-AM. *Dissertação de mestrado*, UFAM. 93p.
- Silva, C.L.; Horbe, M.A.; Horbe, A.M.C.; Morales, N.; Costa, S.S.; Jiménes-Rueda, J.R.; Motta, M.; Silva-Junior, J.B.C.; Aragão, A.A. 2003. Bacias quaternárias ao longo do rio Solimões-Amazonas. *Simp. Geol. Amaz.*, 8o., Manaus. Cd Rom.
- Wust, R.A.J.; Ward, C.R.; Bustin, R.M. & Hawke, M.I. 2002. Characterization and quantification of organic constituents of tropical peats and organic rich deposits from Tase Bera (Peninsular Malaysia); implications for coals. *Intern. J. of Coal Geology* 49:215-249.



ÁREA FONTE E CONDIÇÕES PALEOCLIMÁTICAS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES SEGUNDO OS SEDIMENTOS DE BARRA EM PONTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JURUÁ NO ESTADO DO ACRE.

Almeida, H.D.F.; Costa, M. L. e Oliveira, M.S

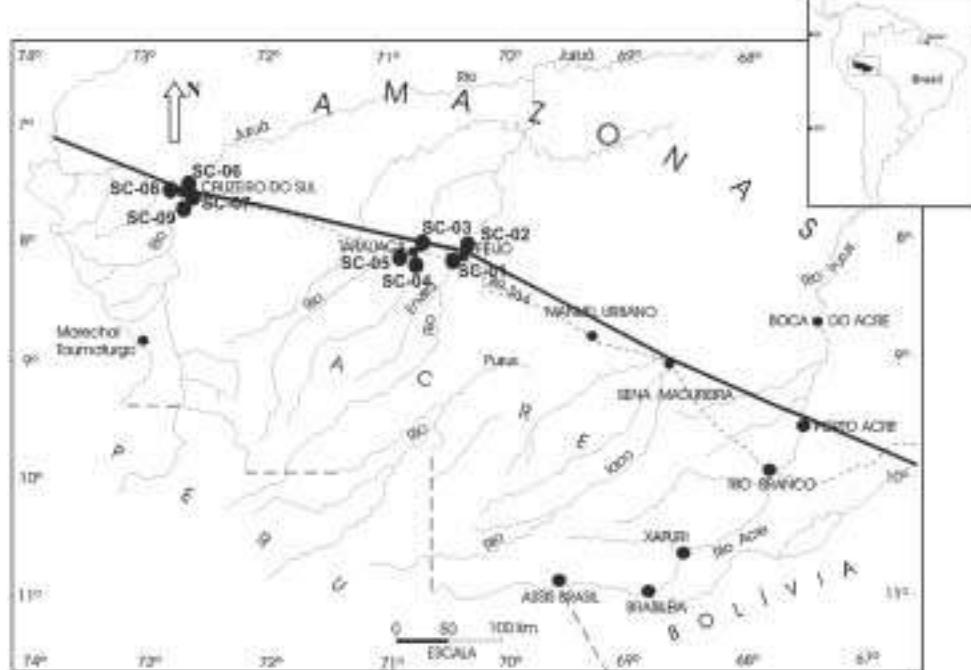
CG/UFPA, Rua Augusto Correa, 1, Guamá, 66075-110, Belém, PA. hdfa@ufpa.br; mlc@ufpa.br; marcosgeosoares@bol.com.br

Palavras-chave: Mineralogia, Composição Química, Sedimentos Recentes, Bacia Rio Juruá, Acre.

INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Juruá dentro do Estado do Acre é formada por rios como o Envira, Tarauacá e o Moa, além do próprio Juruá, que drenam a região centro-nordeste do Estado, que é formada principalmente pelos litotipos da Formação Solimões (Fig. 1). Esses rios são meandrantes a ligeiramente meandrantes ricos em sedimentos em suspensão, conferindo-lhes uma coloração barrenta, que na classificação de águas fluviais de Sioli (1984), correspondem a rios de água branca, com exceção do rio Moa, com águas claras. Durante a estiagem esses rios se despontam pelas inúmeras praias (barras em pontal) nas partes convexas dos seus meandros e ainda

em parte ao longo de seus estirões, empregadas pelos ribeirinhos para o cultivo de milho (*Zea-mays*), feijão (*Vigna unguiculata* (L) Walp) e melancia (*Citrullus vulgaris*), principalmente. Mais uma vez o Moa se faz exceção. Diante disso se desenvolveu a presente pesquisa com objetivo de identificar a origem da fertilidade destes sedimentos, em contraposição com os sedimentos similares de outras regiões da Amazônia, bem como a sua relação com a Formação Solimões. Indiretamente a provável fonte primária destes sedimentos como um todo e como eles podem contribuir para entender as mudanças climáticas ocorridas nos últimos tempos nesta região.





MATERIAIS E MÉTODOS

Durante a estiagem foram coletadas 9 amostras dos sedimentos das barras, então cultivadas representativas dos rios mencionados, cuja localização está indicada na figura 1. Essas amostras foram submetidas a análises granulométricas, separação de minerais pesados com bromofórmio e separador eletroímã Frantz. Os minerais não opacos foram montados em lamina delgada e investigados sob microscópio. Uma fração dos minerais pesados foi também analisada por DRX, que foi a técnica empregada para a caracterização mineral dos sedimentos como um todo. MEV/SED foi empregada para estudos dos grãos e dos minerais de argila em grão silte e argila. As análises químicas foram realizadas por ICP-MS no Actlabs – Activation Laboratories Ltd (Canadá), para determinação de SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 e elementos traço.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS.

Os sedimentos de barra em pontal, conhecidos na região como praias, são de granulação areia fina e silte, com grãos angulosos a sub-angulosos, sub-esféricos e

constituídos principalmente por quartzo, além de expressiva quantidade de feldspatos (albita e K-feldspatos), esmectita, illita e caulinita (figuras 2 e 3). Os minerais de argila formam grãos silte e mesmo areia e podem estar intercrescidos com outros minerais, como se fossem fragmentos de rochas alteradas. Os minerais pesados constituem cerca de 1% da amostra total e a fração não opaca é formada por epidoto, zircão, cianita, turmalina e andaluzita, em ordem decrescente de abundância, seguidos por granada, sillimanita, anfibólio e apatita. Os não opacos estão representados por ilmenita, hematita e magnetita. Não se observam diferenças expressivas em termos de espécie e quantidade dos minerais principais nos sedimentos de todos os rios estudados, exceto o Moa, que são essencialmente quartzosos. Os sedimentos do Moa também se distinguem dos demais através da assembléia de minerais pesados não opacos, onde o zircão é o mineral dominante ao contrário do epidoto e cianita que se destacam nos sedimentos dos rios Juruá, Tarauacá e Envira. Por outro lado não foram observados padrões distintos dos minerais pesados opacos para os rios estudados.

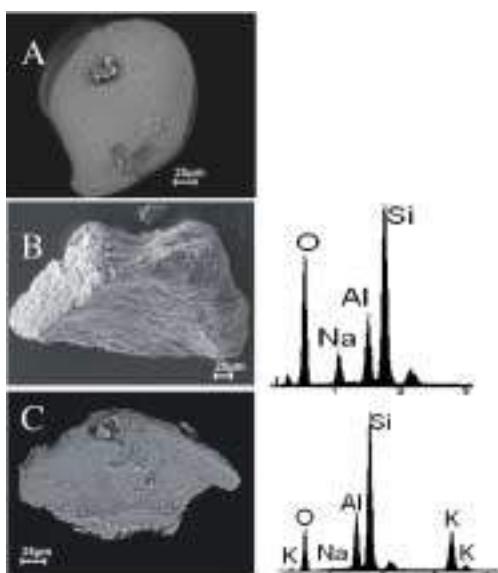


Figura 2-Imagens de MEV de quartzo (A), albita (B) e K-feldspatos (C) com seus SED.

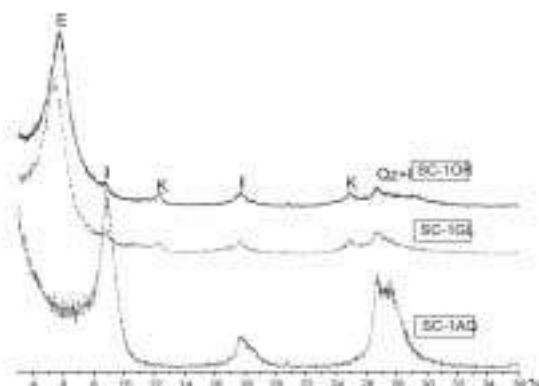


Figura 3. Minerais identificados por difração de raios-X, na granulometria argila dos sedimentos praianos do rio Evrira no Estado do Acre. E - esmectita, I-illita, K-quartz, OR-orientada, GL-glicolada, AQ-aquecida.



Análises químicas obtidas com MEV/SED mostram que as esmectitas são do tipo montmorilonita-nantronita (Fig. 4) formando por vezes agregados siltosos a arenosos com feldspato e quartzo. Essas mesmas análises confirmam a natureza Na e K dos feldspatos. Minerais pesados não opacos como epidoto (Fig. 5), cianita, zircão, etc; ocorrem desde cristais facetados a grãos ligeiramente

arredondados isolados ou intercrescidos com outros minerais. O zircão se apresenta em várias formas (Fig. 6) e inclusive intercrescido com xenotima. Ilmenita, opaco comum na fração pesada, apresenta cristais euédricos (Fig. 7) e apatita não é frequente, mas grãos derivados de fragmentos ossos fósseis foram identificados com o MEV (Fig. 8).

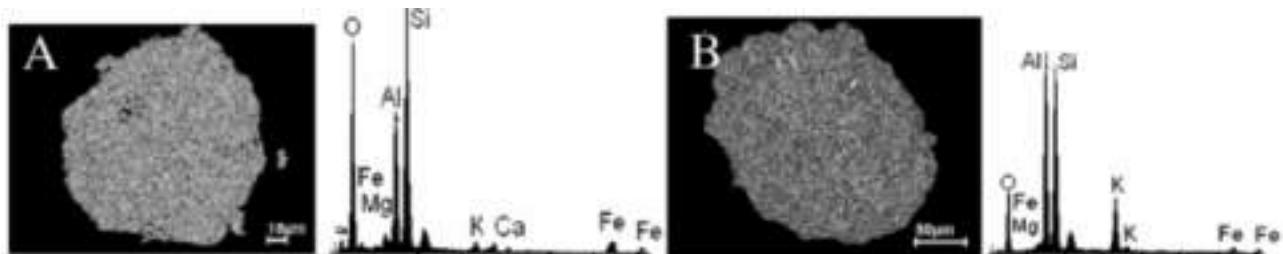


Figura 4. Imagens de MEV de grãos tamanho silte de esmectita (A) e illita (B), com seus SED.

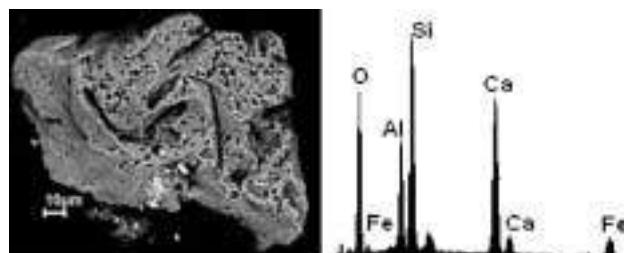


Figura 5. Imagem de MEV de um grão tamanho silte de epidoto com seu SED.

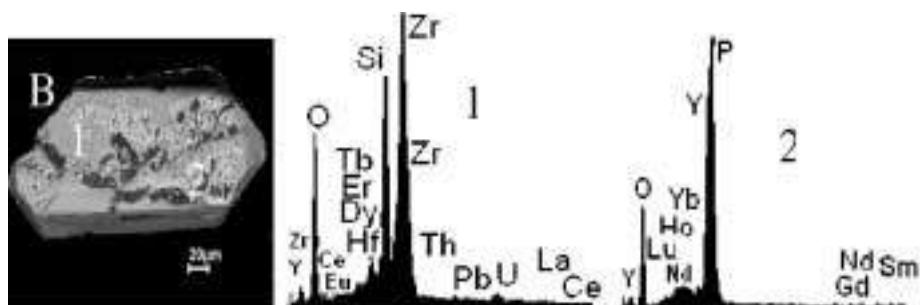


Figura 6. Imagens de MEV de zircão arredondado (A), cristal bipiramidal com xenotima (B) e seus SED.

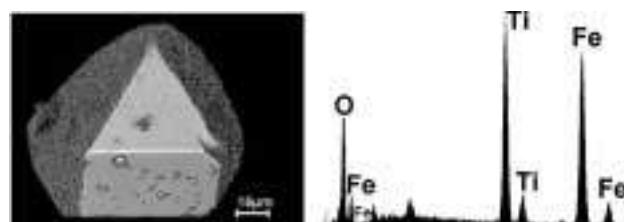


Figura 7. Imagem de MEV de um cristal de ilmenita euédrico e seu SED.

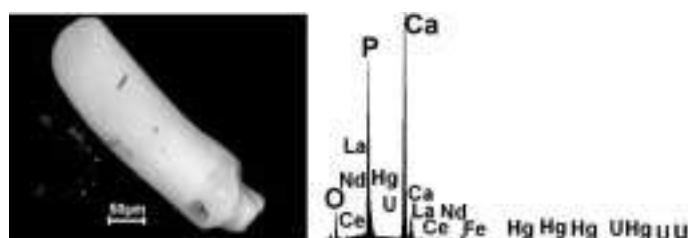


Figura 8. Imagem de MEV de fragmento de osso fóssil.



COMPOSIÇÃO QUÍMICA.

Os sedimentos em barra em pontal dos rios da bacia do Juruá dentro do Estado do Acre são constituídos principalmente de SiO_2 (68,02 a 98,89%), com média de 81,70 % (Tab. 1). Os valores muito altos são encontrados, apenas no rio Moa revelando o domínio de quartzo. Além de SiO_2 esses sedimentos são relativamente ricos em Al_2O_3 com média de 7,13%, Fe_2O_3 (média de 2,54), K_2O (média de 1,50%), Na_2O (média de 0,72%), MgO (média de 0,54%), CaO (média de 0,51%) e TiO_2 (média de

0,61%), se comparados com sedimentos fluviais de barra em pontal, em geral, principalmente Al e metais alcalinos. Como era de se esperar, esses elementos se encontram em valores muito baixos no rio Moa. Essa composição química confirma a mineralogia encontrada para os sedimentos, mostrando a importância de minerais de argila na fração areia fina e silte, com domínio de argilas esmectíticas, o que por si só contribui para aumentar a potencialidade de micronutrientes nestes sedimentos, e assim ajudando a explicar sua fertilidade.

Tabela 1-Composição química dos sedimentos recentes dos rios Envira, Tarauacá, Juruá e Moa no Estado do Acre, comparados com outros de rios de água branca.

AMOSTRA	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.F	Total
% em peso												
SC-01rioEnvira	71,96	10,49	3,61	0,058	0,92	1,05	0,96	1,94	0,748	0,09	7,86	99,69
SC-02rioEnvira	77,92	8,60	2,93	0,036	0,68	0,74	1,03	1,84	0,648	0,08	5,32	99,83
SC-03rioTarauacá	78,25	8,37	2,79	0,051	0,65	0,66	0,78	1,83	0,675	0,07	5,47	99,60
SC-04rioMuru	90,86	4,02	1,26	0,017	0,17	0,24	0,53	1,53	0,346	0,06	1,15	100,18
SC-05rioTarauacá	71,40	10,6	3,78	0,069	0,83	0,76	0,73	1,91	0,79	0,09	8,31	99,26
SC-06rioJuruá	68,02	11,9	4,37	0,087	1,03	0,79	0,76	1,78	0,856	0,10	9,74	99,41
SC-07rioJuruá	80,84	7,34	2,56	0,036	0,54	0,46	0,91	1,51	0,658	0,06	4,17	99,08
SC-08rioMoa	98,89	0,41	0,13	0,003	0,02	0,02	0,02	0,16	0,081	0,03	0,26	100,02
SC-09rioJuruá	77,90	8,62	3,09	0,056	0,67	0,57	0,86	1,64	0,681	0,07	5,65	99,80
Média	79,56	7,82	2,72	0,046	0,61	0,59	0,73	1,57	0,61	0,07	5,32	
Rio Solimões*	75,32	9,94	2,59	0,06	1,20	2,03	1,30	1,52	5,46	0,07	n.d	
Rio Amazonas*	86,91	5,44	0,31	0,04	0,58	0,72	0,90	0,88	0,54	0,05	n.d	
Rio Huanghe**	n.d	10,49	6,12	0,09	1,91	5,61	2,22	2,29	0,60	n.d	n.d	
Rio Changjiang**	n.d	13,40	3,24	0,13	2,72	4,45	1,23	2,48	0,95	n.d	n.d	

* Franzinelli & Potter (1985), ** Yang, S. Y *et al* (2003).

A presença de feldspatos K e Na também contribui nesta direção. A composição química total também mostra que os sedimentos em geral são semelhantes entre si, como verificado com a mineralogia, exceto para aqueles do rio Moa (Tab. 1) e em parte o Muru, dominados por SiO_2 . A abundância de quartzo é inversamente proporcional a dos argilominerais dada pela correlação negativa (SiO_2 vs Al_2O_3) e MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO e MnO devem fazer parte da estrutura da esmectita, como mostram as correlações lineares positivas com Al_2O_3 , enquanto Na_2O , K_2O e CaO parecem participar de duas fases pois os seus diagramas de dispersão (Al_2O_3 vs Na_2O , Al_2O_3 vs K_2O e Al_2O_3 vs CaO) delineiam claramente dois domínios, interpretados como illita e feldspatos. A correlação positiva entre Al_2O_3 e P_2O_5 , embora com valores muitos baixos de fósforo, pode indicar adsorção deste elemento nas argilas, pois não são

conhecidos fosfatos de alumínio nos sedimentos estudados (Fig. 9).

Quando comparados à composição química e mineralogia de sedimentos fluviais recentes (Tab. 1), verifica-se que os sedimentos dos rios da bacia do Juruá dentro do Estado do Acre se assemelham com os dos rios Solimões e Amazonas, embora sejam mais pobres em metais alcalinos, que os sedimentos dos primeiros talvez indicando fonte ligeiramente distinta. Comparados com sedimentos dos rios chineses de água branca, Changjiang e Huanghe, mostram-se também empobrecidos em álcalis. Além disso, os valores relativamente altos destes metais alcalinos e alcalinos terrosos devem indicar que sua área fonte esteve ou está sob influência de intempério químico de baixa intensidade com predomínio do físico, até mesmo ao longo de seu transporte.

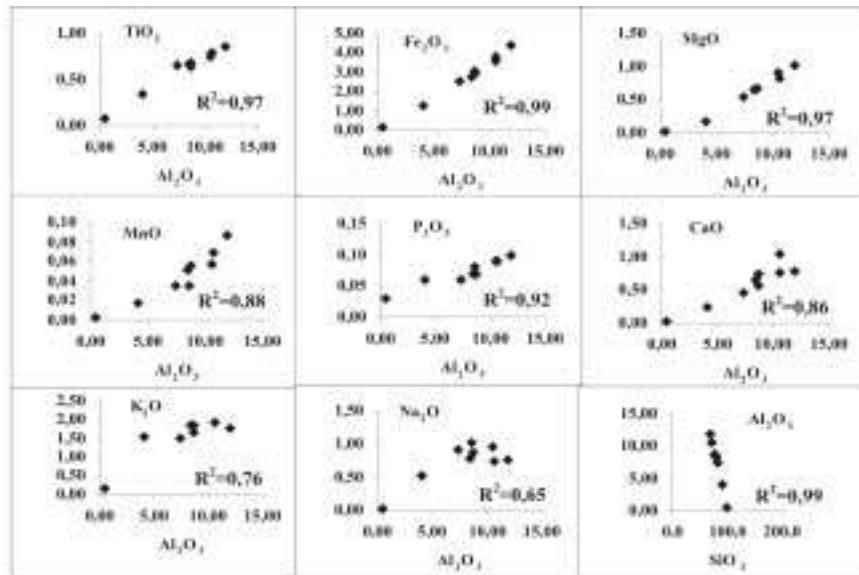


Figura 9. Diagramas de correlação entre o SiO_2 e os elementos maiores, nos sedimentos dos rios estudados no Acre. Note a correlação negativa entre o Al_2O_3 e o SiO_2 e positiva entre Al_2O_3 com os outros elementos, chegando a ser muito significativa com o Fe_2O_3 , MgO e TiO_2

CONCLUSÕES

Os sedimentos de barra em pontal (as praias dos ribeirinhos) dos rios Envira, Tarauacá, Muru e Juruá, que constituem a bacia hidrográfica do rio Juruá no Acre, são semelhantes entre si em termos granulométricos mineralógicos e da composição química, embora em direção ao Juruá se observe uma tendência ao aumento de quartzo e, portanto de SiO_2 e consequentemente diminuição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

O rio Moa é a exceção, em parte o Muru, o primeiro um rio de água branca coberto por floresta e drenando pântano dentro de um graben e tendo suas cabeceiras sobre rochas cristalinas. São sedimentos imaturos, os dos demais rios.

As relações hidrográficas e geológicas atuais mostram que estes sedimentos atuais estão sendo esculpidos da Formação Solimões e dos terraços antigos sobrepostos. Essa mineralogia e composição química permitem concluir que os sedimentos Solimões tiveram como fonte primária rochas de natureza ácida com enclaves metamórficos e manifestações hidrotermais, submetidos a intemperismo químico moderado e intenso físico e que durante sua sedimentação no ambiente flúvio-lacustre da Formação Solimões também experimentou as mesmas condições climáticas, pois não sofreu mudanças, preservando suas características ainda nas barras em pontal atuais. São sedimentos imaturos, policíclicos, que continuam ainda em pleno desequilíbrio com o clima quente e úmido reinante nas regiões central e ocidental do Estado do Acre, o qual proporcionou o rápido desenvolvimento da floresta tropical. Assim os solos desta região do Acre, que deveriam ter se desenvolvido sobre esses sedimentos, estão em desequilíbrio com o clima reinante, e com a floresta sobreposta, talvez porque essas novas condições climáticas tenham alcançado a região apenas no Holoceno tardio.

Evidências de condições moderadas a semi-áridas podem ser deduzidas pela presença de sais em sedimentos de terraços, como carbonatos, sulfatos e mesmo películas salinas, degustada pelo gado ribeirinho. A exceção feita pelo rio Moa mostra que sua sub-bacia, principalmente na região da Serra do Divisor-Contamana, está sob condições quente e úmidas há mais tempo, e que os sedimentos drenados provém desta região.

A granulometria areia fina a silte, a composição mineralógica com esmectita e illita, além da composição química mostrando a presença de macronutrientes importantes como K, Mg, Ca, explicam em boa parte a potencialidade agrícola de pequeno ciclo para estes sedimentos, que é utilizada empiricamente pelos ribeirinhos, provavelmente uma prática herdada dos povos pré-históricos horticultores que se desenvolveram na Amazônia a partir de 4000 A.P. segundo Roosevelt (1991).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através dos projetos SelenMerAs (Proc.476874-1) e GEOSEINTAMA (Proc.471109/03-7) a FUNTAC-Acre pelo apoio logístico de campo e a população ribeirinha do Acre, que anonimamente e com muita abnegação nos recebeu de braços abertos em suas casas, praias e barrancos.

REFERÊNCIAS

- Costa, M. L. 2002. Mineralização de fragmentos de tecidos ósseos fósseis de sedimentos da bacia do Acre. Contribuição à Geologia da Amazônia. SBG. 3: 301-308.
- Franzinilli & Potter. 1985. Areias Recentes dos rios da Bacia Amazônica: Composições Petrográfica, Textural e Química. Revista Brasileira de Geociências. 15(3): 213-220p.
- RADAMBRASIL. 1977. Levantamento de recursos naturais (Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial do solo). Folha SB/SC. 18 Javari/Contamana. v 13. Rio de Janeiro, DNPM.



- Roosevelt, T. A. C. 1991. Determinismo ecológico na interpretação do desenvolvimento social indígena da Amazônia. In: Neves, W (ed.). Origem, adaptações e diversidade biológica do homem nativo da Amazônia. Museu Paraense Emílio Goeldi, Coleção Emilie Snethlage, p.103-159.
- Sioli, H. 1984. The Amazon and its main affluents: Hydrography, morphology of the river courses, and river types. In: Sioli, H (ed.) The Amazon, Limnology and Landscape Ecology of a Mighty Tropical River and Its Basin. Dordrecht, p. 127-166.
- Yang, S. Y.; Jung, H. S.; Li, C. X. 2003. Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: geological evidence from river sediments. *Sedimentary Geology*, 20: 1-16.



OS SOLOS COM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA EM CAXIUANÃ (AMAZÔNIA ORIENTAL): ESTRUTURAÇÃO PEDOLÓGICA, MINERALOGIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA, FERTILIDADE E INFLUÊNCIA DA CULTURA DE ROÇADO

Carmo, M. S.¹; Costa, M. L.²; Kern, D. C.³, Almeida, H. D. F.¹

1. Pós-graduação-CNPq, CG/UFPa, marcileia@ufpa.br, hdfa@ufpa.br
2. PQ/CNPq, CG/UFPa, mlc@ufpa.br
3. Depto. de Ecologia-MPEG, kern@museu-goeldi.br

Palavras-Chave: TPA, Fósforo, Manganês, Cálcio, Mercúrio, Mandioca

INTRODUÇÃO

A região de Caxiuanã representa uma paisagem de selva Amazônica ao redor de uma grande baía interior, que mais se parece como um grande lago, derivado da barragem natural do rio Anapu ocorrida no limiar Pleistoceno-Holoceno (Costa *et al.*, 2002) e que se encontra quase intacta da ação antrópica moderna. Essa região está situada na Amazônia Oriental, a oeste da micro-região do Marajó, ocupando terrenos dos municípios paraenses de Portel e Melgaço, a 400km a oeste da capital, Belém do Pará.

Uma de suas peculiaridades é ampla distribuição de sítios com solos tipo Terra Preta, mais conhecidos como Terra Preta de Índio (TPI) ou ainda Terra Preta Arqueológica (TPA). Atualmente já foram registrados nesta região (Silveira *et al.* 2002) 27 sítios arqueológicos com TPA. Estes sítios localizam-se preferencialmente às margens da baía de mesmo nome, como também às margens dos seus rios, igarapés e furos, e mesmo pequenos lagos também de barragem. Cada sítio pode ser tão pequeno como 0,5 a 3 ha, mas podendo atingir até 100 ha.

A relação destas terras pretas com a ocupação pré-histórica é indicada pela grande abundância de fragmentos cerâmicos e ainda artefatos líticos. A cor negra é dada pela sua abundância em matéria orgânica, que nas TPA's de Caxiuanã é de 7% em média, enquanto nos Latossolos Amarelos da Amazônia não ultrapassa 2% (Falesi, 1984, Kern & Costa, 1997). Segundo Pabst (1991) a matéria orgânica (MO) não só está em maiores quantidades na TPA como é mais estável e mais rico em complexo metal-orgânico e aromático, possuindo grande poder de absorção e troca iônica. Tanto assim que elementos como Ca, Mg, Mn, P, Zn e C, são relativamente elevados, quando comparados com os solos amazônicos, e desta forma agronomicamente férteis (Kern, 1988; Kern & Kämpf, 1989; Kern, 1996). Este fato já fora detectado empiricamente pelas populações amazônicas caboclas, e quiçá pelas pré-históricas. Nelas são cultivadas em escala de agricultura de subsistência, principalmente a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), uma atividade que pode ter sido herdada dos povos pré-históricos horticultores, que se desenvolveram na Amazônia há mais de 4.000 anos antes do presente (Roosevelt, 1991) e que continua atual.

As terras pretas de alguns sítios desta região de Caxiuanã (Manduquinha, Ponta Alegre e Mina II) já foram objetos de estudos geoquímicos multielementares conduzidos por Kern (1996) e Costa & Kern. (1999) que os comparou entre si e com os latossolos amarelos adjacentes. Constataram que as TPA's são formadas de quartzo, caulinita, goethita e hematita, além de MO, e por isso são ricas em SiO₂, Al₂O₃ e ainda Fe₂O₃, que são as características dos latossolos adjacentes, exceto a MO. Embora em valores não muitos altos, mesmo assim relativos aos solos adjacentes (AD) verificaram os teores mais altos de Ca, Mg, (K), P, Mn, Zn, entre outros, os quais diminuem dos horizontes A para B, quando atingem os valores equivalentes dos solos adjacentes. Elemento como As e Hg, por sua vez, se concentram mais nos AD. Ca, Mg, P, Mn e Zn ao lado da MO características das TPA's.

Diante da relativa elevada fertilidade desses solos e seu uso quase continuado para agricultura de subsistência, iniciou-se uma pesquisa multidisciplinar no sentido de avaliar o impacto dessa atividade continuada sobre esses solos, do porque deles permitirem esta continuidade, o que não ocorre com os outros solos amazônicos, bem como avaliar a transferência de algumas assinaturas geoquímicas destas terras para as populações consumidoras de longo termo, via dieta alimentar, especialmente a mandioca.

Chamou a atenção deste grupo de trabalho, o fato de a população de CAXIUANÃ ter apresentado valores relativamente elevados de Hg no cabelo, detectados pelos técnicos do IEC e MPEG. Os valores de Hg encontrados nas TPA estão também acima do *background*.

Neste trabalho descreve-se e discute-se as características pedogenéticas dos solos TPA e latossolos adjacentes, comparando-os entre si, em termos de características físicas, mineralógicas e composição química, e ainda seu potencial de fertilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram selecionados um sítio e dois roçados com base nos dados pré-existentes de Kern (1996): Sítio Raimundo com TPA sem roçado(TPA/SR) e AD sem roçado (AD/SR), roçado Conceição com TPA cultiva (TPA/CR) e roçado Martinho com área AD com latossolo (AD/CR), (Fig. 1).

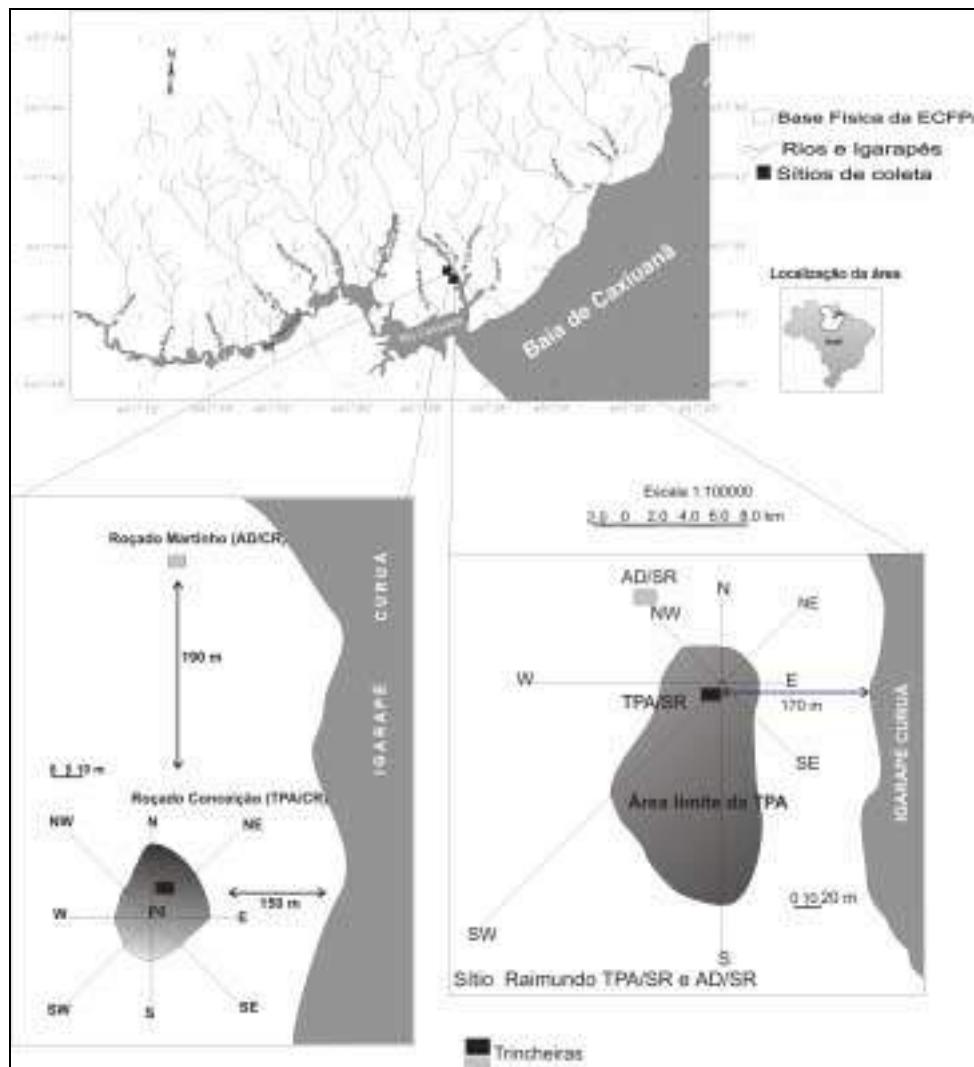


Figura 1. Localização dos locais de TPA e AD aqui estudados.

O sítio Raimundo está localizado a 170 m da margem esquerda do Igarapé Curuá (coordenadas 01°45'36.0" S e 051°26'34.3" W) cultiva. O roçado Conceição localiza-se a 150m do Igarapé Curuá, acima do sítio Raimundo (coordenadas 01°45'24.2" S e 051°26'13.0" W). O roçado Martinho está localizado nas margens do Igarapé Curuá a 190 m de distância do roçado Conceição (coordenadas 01°45'23.9" S e 051°26'19.2" W), onde foi considerada a AD. Entende-se como roçado o cultivo de roça, como é mais conhecida a mandioca. Em cada local foi realizada trincheira para observação das propriedades físicas dos solos e para a coleta de amostras dos seus principais horizontes. Foram coletadas 24 amostras, cada uma com cerca de 2 kg e embaladas em sacos plásticos.

As amostras de solo foram secas e peneiradas em malha de 0,0625mm para análise química e mineralógica, e em malha de 2mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA) e para análise de fertilidade. A análise mineralógica foi realizada no Centro de Geociências da UFPA, por difração de raios-X, com difratômetro Philips, modelo PW 1050 e sistema de controle PW 3710. Para tal

foram tomadas alíquotas representativas de amostras totais e pulverizadas em gral. Os difratogramas obtidos foram comparados ao banco de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) no software APD (Philips).

As análises químicas aqui apresentadas (Tab. 1) concentraram-se nas determinações de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO , Fe_2O_3 e TiO_2 totais, nos laboratório de via úmida e AAS do CG/UFPA e no ActLab no Canadá e de fertilidade do solo (P , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ e Al^{3+}), pH em H_2O e KCl 1N e carbono orgânico nos laboratórios do Museu Goeldi, segundo os procedimentos da EMBRAPA (1999).

Além disso se determinou complementarmente o mercúrio no Laboratório de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas (IEC), em Belém, por espectrometria de absorção atômica- vapor frio, empregando-se um espectrômetro HG-3500 modelo K.K SANSO S.S. A digestão das amostras de solo foi realizada segundo os procedimentos de Akagi & Nishimura (1990). O limite de detecção foi de 1ng de Hg (massa absoluta).



Tabela 1- Composição química média do horizonte A de solos com TPA na região de Caxiuanã e em Latossolo Amarelo da Amazônia.

		Este trabalho	(a,b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
	Parâmetros	TPA/SR	TPA/CR	TPA	TPA	TPA	TPA	AD
	pH (H ₂ O)	5,53	5,81	4,84	5,33	4,9	5,47	5,5
	pH (KCl)	4,97	5,44	3,97	na	na	na	4,0*
	SiO ₂	45,86	51,27	74,64	65,00	74,86	77,98	Na
	Fe ₂ O ₃	3,52	3,84	2,00	3,33	2,43	1,43	2,47
	Al ₂ O ₃	21,80	20,22	7,62	12,58	5,83	6,34	23,32
	TiO ₂	2,18	2,76	0,77	1,27	1,11	1,76	0,96
	MgO	0,17	0,15	na	0,41	0,02	na	0,096
	CaO	0,74	0,45	na	0,95	0,51	na	0,17
	Na ₂ O	0,10	0,09	na	0,28	0,12	0,04	0,20
	K ₂ O	0,03	0,01	na	0,15	0,19	na	0,095
%	Fe troc.	1,37	2,96	na	0,98	1,45	na	1,11
	Ca troc.	9,01	6,45	2,78	5,30	7,9	1,3	1,26
	Mg troc.	2,08	1,45	0,49	1,6	1,9	0,07	0,22
	Na troc.	0,016	0,021	na	na	na	na	na
	K troc.	0,026	0,026	na	0,3	0,39	0,015	0,04
	cmol/kg	C (g/kg)	53,16	32,19	18,10	31,47	30,4	24,85
	HgTotal (ug/kg)	202	204	55	100	105	na	120,5
	Zn troc.	3	2	41,5	4	5	na	5
	Mn	774	696	na	138	263	na	58,5
	P total	785	611	na	885	905	na	289
	P troc.	7,1	14,6	103,7	672	301	848	937
	Mn troc.	192	160	307,7	84	119	na	39
	mg/kg	Cu troc.	<0,1	<0,1	14,0	na	na	na

na= não analisado; (a) Gurjão (2003) -Caxiuanã Ilha de Terra; (b) Meireles (2004)- Caxiuanã Ilha de Terra; (c) Kern (1996)- Caxiuanã Manduquinha Norte; (d) Kern (1996)- Caxiuanã Manduquinha Sul; (e) Kern (1996)- Caxiuanã Mina II; (f) Kern (1996)- Caxiuanã Ponta Alegre; (g) média na AD do Manduquinha (Kern, 1996) * Falesi (1984).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos perfis de solo TPA estudados foi delineada a seguinte seqüência de horizontes A₁, A₂, AB, BA, B₁ e B₂ e o B₃ apenas no TPA/SR, Nos perfis AD estando presentes os horizontes A, AB, BA, B₁, B₂ e B₃.

O perfil TPA/SR (Fig. 2) com 1,60m de profundidade, apresenta horizonte A com espessura de 21cm, cor preta (10Y R2/1) e textura franco argiloso, bastante fragmentos e cacos cerâmicos. Os horizontes de transição AB e BA

ocupam o intervalo de profundidade de 21 a 61cm, com cor variando de cinza escuro (10Y R3/1) a marrom escuro amarelado (10Y R4/). O horizonte B se estende de 61 a 160+cm, cor marrom amarelado (10Y R5/6) a marrom forte (7,5Y R5/8) e textura muito argilosa. A área com TPA é de 2,3ha, com contorno elipsoidal com eixo maior na direção norte-sul, paralelo à margem do Igarapé Curuá.



Figura 2- Perfil de solo desenvolvido com TPA no sítio Raimundo sem roçado (TPA/SR).



O perfil AD/SR (Fig. 3) foi realizado até 1,43m de profundidade onde o horizonte A atinge até os 14cm. Apresenta bastante fragmentos de carvão, tem cor marrom escuro (10Y R3/3) e textura franco argilo-arenoso. Os horizontes de transição AB e BA se

estendem de 14 a 63cm, tem cor marrom (10Y R4/3) a marrom amarelado (10Y R5/6). O horizonte B se estende de 63 a 143+cm de profundidade, cor marrom amarelado (10Y R5/8) a amarelo amarronzado (10Y R6/8) e textura argila.

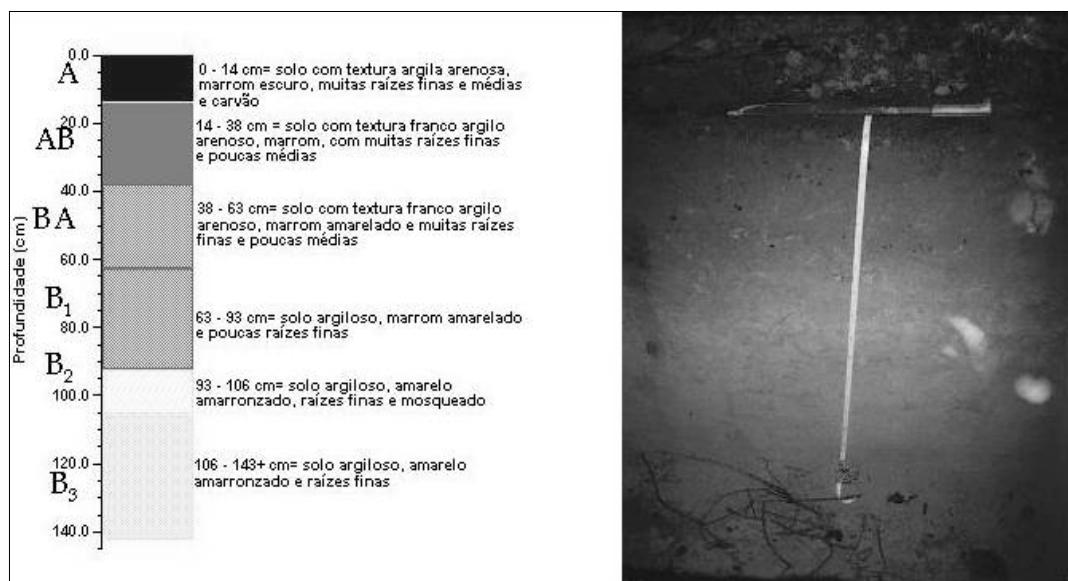


Figura 3- Perfil de solo desenvolvido em área adjacente ao sítio Raimundo sem roçado (AD/SR).

O perfil TPA/CR foi realizado até a profundidade de 1,29 m sendo os primeiros 18 cm de horizonte A (antrópico), com cor preta (10Y R2/1) e textura franco arenoso, (Fig. 4), e muitos fragmentos cerâmicos. Os horizontes AB e BA se estendem de 18 a 89 cm, têm cor

variando de marrom muito escuro (10Y R2/2) a marrom amarelado (10Y R5/8). O horizonte B se estende a partir de 89 a 129+ cm, apresentando cor marrom amarelado escuro (10Y R4/6) e textura muito argiloso.

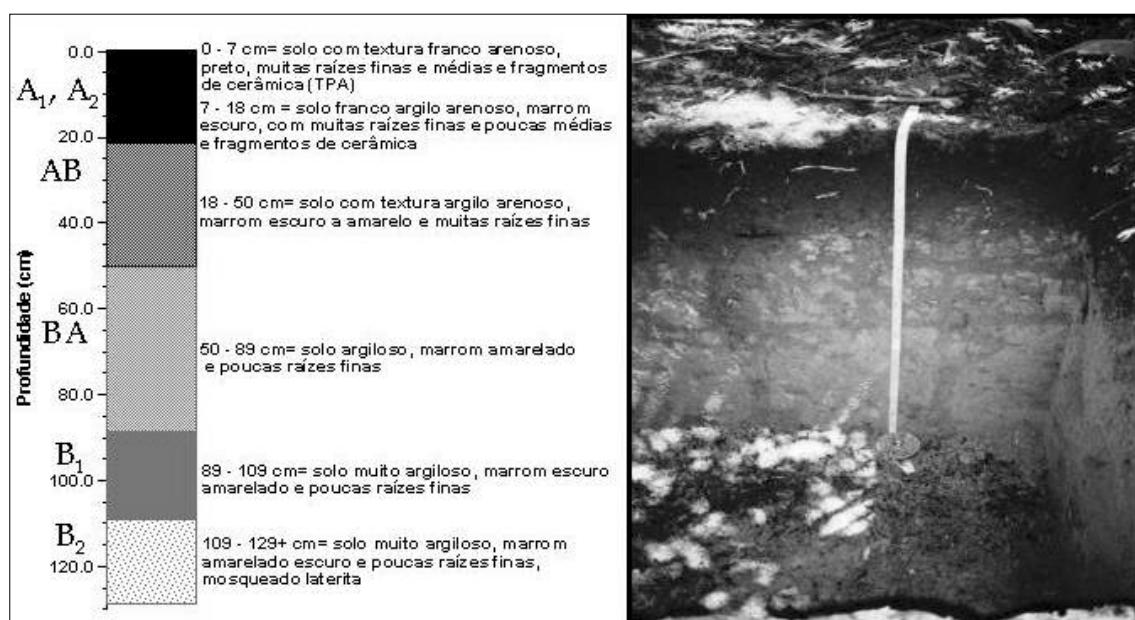


Figura 4- Perfil de solo com TPA desenvolvido no roçado Conceição (TPA/CR)



O perfil AD/CR (Fig. 5) atingiu 1,17m de profundidade, sendo os 9 primeiros cm de horizonte A. Este horizonte apresenta fragmentos de carvão, tem cor marrom acinzentado muito escuro (10Y R3/2) e textura areia franca. Os horizontes de transição se estendem de 9

a 45cm, têm cor marrom escuro (10Y R3/3) a marrom amarelado escuro (10Y R4/4). O horizonte B se estende a profundidade além de 45 a 117+cm, e tem cor marrom amarelado (10Y R5/8) com textura argilo arenoso à argila.

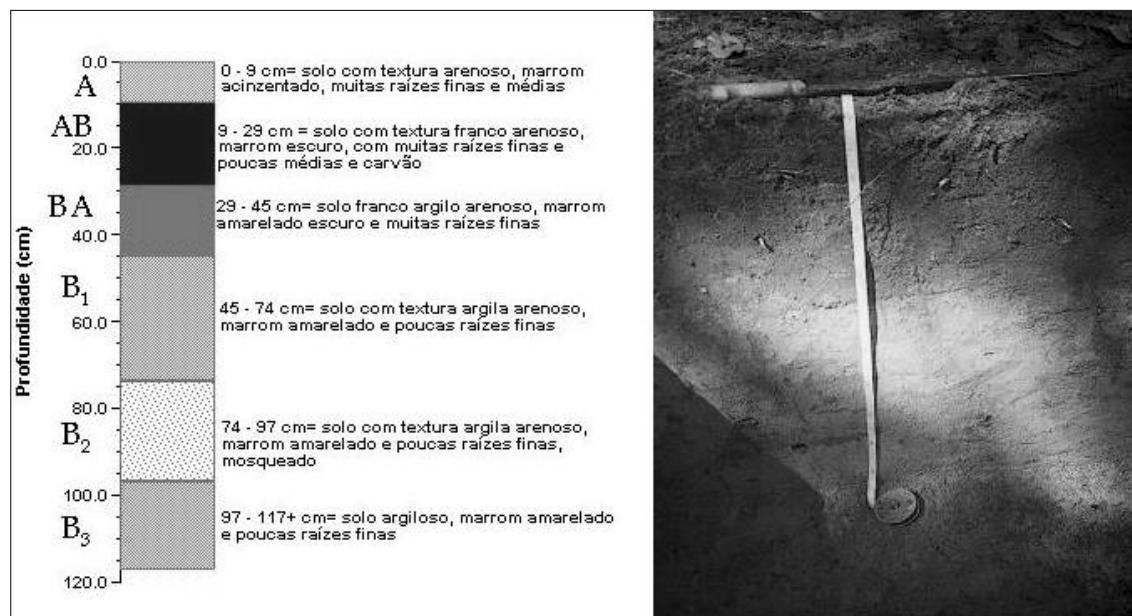


Figura 5- Perfil de solo, tipo Latossolo, sem vestígios de ocupação humana pré-histórica. Roçado Martinho (AD/CR)

Enquanto os perfis de solo TPA se assemelham entre si, divergindo em parte na profundidade, distinguem-se dos latossolos amarelos pela maior profundidade ou espessura dos horizontes A e pela textura mais franco-arenosa.

A textura do solo variou de arenoso a argiloso com conteúdos médio de areia total e argila total respectivamente de 290 a 1233gkg⁻¹ de areia e 65,5 a 898,8gkg⁻¹ de argila.

Os valores de pH na AD variam de 3,81 a 4,28, enquanto que na TPA de 4,22 a 6,27, portanto os solos

nas áreas adjacentes (AD) são relativamente mais ácidos que a TPA. Nos perfis de solos sem TPA, AD/SR e AD/CR, o pH tende a aumentar com a profundidade, enquanto nos perfis de solo com TPA, TPA/CR ou TPA/SR, tende a diminuir com a profundidade (Fig. 6).

O pH em KCl foi menor do que em H₂O, confirmando as cargas negativas no solo, ou seja, presença de argilominerais que podem adsorver maior quantidade de cátions, quando disponíveis.

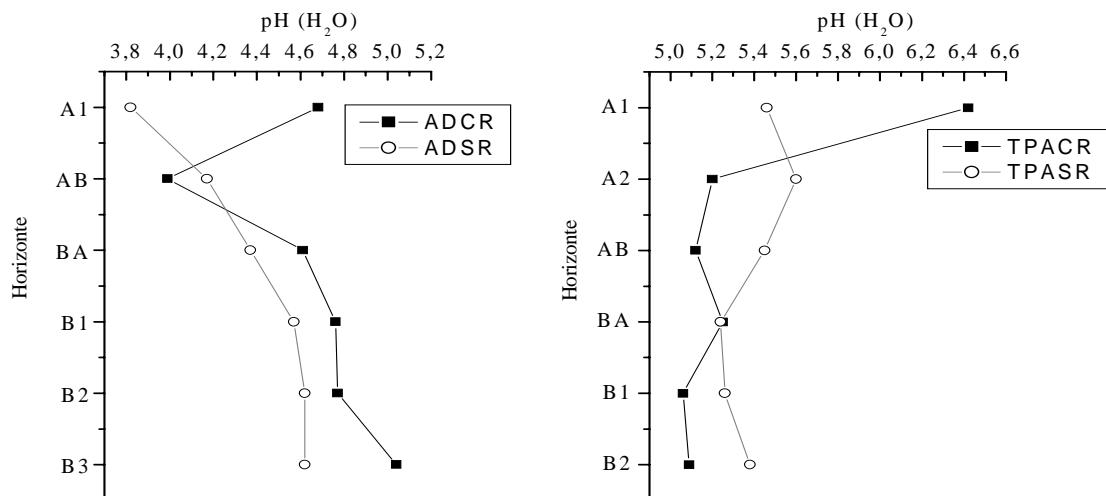


Figura 6- Variação dos valores de pH em perfis de solos com TPA e sem TPA (área adjacente) com e sem roçado.



COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA.

A mineralogia dos perfis de solos está representada por quartzo, caulinita, goethita, (hematita) e anatásio, sendo que os dois primeiros são dominantes. Não foram observadas diferenças nas espécies minerais, mas tão somente entre as proporções de cada uma entre os solos com TPA e sem TPA, com tendência a domínio de quartzo nos horizontes A com TPA. São assim, ricas em SiO_2 e Al_2O_3 , confirmadas pelas análises químicas (Tab. 1), além de Fe_2O_3 e TiO_2 . As análises químicas mostram que os 2 sítios com TPA são quimicamente semelhantes entre si, mas divergem da composição de outros sítios com TPA em Caxiuanã e outras regiões, sendo os demais muito mais ricos em SiO_2 e consequentemente mais pobres em Al_2O_3 , ou seja mais pobres em caulinita e mais ricos em quartzo. Essa composição mineralógica e química é comparável com a maioria dos solos tipo latossolos e podzólicos da Amazônia. Destacam-se no entanto os teores de CaO e MgO , principalmente o primeiro, que são relativamente significativos para solos amazônicos. O teor médio de C orgânico nos horizontes A₁ e A₂ foi de 53,16g/kg e 32,19g/kg em TPA, sem e com roçado de mandioca, respectivamente.

Os resultados das análises de macro e micronutrientes obtidos comparados com outros solos com TPA conhecidos, mostram que Ca, Mg, Zn, Mn trocáveis estão na mesma ordem de grandeza, com o Ca tendendo enriquecer-se nas TPA estudadas. O K encontra-se em níveis muito baixo, possivelmente devido ao uso continuado da área, da mesma para o P, que embora seja bastante alto, o disponível está muito baixo. O Mn total também está mais concentrado. Estes dados associados aos altos conteúdos de C orgânico mostram que os solos investigados, ainda preserva alta fertilidade, mas aparentemente está perdendo-a como mostram os valores de K, P, Zn. Os teores totais de Hg estão superiores aos dos outros sítios e também acima dos valores normais mundiais aceitos para solos não impactados.

CONCLUSÕES

As terras pretas situadas na região de Caxiuanã, apresentam perfil pedológico similar às demais TPA da região e de outras partes da Amazônia. Sua composição mineralógica também é equivalente, inclusive no que concerne ao material cerâmico, no entanto, são mais ricas em Al_2O_3 que em SiO_2 , o que responde pelo seu maior teor de caulinita. O conteúdo de MO é alto e similar às demais TPA nos horizontes A. As concentrações de Ca, Mg, Mn, Zn, e P totais são relativamente altos quando comparados aos solos em geral da Amazônia e comparáveis aos da TPA de Caxiuanã e da Amazônia. No entanto os teores de P disponíveis são muitos baixos, devido ao uso para agricultura de roçado, da mesma forma que os teores totais de K_2O . Portanto, é provável que o uso da TPA esse tipo de agricultura esteja exaurindo os nutrientes, como era de se esperar, porém de forma menos intensa do que os solos comuns da Amazônia, isto pode estar sendo controlado pelo conteúdo e tipo de matéria orgânica.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através dos projetos SelenMerAs- Proc. 476.874/01-7CNPq/ Universal (2002 a 2004) e Geosedintama- Proc. 471109/03-7 CNPq/ Universal (2004 a 2006) e a bolsa de doutorado. Ao Instituto Evandro Chagas pelo uso dos laboratórios de análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akagi, H. & Nishimura, H. 1990. Speciation of mercury in the environmental. In: Suzuki, T.; Imura, N.; Clarkson, T. W. Advances in mercury toxicology. Prenum Press, NY. 53-76.
- EMBRAPA. 1999. Manual de Análises químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes. Embrapa Solos. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferências de Tecnologia, 370p.
- Costa, M.L., Kern, D.C., Behling, H., Borges, M.S. 2002. Geologia. Parte III Geologia & Solos. In: Pedro Lisboa (org.). Caxiuanã: populações tradicionais, meio físico & diversidade biológica. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, PA, p.179-205.
- Costa, M.L. & Kern, D.C. 1999. Geochemical signatures of tropical with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. Journal of Geochemical Exploration 66: 369-385.
- Falesi, I.C. 1984. Estado atual de conhecimento de solos da Amazônia Brasileira. In: Anais...1º Simp. do Trópico Úmido, v.I Clima e solo, Embrapa/CPATU, 138-191.
- Gurjão, R. S. 2003. Comportamento do Hg e As em solos com Terra Preta Arqueológica no sítio Ilha de Terra, Região de Caxiuanã, Município de Melgaço-Pará. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química-UFPA. 112p.
- Kern, D.C. 1988. Caracterização Pedológica de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná-PA. Porto Alegre, UFRS. Depto de Solos, Tese de Mestrado em Solos. Curso de Pós-graduação em Agronomia, 231 p.
- Kern, D.C. 1996. Geoquímica e Pedogeocíquica em Sítios Arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel-PA). Tese Doutorado, CG-UFPA., 124p.
- Kern, D.C & Kämpf, 1989. O efeito de antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná-PA. Rev. Bras. Ci. Solo. Campinas, 13: 219-225.
- Kern, D. C & Costa, M. L. 1997. Composição química de solos antropogênicos desenvolvidos em Latossolo amarelo derivados de lateritos. Geociências, SP, 16 (1): 157- 175.
- Kern, D.C.; Costa, M.L.; Frazán, F.J.L. 2001. Estudos dos solos com terra Preta Arqueológica na Amazônia. XI Congr. Arqueologia, SAB, Rio de Janeiro, 63p.
- Meireles, A. R. O. 2004. Determinação de P, Ca, Mg, Cu, Mn e Zn em TPA no sítio Ilha de Terra, região de caxiuanã, município de Melgaço-PA. Dissertação de Mestrado. Depto de Química-UFPA. 90p.
- Pabst, E. 1991. Critérios de distinção entre Terra Preta e Latossolo na região de Belterra e os seus significados para a discussão Pedogenética. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, sér. Antropol., 7 (1):5-19.
- Roosevelt, A.C. 1991. Moundbuilders of the Amazon: Geophysical Archaeology on Marajo Island, Brazil. Journal of Archaeological Science. 1993. 473-478.
- Silveira, I. M.; Kern, D. C.; Quaresma, H. D. A. B. 2002, Reconstruindo uma ocupação. Cap.II Populações Tradicionais. In: Pedro Lisboa (org.). Caxiuanã: populações tradicionais, meio físico & diversidade biológica. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém-PA, p 59-76.



VULNERABILIDADE EROSIVA DOS SOLOS E SEDIMENTOS INTERMONTANO DA SERRA DO TEPEQUÉM, RORAIMA, COM BASE NA SUA GRANULOMETRIA E MINERALOGIA.

Beserra Neta, L. C^{1,3}; Costa, M. L^{1,2}; Borges, M. S⁴; Costa, J. A. V⁵

¹ Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA)

² CG/UFPA, mlc@ufpa.br

³ CPGG, UFPA, luizacb@ufpa.br

⁴ CG, UFPA, mauricio@ufpa.br

⁵ IGEO, UFRR, vieira@dgl.ufrr.br

Palavras-chave: Mineralogia, Solo, Vulnerabilidade, Erosão.

INTRODUÇÃO

A serra do Tepequém integra a porção norte do Estado de Roraima, é limitada pelos paralelos 3° 42' e 3° 50' N e meridianos 61° 40' e 61° 48' W de Greenwich e faz parte do município de Amajari (Fig. 1).

No interior da planície intermontana, ocorre o desenvolvimento de feições erosivas lineares na forma de ravinas e voçorocas que pela intensidade do processo erosivo evidencia-se na paisagem local.

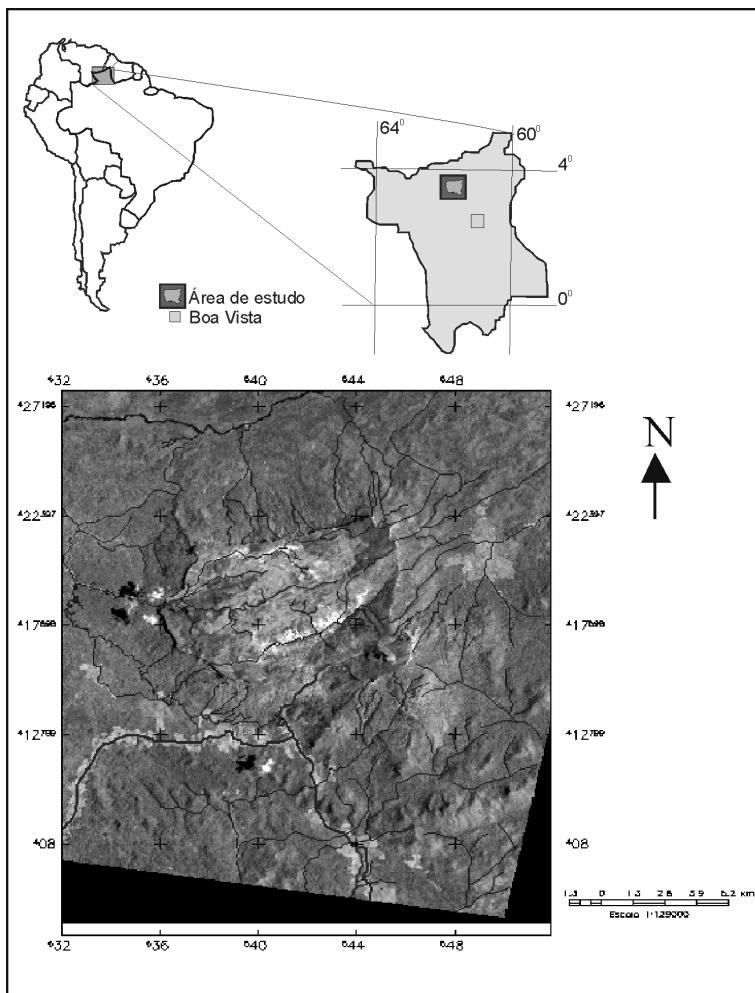


Figura 1. Localização da área de estudo (imagem Landsat5 TM na composição colorida 5R 4G 2B de 04/10/1995).

Essas frentes erosivas por voçorocamento (Fig. 2) podem ter sido intensificadas pela ação antrópica, principalmente pela atividade garimpeira diamantífera, praticada ao longo dos igarapés Paiva e Cabo Sobral, nos

aluvões e secundariamente em elúvios e colúvios provenientes dos sedimentos da formação Tepequém (Borges & D'Antona, 1988).



Figura 2. Processo erosivo linear (voçoroca) na planície intermontana na serra do Tepequém-RR.

A atividade garimpeira diamantífera integrou-se ao cenário da serra do Tepequém desde 1937 e ao longo das décadas foi a principal atividade econômica, sendo hoje praticada em pequena escala.

No entendimento dos fatores e mecanismos do ambiente físico que condicionam o desenvolvimento dos processos erosivos na área, fez-se necessário o estudo mais detalhado dos solos a partir de análise das características físicas e mineralógicas, permitindo melhor compreensão da vulnerabilidade física desses solos aos processos erosivos.

ASPECTOS FISIOGRÁFICOS

O clima da região é do tipo (Am) quente e úmido segundo a classificação de Köppen com médias pluviométricas anuais em torno de 2.250 mm (Brasil, 1975). O arranjo hidrográfico é representado pelos igarapés Paiva, Barata, do Meio e Cabo Sobral, pertencentes à bacia do Rio Amajari. A região de entorno da serra é coberta por floresta ombrófila densa e na planície intermontana a cobertura vegetal é do tipo savana estépica graminosa, condicionada a solos litólicos distróficos arenosos derivados das alterações das rochas do Supergrupo Roraima (Brasil, 1975).

A serra do Tepequém desenvolveu-se sobre sedimentos da Formação Tepequém (CPRM, 1999), cujo substrato está representado por rochas vulcânicas ácidas intermediárias do Grupo Surumu, constituído por riolitos, riodacitos, dacitos, andesitos e rochas piroclásticas ácidas (Borges & D'Antona, 1988; Fernandes Filho, 1990; Reis & Carvalho, 1996). A coluna estratigráfica do pacote sedimentar da Formação Tepequém é composta da base para o topo pelos membros Paiva, Funil e Cabo Sobral, constituídos por conglomerados, arenitos, siltitos, argilitos e níveis de rochas piroclásticas (Borges & D'Antona, 1988). O relevo da serra compreende uma estrutura em forma tabular, com altitudes máximas de 1.100 m, que apresenta na porção interior uma planície intermontana circundada por relevo colinoso e limitada por escarpas de falhas (Costa & Reis Neto, 2001).

MATERIAIS E MÉTODOS

Em campo foram amostrados dois perfis de solos nas paredes de incisões erosivas (voçorocas) dos quais foram registradas as características morfológicas (Lemos & Santos, 1996) e coletadas amostras dos diferentes horizontes para análises granulométricas e mineralógicas. As amostras foram secas e peneiradas em malha de 2 mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA), para a efetuação das seguintes análises: Separação granulométrica nas frações areia, silte e argila (Embrapa, 1999) e determinação mineralógica por difratometria de raios-X (DRX), através de amostras totais e na fração argila láminas orientada (natural), glicolada e aquecida a 550°C por 2 horas, submetidas a análise de DRX para caracterizar os argilominerais presentes no solo.

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados granulométricos dos solos dos perfis observados nas paredes das voçorocas denominadas TPQ 1 e TPQ 2, indicam similaridade quanto ao domínio da fração areia, variando de 69 % a 95 % em todo perfil demonstrando que os solos são bastante arenosos. Foi observado um pequeno acréscimo nos teores nas frações silte (9,1% e 20%) e argila (4,18% e 10%) nos horizontes AB e B₃ dos perfis de solos das voçorocas TPQ 1 e TPQ 2 respectivamente, sugerindo que esse material fino pode ter sido transportado por fluxo subsuperficial ocasionando o processo de eluviação (Fig. 3).

Segundo Guerra (1993) o transporte de soluções ou de colóides em suspensão de cima para baixo nos solos é favorecido pelo excesso de precipitação sobre a evaporação, processo bastante frequente nos solos da região amazônica. Na parede das voçorocas foi observada a presença marcante de linhas de pedras formadas por seixos entre 10 a 15 mm angulosos a sub-arredondados, derivados de fragmentos de crostas lateríticas ferroaluminosas. Esses fragmentos são constituídos de gibbsita, goethita e hematita. As linhas de pedras sugerem que o ambiente passou por alternância climática com fases secas e úmidas, proporcionando diferentes estágios de erosão e deposição formando paleopavimentos.

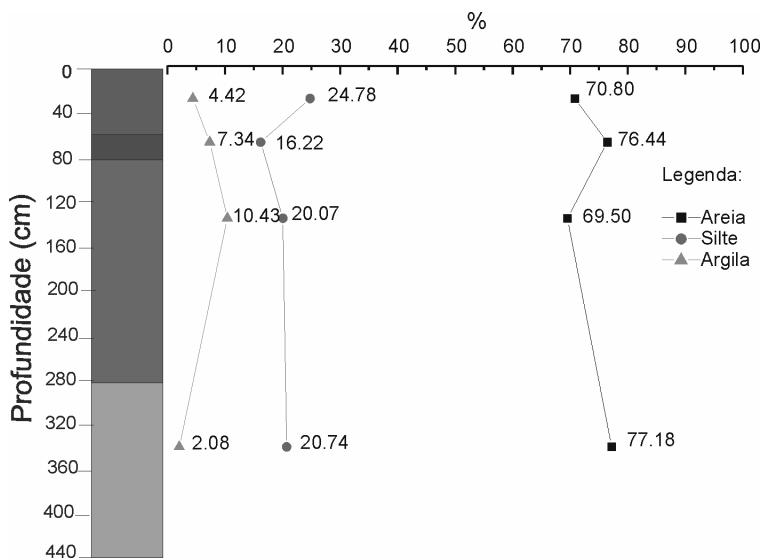


Figura 3. Variação granulométrica em perfil de solo ao longo da parede da voçoroca TPQ 2.

Os minerais identificados nos solos dos perfis descritos nas paredes das voçorocas TPQ 1 e TPQ 2 indicam predomínio de quartzo e pequena quantidade de caulinita e muscovita identificadas em lâminas totais e orientada (Fig. 4) e análise mineral e química pontual por microscopia eletrônica de varredura – MEV (Fig. 5).

Os difratogramas obtidos para os dois perfis revelam em geral que os mesmos possuem similaridade

mineralógica. No entanto, nos solos do perfil da voçoroca TPQ 2, além do domínio do quartzo, seguido de muscovita e caulinita em todo perfil, foi observado a presença de gibbsita, goethita e hematita na linha de pedras, conferindo cor avermelhada, mostrando que os materiais lateríticos estiveram expostos as ações intempéricas e foram erodidos.

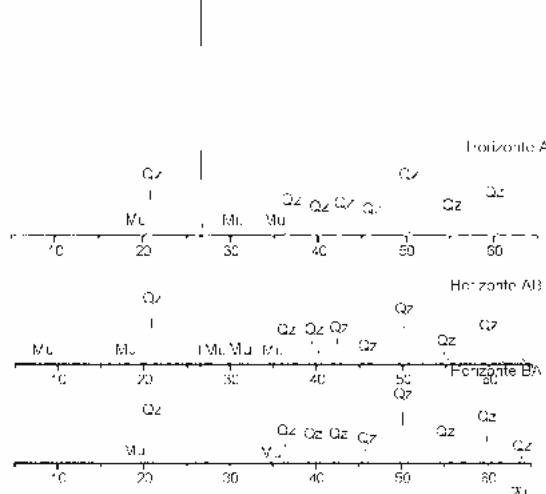


Figura 4: Difratograma de raios X das amostras totais dos horizontes A, AB e BA do perfil de solo da voçoroca TPQ 1. Legenda: Mu – Muscovita K- Caulinita e Qz- quartzo

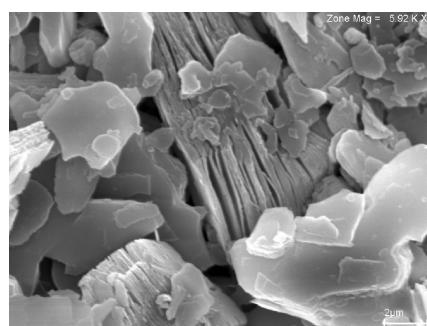


Figura 5: Imagem do MEV mostrando a presença de caulinita nos solos da área onde se encontra a voçoroca TPQ 2.



DISCUSSÕES PARCIAIS

As características granulométricas e mineralógicas dos solos estudados da planície intermontana da serra do Tepequém, área onde ocorre intenso processo erosivo linear, submetido à atividade garimpeira diamantífera, indicam que a mesma tem alta vulnerabilidade física diante dos processos erosivos.

São solos arenosos com predomínio de grãos de quartzo na fração areia, em matriz restrita, além de muscovita na fração areia incoesa e pequena proporção de partículas argilosas e matéria orgânica, que podem determinar a baixa coesão dos grãos, facilitando o destacamento e arraste das partículas pelo escoamento superficial. Segundo Silva (1999) a ausência ou pouca quantidade de elementos agregadores como a matéria orgânica e ou argila, faz com que as partículas de areia e silte sejam facilmente removidas, iniciando-se assim o processo erosivo. Associados às características físicas e mineralógicas dos solos da serra Tepequém, deve-se considerar os elevados índices pluviométricos em média 2.250 mm anuais e a altitude (diferença de potencial) além da baixa densidade de cobertura vegetal no topo da serra, deixa o solo mais exposto à ação erosiva das chuvas, facilitando o transporte do material superficial, podendo assim tornar os solos mais vulneráveis aos processos erosivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio financeiro do Programa de Qualificação Institucional (PQI- CAPES - 0039/03-9) da Universidade Federal de Roraima. Ao professor Dr. Stélio Soares Tavares Júnior do Instituto de Geociências (UFRR) pela orientação no trabalho de campo e ao Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/RR) pelo apoio logístico de campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Borges, F. R. & D'antonio, F. J. G. 1988. Geologia e Mineralizações da Serra Tepequém-RR. In: Congresso Brasileiro de Geologia. 35., Belém, Anais..., v. 1. p.155-163
- BRASIL 1975. Projeto RADAMBRASIL Folha NA-20 Boa Vista e parte das folhas NA-21 Tumucumaque, NB-20 Roraima e NB-21; Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Ministério das Minas e Energia/DNPM, Rio de Janeiro.
- Costa, J. A V. & Reis Neto, R. A. 2001. A mineração de diamante na serra do Tepequém-Roraima como agente gerador de impactos ambientais e modificador da paisagem. Espaço e Geografia, Brasília, 4 (1): 97-106
- CPRM- Serviço Geológico do Brasil. 1999. Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. **Roraima Central**. Folha NA. 20-X/NA.21-V Estado de Roraima., Escala 1:500 000 (CD Rom).
- EMBRAPA. 1997. Manual de métodos de análises de solos. 2 ed. , Rio de Janeiro, 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 01).
- Fernandes Filho, L. A. 1990. Estratigrafia da Serra Tepequém. In: Cong. Brasileiro de Geologia, Natal. Anais...SBG, v.1, p. 199-210.
- Guerra, A. T. 1993. Dicionário Geológico Geomorfológico. 8. ed., Rio de Janeiro, IBGE, 446 p.
- Lemos, A. & Santos, P. B. 1984. Manual de descrição e coleta de solos em campo. Campinas-SP, SBCS/SNLCS, 46p.
- Reis, N. J. & Carvalho, A. S. 1996. Coberturas sedimentares do Mesoproterozóico do estado de Roraima – Avaliação e discussão de seu modo de ocorrência. Revista Brasileira de Geociências, 26 (4), p. 217-226.
- Silva, A. S. 1999. Análise Morfológica dos Solos e Erosão. In: Guerra, A. J. T.; Silva, A. S.; Botelho, R. G. M. (eds.). Erosão e Conservação dos Solos: Conceitos, Temas e Aplicações. Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, p. 101-126.



CONTRIBUIÇÃO À PROVENIÊNCIA DOS SEDIMENTOS DE PRAIAS (BARRAS EM PONTAL) DOS RIOS PURUS E ACRE COM BASE NA ANÁLISE GEOCRONOLÓGICA PELO MÉTODO Pb/Pb EM ZIRCÕES DETRÍTICOS

Oliveira. M.S^(1,3), Costa, M.L^(1,2), Lafon. J. M⁽²⁾, Almeida, H. F. D.⁽¹⁾, Viana, E. C. A.^(1,4)

⁽¹⁾ Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada-CG/UFPA, marcosgeosoares@bol.com.br

⁽²⁾ PQ, CNPq, mlc@ufpa.br

⁽³⁾ IC, CNPq e Geólogo autônomo

⁽⁴⁾ Bolsista PG/CAPES

INTRODUÇÃO

As barras em pontal, as quais no presente trabalho foram genericamente denominadas pelo termo popular “praias”, são feições comuns nos rios do Estado do Acre, sobretudo nos de grandes volumes de água, como o Purus e o Acre (Fig. 1). Possuem extensões que variam desde

de poucas dezenas de metros, podendo chegar até 500 metros e, são mais freqüentes nas porções nordeste e noroeste da área estudada, onde os rios fluem em meio a relevos mais aplainados, com largas planícies de inundação em um magnífico sistema fluvial meandrante.

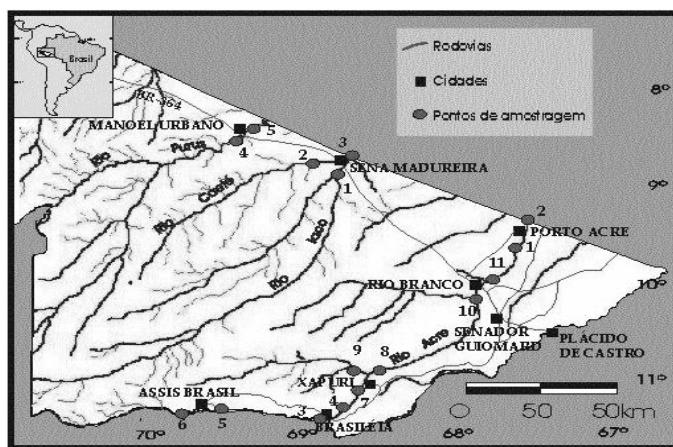


Figura 1. Localização da área e pontos de amostragem

As praias dos rios Purus e Acre representam um importante sustentáculo à dieta alimentar e ao bem-estar da população das cidades aos seus arredores e para os ribeirinhos. A primeira usufrui destas como locais de recreação e os ribeirinhos usam de seus substratos para a produção de alimentos essenciais como feijão, milho e melancia e, como extensão de suas moradias.

Segundo Almeida *et al* (2003) as praias do Purus são compostas por areia fina, silte e argila, características estas semelhantes às encontradas por Viana *et al* (2003) ao estudarem as praias ocorrentes desde Assis Brasil (alto curso do rio Acre) até Porto Acre (médio curso; limite do Estado com o do Amazonas). De acordo com estes autores as praias de ambos rios enquadram-se na classe areia siltosa de Folk (1997).

Oliveira *et al* (2004), ao investigarem o conteúdo de minerais pesados destes sedimentos constataram nas praias do Purus epidoto, cianita, zircão, andalusita, turmalina e sillimanita como minerais principais e, estaurolita, granada, apatita, anfibólio, clorita, muscovita, biotita e anatásio em quantidades inferiores a 5%; enquanto no rio Acre, andalusita, cianita, zircão, epidoto, sillimanita e turmalina são os mais abundantes, e muscovita granada, clorita, apatita, anfibólio, biotita, estaurolita, titanita, anatásio, serpentinas e rutilo, os

assessórios. Baseando-se nas duas assembléias encontradas: a mais abundante composta por aluminossilicatos e a menos freqüente representada por turmalina, zircão e apatita -comuns em rochas ígneas, juntamente com a predominante presença de grãos angulosos em relação aos arredondados e subarredondados, tais autores classificaram as praias dos rios Purus e Acre como imaturas e sugeriram como fontes primárias rochas metamórficas e ígneas localizadas na porção sudoeste do Cráton Amazônico e sudeste dos Andes peruano e boliviano, que inicialmente alimentaram a Formação Solimões.

Com intuído de fornecer dados que possam contribuir para um maior entendimento sobre a origem primária destes sedimentos, o presente trabalho apresenta resultados obtidos a partir da análise geocronológica pelo método Pb/Pb em zircões detriticos, presentes nas praias dos rios Purus e Acre.

GEOLOGIA DA ÁREA

A geologia da área estudada é constituída pela Formação Solimões - que representa cerca de 90% dos terrenos acreanos - e pelos depósitos holocénicos. A Formação Solimões consiste de sedimentos argilosos, silticos e argilo-arenosos e de areias finas a médias,



subangular com intercalações de linhito, nódulos calcáreos e limoníticos e veios de gipsita, indicativos de clima semi-árido, sendo observados ainda conglomerados polimíticos (RADAMBRASIL, 1977). Seus sedimentos são caracterizados por uma variedade de cores variando de vermelho a preto. As cores mais escuras (azul, cinza e preto) prevalecem nas partes mais superiores da formação. Os depósitos holocénicos são constituídos pelos Aluviões Indiferenciados e pelos Aluviões Atuais. Os primeiros representam os depósitos aluviais mais antigos formando os terraços, os colúvios e os elúvios do sopé da Serra do Divisor, enquanto os Aluviões Atuais são encontrados nas planícies fluviais, constituindo barrancos e praias em ambas as margens dos rios, com até 5 m de espessura.

MATERIAIS E MÉTODOS

A análise geocronológica foi realizada em 127 grãos de zircão extraídos aleatoriamente das frações entre 0,062 e 0,250 mm, de um total de 16 amostras de sedimentos de praias, sendo 11 coletadas no rio Acre e 6 no Purus. Depois de separados, os grãos foram montados em lâmina de imersão e fotografados. Em seguida, suas fotografias foram organizadas em planilhas com suas respectivas legendas.

As datações foram realizadas no espectrômetro de massa Finnigan MAT 262 com multicoleção em modo estático, pertencente ao laboratório de Geologia Isotópica (Pará-iso) do Centro de Geociências da UFPA. Os cristais de zircão foram analisados pelo método de datação Pb-Pb, duplo fio, seguindo-se as recomendações do método desenvolvido por Köber (1986 e 1987).

RESULTADOS OBTIDOS

Dos 126 grãos que foram submetidos à análise geocronológica, apenas 61 (33 do Purus e 28 do Acre) apresentaram resultados compatíveis com as exigências do método aplicado. Entre outros problemas, muitos grãos apresentaram quantidade de Pb total abaixo do

limite de detecção do instrumento ou, em outros casos, altas razões de Pb^{204}/Pb^{206} , o que resultou na eliminação de suas idades - quando obtidas - na fase de tratamento dos dados. A maioria das idades foi obtida a partir da ionização do Pb, quando não possível, utilizou-se dos valores adquiridos na etapa de evaporação.

RIO PURUS

As idades obtidas no Purus podem ser agrupadas pelo menos em seis assembléias distintas (Fig. 2), assim discriminadas: 'A' idade de 1500 Ma; 'B' idades entre 900 - 1200 Ma; 'C' idade de 733 Ma; 'D' idades entre 524-606 Ma; 'E' idades entre 303-453 Ma; e 'F' idades entre 151-210 Ma.

A idade 'A' é representada por apenas um grão. Este possui forma elipsoidal, é bem arredondado e apresenta uma pequena inclusão de um mineral alongado.

O grupo de zircões pertencentes ao intervalo 'B' é o mais abundante, perfazendo um total de 19 grãos. Apresenta-se principalmente sobre formas alongadas, com grãos subangulosos e fragmentados. Em menor quantidade, ocorre grãos arredondados e subarredondados, estes, com dimensões inferiores aos demais. Além disso, é comum a presença de inclusões fluidas e sólidas representadas por bolhas e minerais alongados, respectivamente.

A idade 'C' também está representada apenas por um zircão. Este constitui um pequeno grão de forma elipsoidal, bem arredondado, com irregularidades em uma de suas extremidades.

O intervalo 'D' está representado por 5 grãos, sendo três bem arredondados e dois subarredondados. Embora apresente um grão alongado, esse grupo caracteriza-se por possuir quatro grãos sub-equiédimencionais.

Os grãos do intervalo 'E' compreendem quatro indivíduos, que no geral são subangulosos, e apresentam inclusões fluidas.

O intervalo 'F' está representado por 3 grãos: dois angulosos e um subarredondado.

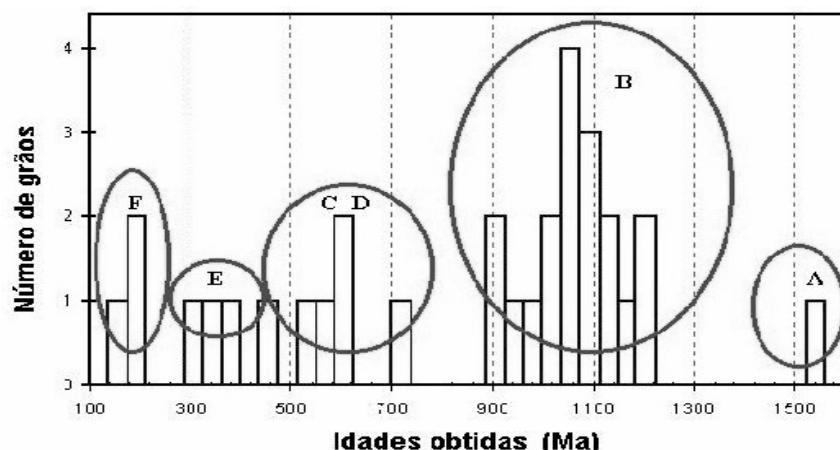


Figura 2. Histograma das idades obtidas nos zircões do rio Purus; em (B) têm-se as idades relativas a Orogenia Sunsas; (E) e (F) idades de rochas da porção oriental andina; (C) e (D) vestígios de rochas do Brasiliano e (A) possível contribuição de rochas afetadas pelo o Evento Transamazônico, como aquelas da porção meridional do Peru. Nota-se que o intervalo de idade 900-1200 MA parece ser o mais representativo dos zircões do rio Purus



RIO ACRE

As 28 idades obtidas nos zircões do rio Acre foram agrupadas em 4 intervalos distintos (Fig. 3): 'G' idades entre 2700-3000 Ma; 'H' idade de 2111 Ma; 'I' idades entre 800 e 1400 Ma; e 'J' idades entre 180 e 540 Ma.

O intervalo 'G' é representado por quatro indivíduos, dos quais três são bem arredondados e um é subangulos.

A idade 'H' está representada apenas por um grão, o qual ocorre com forma semiesférica e com alto "grau" de arredondamento.

O intervalo 'I' é o mais abundante, com um total de 17 grãos. Destes, nove são subarredondados, cinco são bem arredondados e três angulosos. A maioria exibe-se com forma alongada e com marcantes inclusões em formas de bolhas, por vezes ocorrem minerais inclusos.

O intervalo 'J' apresenta 6 indivíduos, que em sua maioria consistem de pequenos grãos facetados, com algumas inclusões escuras.

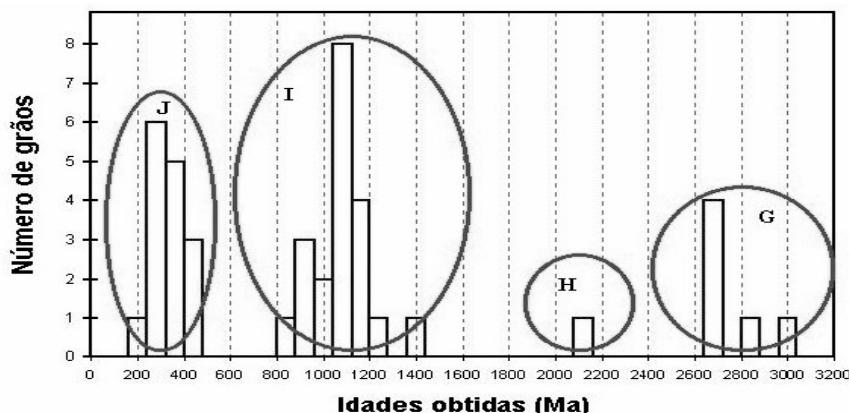


Figura 3. Histograma das idades obtidas nos zircões do rio Acre; em (I) idades conhecidas na Orogenia Sunsas; (J) idades das regiões central e oeste dos Andes; (G) e (H), possíveis idades do embasamento andino ou de rochas do Cráton Amazônico. No rio Acre o intervalo de idade mais frequente, 800 a 1400 MA, inclui o intervalo mais frequente do rio Purus.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os dados obtidos no presente trabalho permitiram a confirmação da hipótese levantada por Oliveira *et al.* (2004) de que as fontes primárias dos sedimentos de praias dos rios Purus e Acre foram rochas localizadas na porção sudoeste do Cráton Amazônico e nas cordilheiras andinas do Peru e da Bolívia. Além disso, tais resultados permitiram a correlação direta com terrenos instalados nos complexos arcabouços destas duas unidades geológicas e ainda, inseriu possíveis fontes localizadas em outros domínios do Cráton Amazônico como a exemplo da região de Carajás (sudeste do Pará).

No caso do sudoeste do Cráton Amazônico, a Seqüência Metavulcanosedimentar Nova Brasilândia (SMNB), que é integrada ao contexto geológico do Cinturão Guaporé (Santarém *et al.* 1992), se confirma como uma das principais fontes para estes sedimentos

(Fig. 4), pois, além de portadora de grande parte dos minerais pesados que são encontrados nas praias estudadas, as idades obtidas por Rizzotto *et al.* (1999), Tohver *et al* (2001) e Van Del *et al* (1998), para a Orogenia Sunsas, são as mais representativas em ambos rios, constituindo os grupos: B do Purus e o I do rio Acre

A variedade no "grau" de arredondamento dos zircões inferidos à SMNB, aponta para possíveis diferenças em suas trajetórias até a bacia do Acre, onde os grãos subarredondados representariam fontes mais distais, ao passo que os subangulosos e angulosos seriam provenientes de áreas localizadas mais a sudoeste da região, podendo então representar rochas do embasamento das margens nordeste e sudeste da Próto Bacia do Acre, que foram encobertas pelos membros superiores da Formação Solimões.

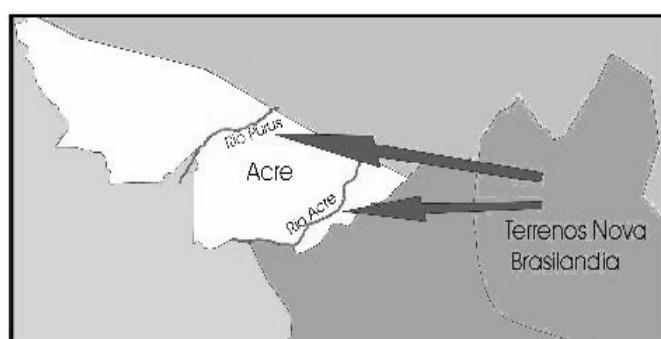


Figura 4. Localização do Estado do Acre, mostrando suas relações geográficas com o Terreno Nova Brasilândia; as setas não indicam o trajeto dos sedimentos até as bacias dos rios Purus e Acre e sim os locais mais prováveis de suas origens.



Entre os terrenos andinos que apresentam potenciais características para fontes primárias dos sedimentos estudados, destaca-se a Cordilheira Leste do Peru e da Bolívia (Fig. 5), onde Lancelot *et al* (1978) registraram as idades 253 e 238 Ma em dois plátanos graníticos intrudidos em xistos de médio a alto grau metamórfico. O

mesmo autor relata a presença de zircão e apatita na assembléia mineral dos granitos e, de andalusita e biotita nas auréolas de contato criadas por suas intrusões nos xistos, o que poderia justificar a abundante presença de quiastolita entre os aluminossilicatos identificados por Oliveira *et al* (2004) nas praias do Purus e do Acre.

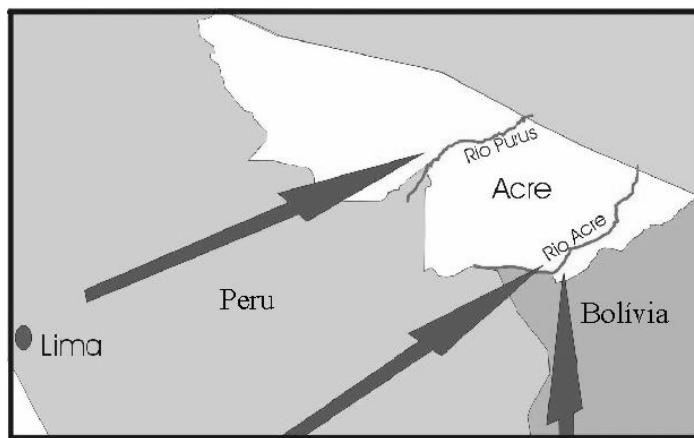


Figura 5. Localização do Estado do Acre mostrando as possíveis áreas-fontes localizadas no Peru e na Bolívia, aqui também as setas só mostram os locais de origem dos sedimentos e não suas trajetórias até as bacias dos rios.

A nordeste e sudeste do distrito de Lima (Peru), Mukasa (1986) estudou a ocorrência de um magmatismo intrusivo de composição predominantemente monzogranítica e granodiorítica, com idades de colocação entre 37 e 188 Ma, estando a última, registrada em dois dos zircões datados (um do Purus e outro do Acre). Além desses, um terceiro grão, pertencente às praias do Purus, com características morfológicas semelhantes aos anteriores e idade aproximada a 151 Ma, também pode ter sua origem primária relacionada às rochas do nordeste e sudeste de Lima.

No Maciço de Arequipa, porção meridional do Peru, ocorrem gnaisses de fácies granulitos, migmatitos graníticos, xistos e anfíbolitos (Cobbing *et al* 1977). Com base em dados de Rb/Sr, esses autores definiram uma isócrona de 1811 ± 39 Ma para as rochas gnáissicas e, admitiram a hipótese dos granitos terem sido colocados do final do Pré-cambriano ao início do Paleozóico. Embora, em muitos aspectos essas rochas possam constituir potenciais fontes para os sedimentos estudados, como por exemplo, a possibilidade de existência de zircões proterozóicos em suas assembléias e, a abundante presença de granada, estaurolita e sillimanita em suas parageneses, fatores geomorfológicos e geográficos, assim como a morfologia apresentada pelos grãos, torna tal hipótese quase que descartável. Contudo, levanta-se a possibilidade da existência de terrenos com características similares às do Maciço de Arequipa em regiões mais próximas a área estudada no momento em que foram gerados seus sedimentos.

O registro de idades paleoproterozóicas e arquenas nos zircões dos sedimentos de praias do Purus e do Acre pode indicar a contribuição de rochas mais antigas que as do Maciço de Arequipa, localizadas nos Andes do Peru e da Bolívia ou, em outro caso, ressuscitar a teoria de

Almeida (1974), a qual baseada em fotointerpretação e em aspectos geomorfológicos concluiu que o rio Amazonas, antes do soerguimento andino, corria em direção contrária a atual - leste para oeste. Desta forma, os zircões de idades paleoproterozóicas a arquenas, em conjunto com grãos bem arredondados de turmalina, encontrados nos sedimentos estudados, poderiam ser oriundos de áreas localizadas na porção oriental do Cráton Amazônico, a exemplo da região de Carajás e circunvizinhanças, no sudeste do Pará..

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através dos projetos SelenMerAs e Geosedintama e concessão de bolsas de estudos e pesquisa e aos colegas do GMGA pela amizade e discussões que enriqueceram este trabalho.

REFERÊNCIAS

- Almeida, H.D.F.; Costa, M.L.; Rego, J.A.R.; Costa, A.M.; Martins, M.M.M.; Oliveira, M.S. & Angélica, R.S. 2003. Contribuição mineralógica e química à fertilidade dos sedimentos praianos no Estado do Acre. In: IX Cong. Brasileiro de Geoquímica. Resumo expandido. Belém-Pará, p.174-176.
- Almeida, L.F.G. 1974. A drenagem festonada e o seu significado fotogeológico. In: Cong. Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, 1974. Resumo expandido. Porto Alegre, RS, SBG, Boletim 1, p.274-276.
- Barros, A. M; Alves, E. D. O; Araujo, J. F. V; Lima, M. I. C. & Fernandes,C.A C. 1977. Geologia. In: Projeto RADAMBRASIL. Folha SB/SC .18 Javari/ Contamana. Rio de Janeiro. (Levantamento de Recursos Naturais, 13) 103 p.
- Cobbing, E. J., Ozard, J. M. & Snelling, N. J., 1977. Reconnaissance geochronology of the crystalline basement rocks of the Coastal Cordillera of southern Peru. Geological Society of America Bulletin, v.88, p. 241–246.
- Folk, R. 1977. Petrology of sedimentary rocks, 154p.



- Kober, B. 1986. Whole-grain evaporation for $207\text{Pb}/206\text{Pb}$ -age investigations on zingle zircons using a double- filament thermal ion source. *Contrib. Mineral. Petrology*, p.482-490.
- Kober, B. 1987. Single zircon evaporation combined with Pb+ emitter-bedding for $207\text{Pb}/206\text{Pb}$ -age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. *Contrib. Mineral. Petrography*, 96: p.63-71.
- Lancelot, J.R., Laubacher, G., Marocco, R., Renaud, U., 1978. U/Pb radiochronology of two granitic plutons from the Eastern Cordillera (Peru): extent of Permian magmatic activity and consequences. *Geologische Rundschau* 67, 236–243.
- Mukasa, S.B., 1986. Zircon U–Pb ages of superunits in the Coastal Batholith of Peru: implications for magmatic and tectonic processes. *Geological Society of America Bulletin* 97, 241–254.
- Oliveira, M. S.; Costa, M.L.; Almeida, H. D. F.; Viana, E. C. A. 2004 Rochas-fontes dos sedimentos praianos (barra em pontal) dos rios Purus e Acre segundo seu conteúdo de minerais pesados. In: XLII Cong. Brasileiro de Geologia, resumo em cd, Araxá, MG.
- Rizzotto, G. J. 1999 Petrologia e ambiente tectônico do Grupo Nova Brasilândia - RO. Porto Alegre, 136 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Santarém, P.C.; Scandolara, J.E.; Silva, C.R.; Menezes, R.G. 1992. O Cinturão de Cisalhamento Guaporé nos Estados de Mato Grosso e Rondônia: dados preliminares. In: SBG, Cong. Brás. Geol., 37, São Paulo, Boletim de Resumo Expandido, 1:321-322.
- Tohver, E.; VA DR Pluim, B. A.; Scandolara, J. E.; Rizzotto, G. J. (2001) A reassessment of the tectonics and paleogeography of the Grenville-aged Sunsas-Aguapeí belt, SW Amazon Craton: new paleomagnetic and $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ data. In: Workshop on Geology of The SW Amazonian Craton: State of The Art, São Paulo, 2001. Extended Abstracts. São Paulo, IGc, p. 151-153.
- Van Schmus, W. R.; Geraldes, M. C.; Kozuch, M.; Fetter, A. H.; Tassinari, C. C. G.; Teixeira, W. U/Pb and Sm/Nd constraints on the age and origin of proterozoic crust in southwestern Mato Grosso, Brazil: Evidence for a 1450 Ma magmatic arc in SW Amazonia. In: Internation Symposium on Tectonics, 1998. Ouro Preto. Extend Abstract... Ouro Preto, 1998, p. 121-125.
- Viana, E.C.A.; Costa, M.L.; Oliveira, M.S.; Costa, A.M. & Angélica, R.S. 2003. Aspectos granulométricos, mineralógicos e químicos de areias de praia (Barra em pontal) do Rio Acre e sua relação com a fertilidade. In: IX Cong. Brasileiro de Geoquímica. Resumo expandido. Belém-Pará, p.287-289.



INFLUENCE OF SOURCE ROCKS ON GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS OF THE KING GEORGE ISLAND, ANTARCTICA: EVIDENCE FROM TRACE AND RARE EARTH ELEMENTS IN COASTAL SEDIMENT CORES

I. R. Santos¹; D.I.T.Fávaro²; G. P. M. Cavallaro²; E. Silva-Filho¹; C. Schaefer³

¹Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 24020-007, Niterói-RJ, Brazil.

E-mail: isaacrsantos@yahoo.com.br

²Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons (LAN-CRPq) – IPEN/CNEN-SP – Av. Prof. Lineu Prestes 2242, CEP:05508-000, São Paulo, Brazil. E-mail: defavar@ipen.br

³Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000, Viçosa-MG, Brazil

Keywords: sediments, Antarctica, REE, weathering, coastal environment, diagenesis.

INTRODUCTION

Weathering, transportation, deposition and diagenesis are the major stages in the sedimentary cycle. These stages may exert varied influence on the distribution and abundances of elements in sediments. The distribution and fractionation patterns of rare earth elements (REE) relative to local source may be related to these factors. The effect of weathering on the fractionation of REE is commonly associated with the preferential enrichment of light REE over the heavy REE in different soil and sediment horizons (Chaudhuri and Cullers, 1979).

In most parts of Antarctica, chemical weathering is not sufficiently important to cause major change in bulk composition of rocks and soils. However, in the maritime Antarctica, covering parts of the Antarctic Peninsula and the offshore islands, the climate is warmer and much greater quantities of free water are available. Soils in this part of the Antarctica are characterized by much greater predominance of cryoturbic processes as evidenced by the presence of patterned ground (Campbell and Claridge, 1987). Recently, it was reported that the main limitation on freeze-thaw weathering is not thermal but rather moisture, and that in ice-free areas close to the coastal regions soil formation and chemical weathering occurs to a greater extent than previously thought (Beyer *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2004).

The study of geochemistry of coastal sediments may provide insights into weathering processes in rocks and soils of maritime Antarctica. In fact, the fractionation patterns of REE between their source (rocks and soils) and their sink (sediments) may provide information about chemical weathering processes. Sediments provide a temporally integrated indication of the aquatic environment condition and act as a major reservoir for metals in aquatic environments. In this report, we made an attempt to understand trace and rare earth element behavior in three coastal sediment cores of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica in order to verify some particularities of the sedimentary cycle in polar environments.

Admiralty Bay is a fjord in the King George Island, which is located approximately at 63°S in the South Shetlands Islands (Fig. 1). This bay has an area of 131 km²

and maximum depth of 530 m (Racuza-Suszczenski, 1980). The South Shetlands Islands expose volcanic and plutonic rocks of Early Cretaceous to Early Miocene age, which are related to the subduction of the SE-Pacific oceanic crust underneath the Antarctic Continent. The South Shetland Islands receive larger amounts of rainfall than the eastern and southern regions of the Antarctica Peninsula (Pichlmaier *et al.*, 2004), so chemical weathering should be more important too. Mafic volcanic rocks (*i.e* basalts, basalt-andesites, and andesites) are the dominant lithologies (Machado *et al.*, 2001).

MATERIALS AND METHODS

Three short sediment cores (up to 25 cm long) (MP-Macchu Picchu; BP- Botanic Point; and, CF- Comandante Ferraz Station) were collected with a box-corer in the coastal region of Admiralty Bay in January of 2004 during the XXII Brazilian Antarctic Expedition in a water depth of 30m (Fig. 1). These cores were sliced immediately after its collection. Redox potential and pH were measured *in situ* with portable electrodes in samples collected with the same box-corer, but in different layers (Fig. 2). In the laboratory, samples were lyophilized and ground for chemical analysis. Organic matter (OM) was determined by calcination (450°C, 24 hours), and fine-grained sediment (<0.062 mm) percentage was obtained after mechanical separation.

Trace and Rare Earth Elements (REE) were determined by Instrumental Neutron Activation Analysis technique (INAA). Approximately 150 mg of the sediment (duplicate samples) and about 120 mg of reference material were accurately weighed and sealed in pre-cleaned double polyethylene bags. Single and multielemental synthetic standards were prepared by pipetting convenient aliquots of standard solutions (SPEX CERTIPREP) onto small sheets of Whatman n° 41 filter paper. Sediment samples, reference materials and synthetic standards were irradiated for 16 hours, under a thermal neutron flux of $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in the IEA-R1m nuclear research reactor at IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brazil. Two series of counting were performed: the first after one week decay and the second after 15-20 days. The counting time



was 2 hours for each sample and reference materials, and half an hour for each synthetic standard. Gamma spectrometry was performed by a Canberra gamma X hyperpure Ge detector and associated electronics, with a resolution of 0.88 keV and 1.90 keV for ^{57}Co and ^{60}Co , respectively. Data analysis was made by VISPECT program to identify gamma-ray peaks and by ESPECTRO program to calculate concentrations. Both programs were developed at the LAN/CRPQ, IPEN. The methodology validation was verified by measuring Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), Marine Sediment (PACS-2, National Research Council Canada) and BEN (Basalt-IWG-GIT) reference materials.

Recently, we suggested the use of Fe as geochemical normalizer to the detriment of Al for surface sediments of Admiralty bay because iron presented higher correlations with most elements (Santos et al., 2005). However, as we are now dealing with sediment cores, the redox sensitivity of iron (Wasserman et al., 2001) may interfere with its behavior and bias the interpretation of enrichment factor. Thus we used Th as a geochemical normalizer (Fig. 2). This element has been considered a reliable indicator of the contribution of terrestrial, crust-derived materials and is relatively immobile in aqueous solutions (Delwig et al., 1999).

RESULTS AND DISCUSSION

Results of geochemical determinations are presented in Tab. 1. Based on ratios between observed element concentrations and average earth crust content (Wedepohl, 1995), the elements measured in sediments of Admiralty Bay can be separated into four groups: (i) highly enriched elements ($\text{EF} > 2$): As, Br and Sb; (ii) slightly enriched elements ($1.1 < \text{EF} < 2$): Fe, Na, Nd, Sc, U, and Zn; (iii) non-enriched elements ($0.9 < \text{EF} < 1.1$): Eu, Hf, La, Lu, Sm, Tb, and Yb; and, (iv) depleted elements ($\text{EF} < 0.9$): Ba, Ce, Co, Cr, Cs, K, Rb, and Th.

Approximately 8% of organic matter and a large fraction of muddy sediments characterize all three cores under study. The MP core had the lowest content of fine-grained sediments (mean of 77%), while CF and BP cores had means of 91 and 96% of fine-grained sediments, respectively. This difference between grain size distribution may be very important for understanding geochemistry of coastal sediments, since clay minerals are a major carrier of trace metals and REE in sediments.

The sediments of Admiralty Bay had a slightly alkaline pH (6.98 to 7.54), with a negligible depth-related variability. On the other hand, we found some strong gradient of Eh within the sedimentary environment of Admiralty Bay (Fig. 2). As expected, higher Eh values were found in surface layers. The lowest Eh value (-407 mv) was observed in the 8-10 cm layer of MP core, indicating a quite reducing environment. Even though Eh measurements in sediments should be considered semi-quantitative data due to large variability usually observed within the same sample, our results seem to represent well the general conditions of the sedimentary environment.

To access the possible occurrence of recent diagenetic processes in Antarctic sediments, we compared the profiles of some redox-sensitive elements (such as Eu, Ce, and U) with the profile of redox potential. Europium may be used for this kind of interpretation because it exists in the natural environment in both +2 and +3 oxidation states as opposed to generally +3 oxidation states for other REE. The preferential removal or adsorption of Eu^{+2} over other REE may explain Eu anomalies, and the Eu/Sm ratio is a measure of the variability of Eu anomaly. High Eu/Sm ratios may also indicate hydrothermal or volcanic activity, mainly along mid-ocean ridges and back-arc spreading centres (Delwig et al., 1999). The nearly constant Eu/Sm ratio within the sedimentary environment, which is similar to local rocks (see Lee et al., 2004) indicates that diagenesis have not played a major role in determining Eu distribution patterns.

Ce is also a redox-sensitive element that could indicate if diagenetic processes are taking place. Ce^{+3} is oxidized to Ce^{+4} in the oxygenated environments and the Ce^{+4} tends to be more rapidly removed by particle scavenging than the other REE in the +3 oxidation state. As a consequence, fractionation of Ce relative to other REEs must occur (Nozaki et al., 2000). However, in spite of strong Eh gradients, Eu/Sm and Ce/Th showed little or unpredictable variability in all three sediment cores under study (Fig. 2), indicating negligible influence of redox potential on their behavior.

In BP and MP cores, U/Th ratios also did not show some remarkable gradient, but we were not able to determine U in some samples of these cores. In turn, U/Th ratios in core CF decreased in upper layers (Fig. 2), probably as a response of a higher oxygenated environment. In fact, U enrichment has been related to depleted oxygen contents. Uranium is mobilized as U^{+6} in oxic conditions and precipitated as U^{+4} in reducing environments (Delwig et al., 1999).

A comparison with published REE data from geological units likely to broadly represent the major eroding rock types showed that some characteristics of source rock REE profiles could be recognized in our data from coastal sediments of Admiralty Bay. In Fig. 3 are showed the concentrations of REE in sediments and rocks of the King George Island normalized by average concentrations in the earth crust. Admiralty Bay sediments appear to be primarily influenced by the weathering of basaltic andesite 2 (BA2) and by lapilli tuff, to the detriment of granodiorite and basalt andesite 1 (BA1). Sediments from CF and MP appear to be more influenced by lapilli tuff weathering than sediments from BP, as evidenced by Nd concentrations (Fig. 3). BA 1 belongs to the tholeiitic basalt to basaltic andesite with positive Eu anomalies, whereas BA2 belongs to transitional basaltic andesite to andesite with negative Eu anomalies, being more distributed in the King George Island (Lee et al., 2004).

As a preliminary conclusion, comparisons with the potential source rocks of Admiralty Bay sediments suggest little alteration during diagenesis and sediment transport in



the coastal region of the King George Island, even though higher moisture content occurs in this part of Antarctica than in other areas. It is supported by studies in soils of the King George Island, where homogeneous REE distribution patterns suggest that the soil REE's were not affected much during weathering (Lee et al., 2004).

REFERENCES

- the coastal region of the King George Island, even though higher moisture content occurs in this part of Antarctica than in other areas. It is supported by studies in soils of the King George Island, where homogeneous REE distribution patterns suggest that the soil REE's were not affected much during weathering (Lee et al., 2004).

REFERENCES

Beyer, L.; Pingpank, K.; Wriedt, G.; Böltner, M. 2000. Soil formation in coastal continental Antarctica (Wilkes Land). *Geoderma* 95, 283–304.

Campbell, I.B.; Claridge, G. G. C. Antarctica: soils, weathering processes and environment. Amsterdam: Elsevier. 1987. 368 p.

Chaudhuri, S.; Cullers, R.L. 1979. The distribution of rare-earth elements in deeply buried Gulf coast sediments. *Chemical Geology*, 24: 327-338.

Dellwig, A.; Watermann, F.; Brumsack, H.J.; Gerdesb, G. 1999. High-resolution Reconstruction of a Holocene Coastal Sequence (NW Germany) Using Inorganic Geochemical Data and Diatom Inventories. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48: 617–633.

Lee, Y.L.; Lim, H.S.; Yoon, H.I. 2004. Geochemistry of soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica: Implications for pedogenesis in cold polar regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21): 4319–4333.

Machado, A.; Lima, E.F.; Chemale Jr, F.; Liz, J.D.; Ávila, J.N. 2001. Química mineral de rochas vulcânicas da Península Fildes (Ilha Rei George), Antártica. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(3): 299-306.

Nozaki, Y.; Lerche, D.; Alibo, D.S.; Snidvongs, A. 2000. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 23, pp. 3983–3994, 2000

Pichlmaier, M.; Aquino, F.E.; Silva, C. S.; Braun, M. 2004. Suspended sediments in Admiralty Bay, King George Island (Antarctica). *Brazilian Antarctic Research*, 4: 77-85.

Racuza-Suszczenski, S. 1980. Environmental conditions and functioning of Admiralty Bay (South Shetland Islands) as part of the near shore Antarctic ecosystem. *Polish Polar Research*, 1(1): 11-27.

Santos, I.R.; Silva-Filho, E.V.; Schaefer, C.E.; Albuquerque-Filho, M.R.; Campos, L. S. 2005. Heavy metals contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 185-194.

Wasserman, J.C.; Pellegatti, F.; Figueiredo, A.M.G.; Silva-Filho, E.V. 2001. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 72(2): 129-146.

Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.

Table 1: Mean and standard deviation of organic matter (OM), fine-grained sediments (<0.062), and elements in studied sediment cores. Values in mg kg^{-1} , except OM, <0.062, Fe, K, and Na, which are in %.

	CF core		MP core		BP core			CF core		MP core		BP core	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
<0.062	90.9	6.1	77.4	10.6	95.7	2.0	La	17.9	0.7	16.4	1.0	18.7	1.3
OM	8.0	0.9	8.3	4.5	8.3	0.9	Lu	0.4	0.2	0.4	0.1	0.3	0.1
As	17.0	6.9	16.6	2.3	4.5	0.8	Na	2.75	0.21	2.19	0.31	3.00	0.15
Ba	264	104	333	23	271	88	Nd	37.1	7.3	25.5	6.3	34.6	11.6
Br	79.2	18.1	49.9	9.7	54.9	15.6	Rb	60.2	11.5	77.5	14.8	50.9	15.1
Ce	44.4	1.6	41.6	1.7	48.8	1.9	Sb	0.8	0.2	1.0	0.2	0.4	0.1
Co	17.0	0.7	19.4	0.9	21.6	0.7	Sc	23.3	0.9	22.1	0.9	22.9	0.7
Cr	28.7	7.1	21.6	2.1	40.0	3.5	Sm	5.5	0.2	5.1	0.2	5.9	0.2
Cs	3.1	0.3	3.1	0.4	2.4	0.4	Tb	0.6	0.2	0.8	0.1	0.5	0.3
Eu	1.4	0.1	1.2	0.1	1.5	0.1	Th	4.7	0.3	4.2	0.3	5.1	0.2
Fe	4.89	0.13	4.99	0.23	5.15	0.18	U	2.0	0.4	1.6	0.2	2.1	0.6
K	1.83	0.54	1.80	0.47	1.67	0.26	Yb	2.0	0.1	1.8	0.1	2.0	0.2
Hf	4.3	0.2	4.0	0.2	4.7	0.3	Zn	104.1	13.0	106.0	24.6	88.9	4.4

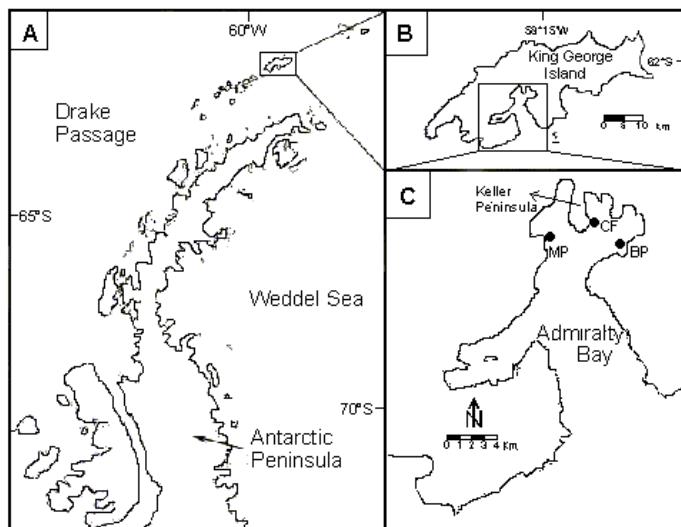


Figure 1: Study area and sampling points in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica

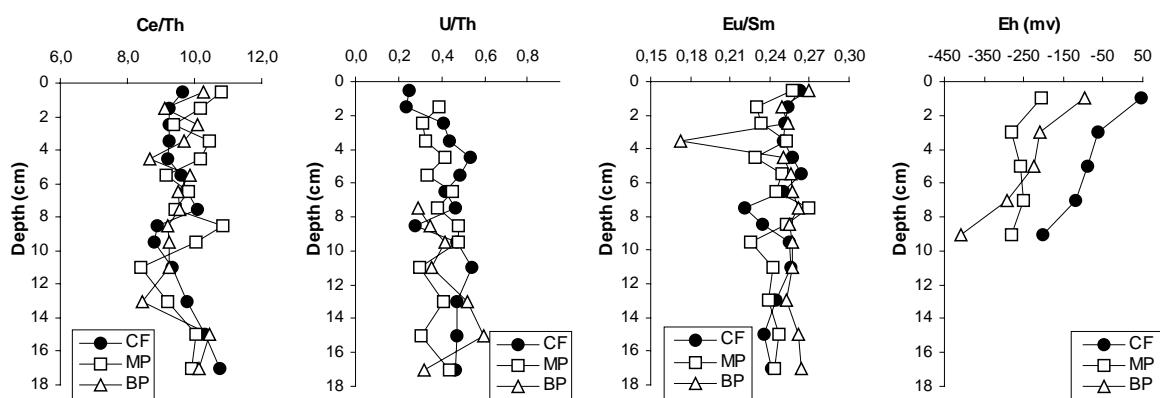


Figure 2: Vertical distribution of Eh and Ce/Th, U/Th and Eu/Sm ratios in coastal sediment cores of Admiralty bay.

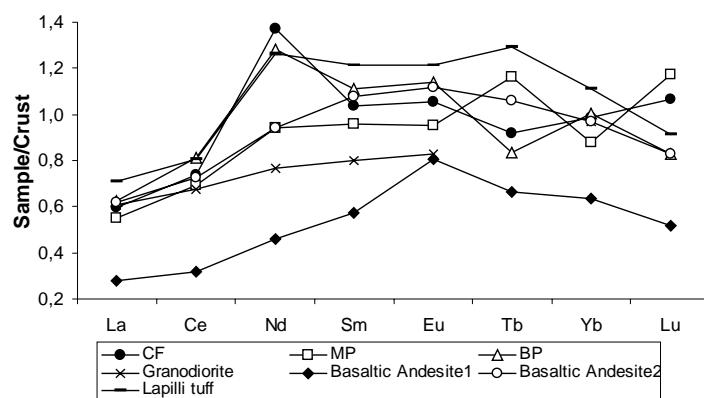


Figure 3: Concentrations of REEs in sediments and rocks (Lee et al., 2004) of the King George Island normalized by average concentrations of the earth crust (Wedepohl, 1995).



TEORES DE METAIS PESADOS, TERRAS RARAS E OUTROS ELEMENTOS EM UMA COLUNA SEDIMENTAR COLETADA PRÓXIMO À ESTAÇÃO COMANDANTE FERRAZ, ANTÁRCTICA

A. M. G. Figueiredo¹, C. C. Martins², R. C. Montone², R. C. L. Figueira³, M. G. Tessler² E M. M. De Mahiques²

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Laboratório de Análise por Ativação, R. do Matão, Travessa R, 400, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

2. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Depto. Oceanografia Química e Geológica, Pça. do Oceanográfico, 191, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

3. Universidade Cruzeiro do Sul, Centro de Tecnologia e Ciências Exatas, R. Dr. Ussel Cirilo, 225, 08060-090, São Paulo, SP, Brasil

Palavras-chave: Sedimentos, Antártica, Terras Raras, Análise por Ativação com Nêutrons

INTRODUÇÃO

A Antártica é considerada uma das regiões menos influenciadas por ações antrópicas no mundo (Ciaralli, 1998), porém, apesar de possuir uma mínima atividade humana e nenhum processo industrial significativo, o longo histórico da exploração dos recursos vivos do ecossistema marinho antártico durante os últimos dois séculos, indica que não se pode negligenciar os impactos desta atividade humana (Cripps, 1992; Martins, 2001)

Nas últimas décadas, o aumento do interesse científico e as intensas atividades em torno das estações de pesquisa têm contribuído para uma maior fixação humana no continente antártico e para a introdução de agentes antropogênicos, caracterizados muitas vezes por fontes pontuais de poluição, como a descarga de esgotos, derivados de petróleo, a combustão de combustíveis fósseis e dejetos (Martins, 2001)

Além da poluição orgânica, deve-se destacar a poluição por metais, provenientes ou da circulação atmosférica, que alcança as regiões polares, ou das correntes marinhas, que pode contribuir para um aumento dos níveis destes elementos nesta região (Ciaralli *et al.*, 1998; Giordano *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 2004)

Dentro deste contexto, e devido às suas características físico-químicas, os sedimentos marinhos são uma

importante fonte de informação da atividade antrópica em determinada região. Os resultados obtidos ao longo de uma coluna sedimentar associado aos dados de taxa de sedimentação ou datação possibilitam o estabelecimento de um histórico da contaminação ou enriquecimento de determinado contaminante em uma região de interesse.

Neste sentido, este trabalho apresenta os resultados obtidos dos níveis de metais ao longo de uma coluna sedimentar coletada próximo à base brasileira Comandante Ferraz, na Antártica. O objetivo deste trabalho foi o de investigar uma alteração dos níveis de metais na região a partir da ocupação da área, visto que, na mesma região, localizam-se outras bases científicas pertencentes ao Peru (Macchu Pichu) e à Polônia (Henryk Arctowski).

ÁREA DE ESTUDO, COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A área de estudo está localizada na parte sudeste da Ilha do Rei George, ao sul das Ilhas Shetland. Um testemunho foi coletado utilizando um tubo de PVC (10x30 cm) em uma região próxima à Estação Comandante Ferraz, a 50 m da costa (62°05.13'S, 58°23.15'W). A figura 1 apresenta o ponto de coleta.

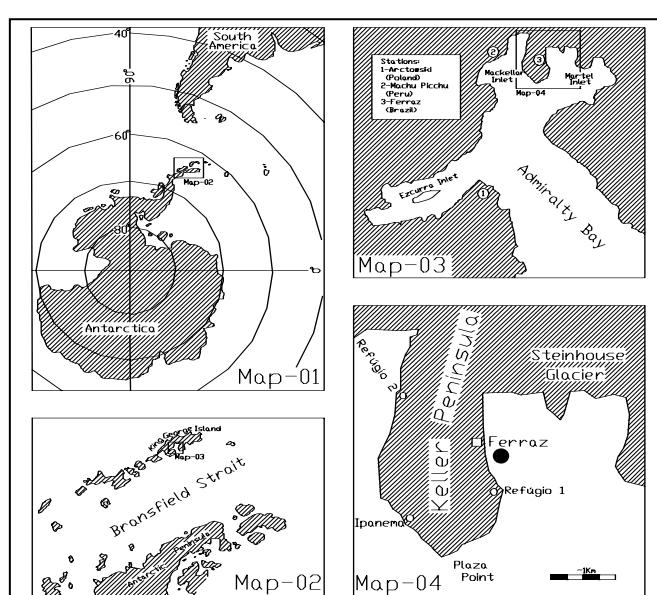


Figura 1. Ponto de coleta do testemunho na região Antártica.



Subseqüentemente, o testemunho foi fatiado a cada 2 cm, e as amostras colocadas em estufa a 50°C para secagem e posterior análise dos seguintes metais por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI): La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, U, Th, Hf, Ba, Cs, Sc, Rb, Co, Cr, Zn, As, Sb e Fe.

PARTE EXPERIMENTAL

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL

As amostras de sedimento (aproximadamente 100 mg) foram irradiadas no reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-

CNEN/SP) por 16 horas em um fluxo de nêutrons de 10^{12} n cm $^{-2}$ s $^{-1}$. A medida da atividade gama produzida pelos radionuclídeos formados foram feitas em um detector de Ge hiperpuro modelo GX20190 da Canberra. Os espectros de raios gama foram analisados utilizando o programa VISPECT. A exatidão e precisão do método foram verificadas pela análise do material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) e Soil-7 (IAEA), mostrando uma boa precisão e exatidão analítica, com erros relativos e desvios inferiores a 10%. Os resultados obtidos para as amostras analisadas estão apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Níveis de Ba, Cs, Sc, Rb, Co, Cr, Zn, As e Sb, em $\mu\text{g g}^{-1}$, ao longo da coluna sedimentar. Os valores de Fe estão em porcentagem.

Prof. (cm)	Ba	Cs	Sc	Rb	Co	Cr	Zn	As	Sb	Fe (%)
(0-2)	343 ± 24	$2,66 \pm 0,02$	$21,1 \pm 0,8$	49 ± 1	$16,19 \pm 0,05$	$26,4 \pm 0,5$	75 ± 7	$10,2 \pm 0,9$	$0,78 \pm 0,01$	$4,28 \pm 0,04$
(2-4)	332 ± 23	$2,94 \pm 0,02$	$21,4 \pm 0,8$	46 ± 1	$16,20 \pm 0,05$	$28,1 \pm 0,6$	79 ± 7	$8,9 \pm 0,8$	$0,68 \pm 0,01$	$4,24 \pm 0,04$
(4-6)	321 ± 22	$2,42 \pm 0,02$	$21,1 \pm 0,8$	$44,4 \pm 0,9$	$16,71 \pm 0,05$	$25,6 \pm 0,5$	80 ± 7	$9,7 \pm 0,9$	$0,76 \pm 0,01$	$4,23 \pm 0,04$
(6-8)	339 ± 24	$2,32 \pm 0,02$	$21,1 \pm 0,8$	$44,1 \pm 0,9$	$17,14 \pm 0,05$	26 ± 2	77 ± 7	$8,0 \pm 0,7$	$0,69 \pm 0,01$	$4,30 \pm 0,04$
(8-10)	305 ± 21	$2,69 \pm 0,02$	$21,2 \pm 0,8$	$46,5 \pm 0,9$	$18,01 \pm 0,05$	24 ± 2	75 ± 7	$10,5 \pm 0,9$	$0,63 \pm 0,01$	$4,54 \pm 0,05$
(10-12)	346 ± 24	$2,44 \pm 0,02$	$21,0 \pm 0,8$	51 ± 1	$18,0 \pm 0,1$	25 ± 2	80 ± 7	13 ± 1	$0,65 \pm 0,01$	$4,53 \pm 0,04$
(12-14)	307 ± 28	$2,69 \pm 0,07$	$21,4 \pm 0,8$	52 ± 2	$17,6 \pm 0,2$	26 ± 3	72 ± 2	$7,9 \pm 0,6$	$0,71 \pm 0,05$	$4,55 \pm 0,02$
(14-16)	323 ± 30	$2,98 \pm 0,08$	$21,6 \pm 0,8$	48 ± 2	$16,7 \pm 0,2$	26 ± 3	84 ± 2	$6,4 \pm 0,5$	$0,62 \pm 0,04$	$4,41 \pm 0,02$
(16-18)	311 ± 28	$3,18 \pm 0,08$	$22,5 \pm 0,8$	57 ± 2	$17,9 \pm 0,2$	30 ± 4	79 ± 2	$7,7 \pm 0,6$	$0,70 \pm 0,05$	$4,65 \pm 0,02$
(18-20)	255 ± 23	$2,55 \pm 0,06$	$21,6 \pm 0,8$	43 ± 2	$17,1 \pm 0,2$	26 ± 3	83 ± 2	$7,9 \pm 0,6$	$0,60 \pm 0,04$	$4,59 \pm 0,02$
(20-22)	287 ± 26	$2,59 \pm 0,07$	$21,8 \pm 0,8$	54 ± 2	$18,3 \pm 0,2$	29 ± 3	74 ± 2	$9,0 \pm 0,7$	$0,66 \pm 0,04$	$4,76 \pm 0,02$
(22-24)	307 ± 28	$2,15 \pm 0,05$	$21,4 \pm 0,8$	46 ± 2	$18,1 \pm 0,2$	29 ± 3	72 ± 2	$12,8 \pm 0,9$	$0,69 \pm 0,05$	$1,83 \pm 0,01$
(24-26)	298 ± 27	$2,30 \pm 0,06$	$21,6 \pm 0,8$	49 ± 2	$18,3 \pm 0,2$	28 ± 3	71 ± 2	$9,6 \pm 0,7$	$0,66 \pm 0,04$	$4,73 \pm 0,02$
Mín.	255 ± 23	$2,15 \pm 0,05$	$21,0 \pm 0,8$	43 ± 2	$16,19 \pm 0,05$	24 ± 2	71 ± 2	$6,4 \pm 0,5$	$0,60 \pm 0,04$	$1,83 \pm 0,01$
Máx.	346 ± 24	$3,18 \pm 0,08$	$22,5 \pm 0,8$	57 ± 2	$18,3 \pm 0,2$	30 ± 4	84 ± 2	$12,8 \pm 0,9$	$0,78 \pm 0,01$	$4,76 \pm 0,02$

Tabela 2. Níveis de terras raras, U, Th e Hf, em $\mu\text{g g}^{-1}$, ao longo da coluna sedimentar.

Prof. (cm)	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Th	Hf
(0-2)	$18,2 \pm 0,9$	46 ± 1	29 ± 1	$5,5 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,06$	$1,9 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,2$	$4,85 \pm 0,03$	$4,4 \pm 0,3$
(2-4)	$19,7 \pm 1,0$	50 ± 1	$26,9 \pm 0,9$	$5,8 \pm 0,2$	$1,41 \pm 0,06$	$0,51 \pm 0,06$	$1,9 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,2$	$4,73 \pm 0,03$	$4,3 \pm 0,3$
(4-6)	$18,5 \pm 0,9$	47 ± 1	36 ± 1	$4,9 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,06$	$2,2 \pm 0,3$	$0,26 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,2$	$4,66 \pm 0,03$	$4,5 \pm 0,3$
(6-8)	20 ± 1	49 ± 1	32 ± 1	$5,7 \pm 0,3$	$1,36 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,06$	$1,9 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,2$	$4,58 \pm 0,03$	$4,4 \pm 0,3$
(8-10)	$18,9 \pm 0,9$	47 ± 1	36 ± 1	$5,4 \pm 0,2$	$1,37 \pm 0,05$	$0,46 \pm 0,06$	$1,9 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,2$	$4,93 \pm 0,03$	$4,3 \pm 0,3$
(10-12)	20 ± 1	47 ± 1	$27,7 \pm 0,9$	$6,0 \pm 0,3$	$1,41 \pm 0,06$	$0,57 \pm 0,06$	$2,0 \pm 0,3$	$0,12 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,3$	$4,83 \pm 0,03$	$4,5 \pm 0,3$
(12-14)	$18,7 \pm 0,3$	48 ± 3	29 ± 1	$5,8 \pm 0,3$	$1,40 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,10$	$2,07 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,01$	$2,39 \pm 0,06$	$4,88 \pm 0,09$	$4,2 \pm 0,2$
(14-16)	$17,9 \pm 0,3$	45 ± 2	$23,7 \pm 0,9$	$5,5 \pm 0,3$	$1,36 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,08$	$1,78 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,04$	$4,74 \pm 0,09$	$4,1 \pm 0,2$
(16-18)	$18,0 \pm 0,3$	46 ± 3	$25,3 \pm 0,9$	$5,6 \pm 0,3$	$1,40 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,08$	$1,78 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,06$	$4,64 \pm 0,09$	$4,3 \pm 0,2$
(18-20)	$17,8 \pm 0,3$	45 ± 2	$23,9 \pm 0,8$	$5,5 \pm 0,3$	$1,38 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,07$	$1,94 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,04$	$4,58 \pm 0,09$	$4,3 \pm 0,2$
(20-22)	$20,3 \pm 0,3$	52 ± 3	$27,5 \pm 1,0$	$6,1 \pm 0,4$	$1,53 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,08$	$2,06 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,04$	$4,96 \pm 0,09$	$4,8 \pm 0,2$
(22-24)	$19,8 \pm 0,3$	50 ± 3	$30,5 \pm 1,1$	$6,0 \pm 0,4$	$1,44 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,09$	$2,11 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,05$	$4,99 \pm 0,09$	$4,7 \pm 0,2$
(24-26)	$21,7 \pm 0,4$	53 ± 3	$35,9 \pm 1,1$	$5,9 \pm 0,4$	$1,63 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,08$	$1,90 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,04$	$4,94 \pm 0,09$	$4,4 \pm 0,2$
Mín.	$17,9 \pm 0,3$	45 ± 2	$23,7 \pm 0,9$	$4,9 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,05$	$0,46 \pm 0,06$	$1,90 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,04$	$4,58 \pm 0,09$	$4,1 \pm 0,2$
Máx.	$21,7 \pm 0,4$	53 ± 3	36 ± 1	$6,1 \pm 0,4$	$1,63 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,10$	$2,2 \pm 0,3$	$0,29 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,2$	$4,99 \pm 0,09$	$4,8 \pm 0,2$



Os resultados obtidos mostraram não haver uma alteração significativa dos níveis de metais ao longo da coluna sedimentar. Observa-se que os metais associados à atividade antrópica como Co, Cr, Zn, (Fig 2), Ba (Fig. 3) e As e Sb, não apresentaram um aumento significativo da concentração em direção ao topo do testemunho, mostrando um padrão de distribuição semelhante ao escândio, considerado como elemento conservativo (Fig. 4). Os níveis de Cr e Zn foram da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Santos *et al.*

(2005), para sedimentos de superfície coletados na mesma região. Com o objetivo de fazer um estudo mais detalhado do comportamento dos metais ao longo da coluna sedimentar foi calculado o Fator de Enriquecimento (FE).

Este cálculo, introduzido por Muller (1979), permite uma noção da poluição por metais em determinada região. O fator de enriquecimento (FE) pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$FE = \left(\frac{C_{Metal}}{C_{Sc}} \right) \bigg/ \left(\frac{C_{Metal(BG)}}{C_{Sc(BG)}} \right)$$

sendo,

C_{Metal} a concentração do metal na camada i do sedimento;

C_{Sc} a concentração do Sc na camada i do sedimento;

$C_{Metal(BG)}$ a concentração do metal no *background*, neste caso foi utilizada a camada correspondente a 26 cm;

$C_{Sc(BG)}$ a concentração do Sc no *background*, neste caso também foi utilizada a camada correspondente a 26 cm;

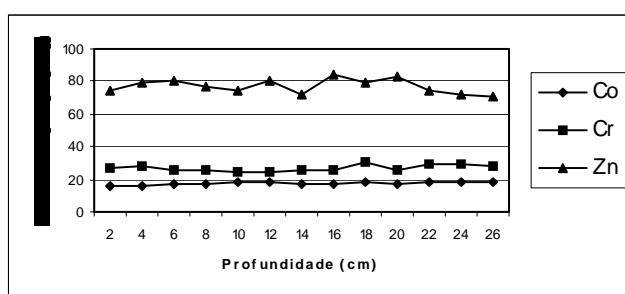


Figura 2. Concentração de Co, Cr e Zn no testemunho analisado

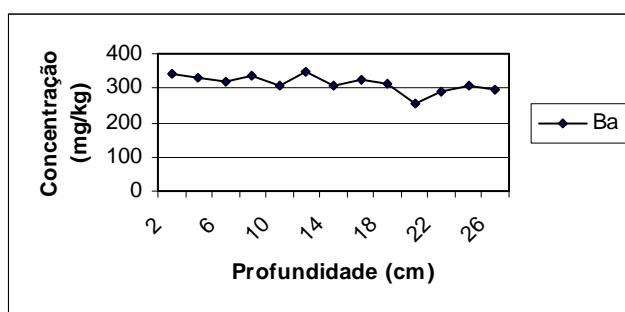


Figura 3. Concentração de Ba no testemunho analisado

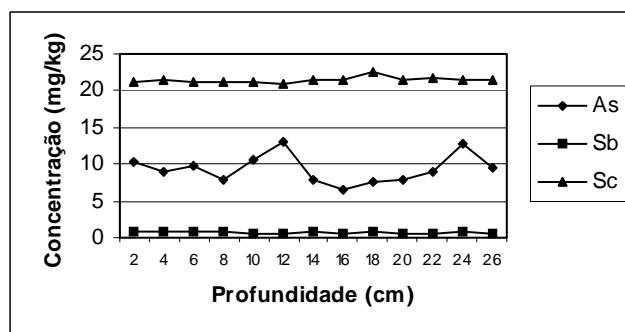


Figura 4. Concentração de As, Sb e Sc no testemunho analisado



Quando FE é igual a 1, a principal fonte do metal é considerada a crosta, se FE é maior que 1, existem fontes adicionais além da entrada natural e se FE é menor que 1, a fonte local pode ter sido diluída por algum tipo de material, como carbonatos (Belkin & Sparck, 1993)

Os fatores de enriquecimento dos metais em função da profundidade estão apresentados na Figura 5. Observa-se um enriquecimento dos metais Ba, Zn, As e Sb, sendo que o Zn apresentou um enriquecimento significativo ao longo de toda a coluna sedimentar.

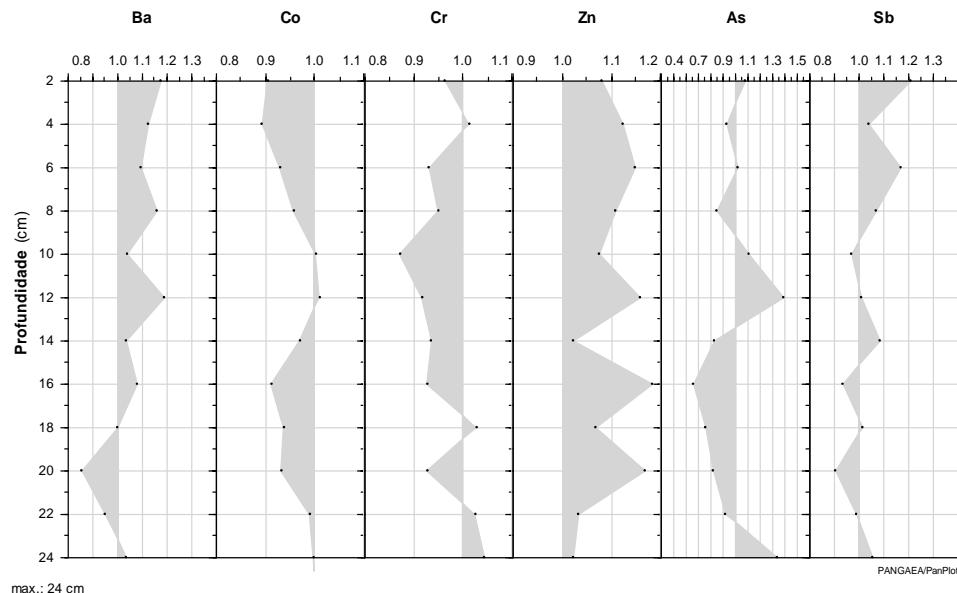


Figura 5: Fatores de enriquecimento para os seguintes elementos: Ba, Co, Cr, Zn, As e Sb.

De acordo com Santos *et al.* (2005), após 19 anos de atividades, a Estação Comandante Ferraz aumentou as concentrações naturais de Zn nos sedimentos de superfícies de suas adjacências em 70-80%. Entretanto, os resultados obtidos para o Zn ao longo da coluna sedimentar analisada mostraram um teor praticamente constante de Zn, não indicando uma contaminação e sim uma característica natural dos sedimentos da área estudada.

Já para o Ba, os valores obtidos ao longo da coluna foram, em média, cerca de oito vezes mais altos que os encontrados por Santos *et al.* (2005), aproximando-se dos valores de Ba nas rochas vulcânicas locais (Gronoweg e Beunk, 1992 *in* Santos *et al.*, 2005; Machado *et al.*, 1998), mostrando não ser este elemento oriundo de contaminação antrópica. Uma boa indicação desse fato é

que a distribuição dos elementos terras raras normalizados por um padrão condritico (Fig. 6) mostra um enriquecimento em elementos terras raras leves (ETRL), com a razão La/Yb entre 8,4 e 11,4, como nas rochas vulcânicas locais (Machado *et al.*, 1998, 2005).

Os valores de Hf são da mesma ordem de grandeza das rochas locais, porém para o Rb, os valores encontrados nos sedimentos são cerca de 2,5 vezes maiores que os teores nas rochas (Machado *et al.*, 1998). As baixas concentrações de Rb observadas nas rochas podem estar relacionadas a magmas não diferenciados (Machado *et al.*, 2005). Para os outros elementos analisados não foram encontrados parâmetros de comparação e são uma contribuição para ao conhecimento de sua concentração em testemunhos de sedimentos antárticos.

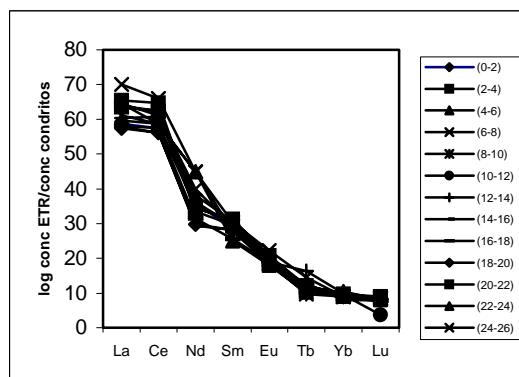


Figura 6. Distribuição dos ETR na coluna sedimentar normalizada por um padrão condritico



CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que não houve uma alteração dos níveis de metais no testemunho estudado que caracterize uma contaminação por atividade antrópica, uma vez que não foi observado um enriquecimento significativo de nenhum dos metais analisados em direção ao topo da coluna sedimentar. Deve-se, porém, levar em conta que estes resultados referem-se a apenas um testemunho, sendo uma indicação dos prováveis níveis naturais dos elementos analisados nos sedimentos próximos à Estação Comandante Ferraz. Os padrões de distribuição dos elementos terras raras normalizados em relação aos meteoritos condrícticos foram semelhantes aos das rochas locais, indicando que os altos teores de bário encontrados e o enriquecimento de Zn ao longo da coluna, em relação ao escândio como elemento conservativo, podem ser atribuídos a características naturais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro obtido pelo Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR), Ministério do Meio Ambiente (MMA) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Além disso, agradecem o suporte logístico da Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM) e os mergulhadores Paulo Cesar Paiva e Maurício Gil Vianna.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Belkin, H.E.; Sparck, H.M. 1993. Mercury, arsenic antimony and selenium contents of sediment from the Kuskokwin river, Bethel, Alaska, USA. *Environ. Geology*, 22: 106-110.
- Ciaralli, L.; Giordano, R.; Lombardi, G.; Beccaloni, E.; Costantini, S. 1998. Antarctic marine sediments: distribution of elements and textural characters. *Microchemical Journal*, 59: 77-88.
- Cripps, G.C. 1990. Hydrocarbons in seawater and pelagic organisms of the southern ocean. *Polar Biology*, 10:393-402.
- Giordano, R.; Lombardi, G.; Ciaralli, L.; Beccaloni, E.; Sepe, A.; Ciprotti, M.; Costantini, S. 1999. Major and trace elements in sediments from Terra Nova Bay, Antarctica. *The Science of the Total Environment*, 227: 29-40.
- Gronoweg, W.J., Beunk, F.F. 1992. The petrology and geochemistry of King George Island supergroup and Admiralty Bay group volcanics, South Shetland Islands. In: López-Martinez, J. (Ed.), *Geología de la Antártida Occidental*, pp. 46-60. Salamanca: III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología.
- Machado, A.; Chemale Jr., F.; de Lima, E. F.; Figueiredo, A.M.G. 1998. Petrologia das Rochas Vulcânicas das Penínsulas Fildes, Ilha Rei George, Antártica. *Pesquisas*, 25, 1: 35-42.
- Machado, A.; de Lima, E.F.; Chemale Jr., F.; D. Morata; Oteiza, O.; Almeida, D.P.M.; Figueiredo, A.M.G.; Alexandre, F.M.; Urrutia, J.L. 2005. Geochemistry constraints of Mesozoic-Cenozoic calc-alkaline magmatism in the South Shetland arc, Antarctica. *Journal of South American Earth Sciences*, 18: 407-425.
- Martins, C. 2001. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. *Dissertação de Mestrado*. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo. 113 p.
- Santos, I. R.; Schaefer, C. E.; Silva-Filho, E. V.; Albuquerque, M.; Albuquerque-Filho, M. R. 2004. Contaminantes antrópicos em ecossistemas antárticos: estado-de-arte. In: Schaeffer, C. E.; Francelino, M. R.; Simas, F. B.; Albuquerque Filho, M. R. (Eds.), *Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima: Baía do Almirantado, Ilha Rei George*. NEPUT, Viçosa, pp. 95-106.
- Santos, I.R.; Silva-Filho, E.V.; Schaefer, C.E. G.R.; Albuquerque-Filho, M.R.; Campos, L.S. 2005. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 185-194.



MODELO DE ATENUAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DO ARSÊNIO E CRÔMIO NA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO

Ribeiro A.P.¹, Figueiredo A.M.G.¹, Wasserman, J.C.², Santos J.O.¹, Cortez, V.D.¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Laboratório de Análise por Ativação Neutônica, CP 11049, 05422-970, São Paulo, SP, anamaria@ipen.br.

² Departamento de Análise Geo-Ambiental, Instituto de Geociência, UFF, Av. Litorânea s/n, 24210-340, Niterói, RJ

Palavras-chave: Baía De Sepetiba; Modelo de Atenuação da Concentração; Sedimentos

INTRODUÇÃO

O modelo de atenuação foi proposto por Wasserman e Queiroz (2004) para descrever o gradiente de concentrações de mercúrio em sedimentos da Enseada dos Tainheiros (Baía de Todos os Santos), a partir de uma possível fonte (indústria de cloro-soda) até locais mais afastados, onde as concentrações pudessem ser consideradas naturais. O objetivo foi determinar o raio de impacto de uma fonte conhecida, por meio de uma equação que descrevesse o gradiente da concentração. Acompanhando as concentrações no sedimento a partir da amostra próxima à fonte até a amostra mais distanciada, supunha-se que os valores deveriam cair à medida que aumentava a distância da fonte emissora. O modelo de Wasserman e Queiroz (2004) partiu de um princípio muito utilizado para a modelização da dispersão de poluentes em meio aquoso, que é a difusão descrita pela lei de Fick. (difusão molecular ou turbulenta) que assume o meio aquoso como homogêneo. O modelo proposto por Queiroz simula a mobilidade dos metais, partindo do princípio de que quanto mais móvel encontra-se o metal, mais bem distribuído este se encontra espacialmente.

Embora o modelo de Wasserman e Queiroz (2004) tenha estabelecido as bases teóricas da atenuação das concentrações, seu artigo introduziu um método para a representação da atenuação que não era muito preciso.

Neste trabalho, objetiva-se a aplicação do modelo da atenuação das concentrações de arsênio e de crômio a fim de se determinar a mobilidade destes elementos. O

modelo de atenuação foi construído de maneira distinta ao apresentado por Wasserman e Queiroz (2004). Após a construção dos mapas de isoteores de metais, foram selecionados "hot spots", ou seja, áreas de mais elevada concentração dos elementos de interesse, neste caso As e Cr, e, a partir destes "hot spots", foram traçadas radiais em todas as direções que são interrompidas nos locais onde as concentrações são mínimas.

O modelo foi utilizado para amostras de sedimentos coletadas na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.

Há alguns anos, a baía de Sepetiba vem sendo foco de estudos ambientais (Lacerda *et al.*, 1987; Rodrigues, 1990; Pellegatti *et al.*, 2001; Wasserman & Queiroz, 2002), uma vez que, devido à política de incentivo do crescimento industrial, a região tem sofrido as consequências negativas de um desenvolvimento não sustentável, como, por exemplo, o lançamento de efluentes industriais, potencialmente tóxicos em suas águas. Além disso, o crescimento populacional de uma forma não planejada, no entorno da baía, contribui com o lançamento de esgotos domésticos no espelho d'água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 67 amostras de sedimentos, utilizando-se um amostrador busca-fundo tipo Van Veen (Rubio & Ure, 1993). As amostras foram, então, acondicionadas em sacos de polietileno e congeladas a -20°C.

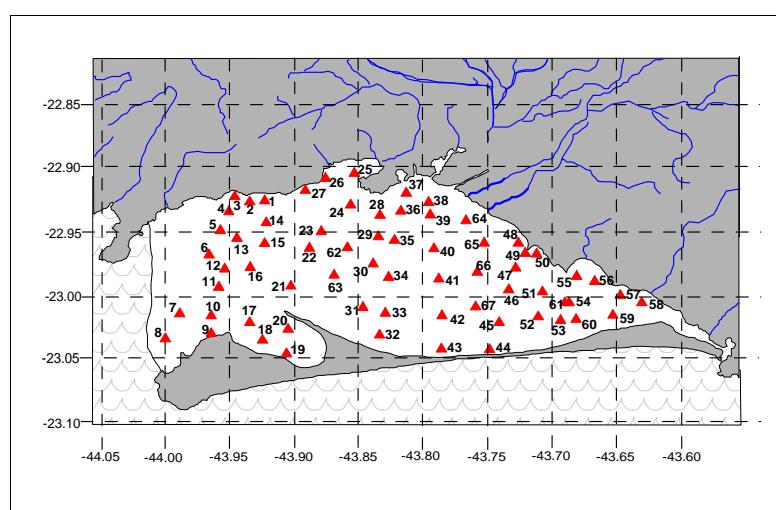


Figura 1: Pontos de coleta das amostras de sedimentos



A determinação das concentrações totais dos elementos estudados foi obtida utilizando-se a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI). Foram pesados cerca de 150 mg de amostra e do material de referência Buffalo River Sediment, em sacos de polietileno selados a quente. Além das amostras e do material de referência, foram pipetadas alíquotas de soluções padrão (SPEX-CERTIPREP), com concentrações conhecidas dos elementos, em papel de filtro Whatman nº 40 (1cm²). Amostras e padrões foram irradiados por 16 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de 10¹³ n cm⁻² s⁻¹, no reator nuclear IEA-R1 do IPEN. As medidas de radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama, consistindo de um detector de germânio hiperpuro modelo GMX2019. Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias e a segunda cerca de 15 dias após a irradiação.

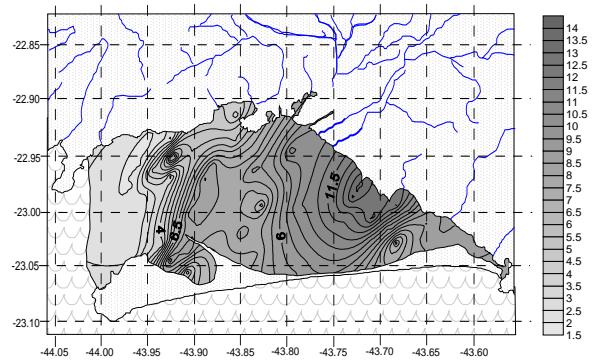


Figura 2: Mapa de isoteores de As em mg kg⁻¹.

A partir destes resultados foram gerados os mapas de isolinhas de concentrações, que são apresentados nas figuras 2 e 4, posteriormente, foram identificados os “hot spots”, onde foram traçadas as radiais. Várias radiais foram inseridas, em função do número de “hot spots”. Em seguida, criou-se um arquivo, no programa SURFER, com as coordenadas e a concentração dos pontos onde as radiais cortavam as linhas de isoteores. Este arquivo foi exportado para o Excel, onde a distância (D) entre os pontos consecutivos foi calculada trigonométricamente pelas suas coordenadas geográficas e o valor da atenuação (A) para cada intervalo de isolinha, utilizando-se a equação: $A = \Delta[Me] D^{-1}$, onde $\Delta[Me]$ é a diferença entre a concentração da primeira isolinha e a segunda e D é a distância entre duas isolinhas consecutivas. Novamente no programa SURFER, foram gerados os mapas de atenuação para cada um dos elementos estudados (Fig. 3 e 5).

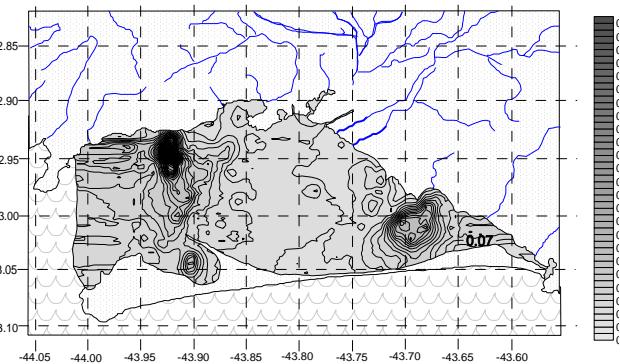


Figura 3: Variação de atenuação de As na baía.

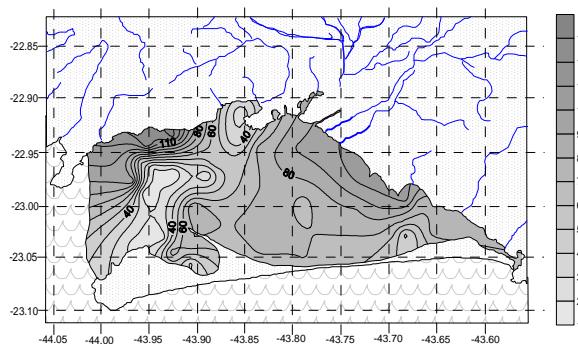


Figura 4: Mapa de isoteores de Cr em mg kg⁻¹.

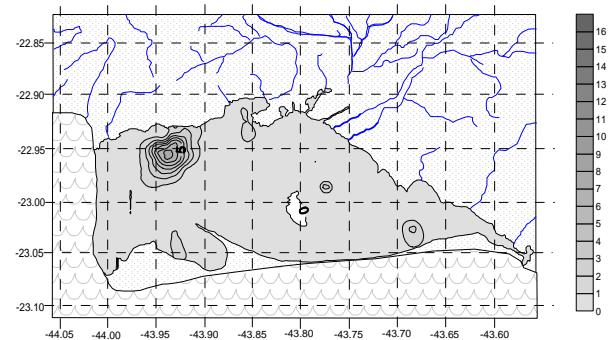


Figura 5: Variação de atenuação de Cr na baía.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O intervalo de concentração obtido para o As ficou entre 1,7 a 11,4 mg kg⁻¹ e para o Cr ficou entre 12 e 129 mg kg⁻¹. Tanto o As como o Cr (Figs. 2 e 4) apresentaram concentrações relativamente elevadas, em associação com a cidade de Itacuruçá, principalmente na saída Oeste do canal entre a Ilha de Itacuruçá e o continente. Aparentemente a fonte destes elementos é totalmente diversa das concentrações de Zn e Cd (Wasserman, 2002), e parece associada a alguma atividade urbana ou

(mais provavelmente) aos pequenos estaleiros instalados nas áreas. Com relação aos mapas de atenuação (Figs. 3 e 5) observou-se para os dois elementos uma homogeneidade muito grande ao longo da baía, indicando elevada mobilidade destes elementos. O modelo parece responder quando existe algum tipo de fonte bem definida, mas quando não existem aportes significativos, a homogeneidade de concentrações ao longo do sistema determina uma atenuação reduzida. Neste caso, a baixa atenuação de concentração não implica necessariamente



em alta mobilidade. Para o As, as atenuações se apresentaram mais significativas na parte Oeste da baía, apesar de uma hidrodinâmica mais intensa, e também no fundo da baía. Já para o Cr, as maiores atenuações foram observadas apenas na parte Oeste. Nesta área, carreadores químicos como os sulfetos podem estar retendo os metais no sedimento, restringindo a mobilidade dos elementos.

CONCLUSÕES

Os mapas de atenuação gerados para o As e Cr permitiram observar uma mobilidade mais restrita para estes elementos na região central da Baía de Sepetiba, ao longo da saída dos rios afluentes (ao Norte) que podem estar atuando como barreira geoquímica. O despejo de sedimentos contaminados por meio dos rios, deve provocar a imobilização de vários elementos, como é o caso do As e Cr, aumentando suas concentrações. Entretanto, os elementos não são transportados e consequentemente, os mesmos são diluídos neste local.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Lacerda, L.D, Pfeiffer, WC, Fiszman, M. 1987. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba bay, S.E. Brazil, *Sci. Tot. Environm.* 65, 163-173.
- Pellegatti F, Figueiredo, AMG, Wasserman, JC. 2001. Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newsletter, The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 25, 307-315.
- Rodrigues, P.P.G.W. 1990. Aporte de Metais Pesados para a Baía de Sepetiba e seu Comportamento na Região Estuarina. *Dissertação de Mestrado, Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói*, 161 pp.
- Rubio, R e Ure, A.M. 1993. Approaches to Sampling and Sample Pretreatments for Metal Speciation in Soils and Sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51, 205-217.
- Wasserman JC, Queiroz EL 2004. The attenuation of concentrations model: A new method for assessing mercury mobility in sediments. *Quim. Nova*, 27:17-21.
- Wasserman, J. C, Queiroz, E. L. 2002. Attenuation model as an alternative for fractionation procedures for the evaluation of mercury mobility in sediments of the Tainheiros cove, Bahia, Brazil., *Journal of Soils and Sediments* (submitted).
- Wasserman JC. 2002. Estudo da mobilidade e toxicidade dos metais em sedimentos da baía de Sepetiba. *Fundação Ricardo Franco/FEEMA, Niterói*. 28 p.

VARIAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS

Rodrigo da Costa Portilho Ramos^{1,2}; Cátia Fernandes Barbosa¹; Aristóteles de Moraes Rios Netto²

¹Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, Departamento de Geoquímica, UFF, rcp Ramos@yahoo.com.br e catia@geoq.uff.br;

²Laboratório de Bioestratigrafia, Paleoambientes e Paleoclima, Depto. de Geologia, Instituto de Geociências, UFRJ, rios.netto@geologia.ufrj.br

Palavra-chave: Isótopos Estáveis, Foraminíferos Planctônicos, Paleoclima, Paleoceanografia

INTRODUÇÃO

Os oceanos desempenham um importante papel no controle do clima mundial, sendo responsáveis, juntamente com a circulação atmosférica, pela manutenção do equilíbrio térmico do planeta. As freqüentes oscilações climáticas ocorridas durante o Quaternário provocaram grandes transformações na biodiversidade, na dinâmica de circulação oceânica e principalmente nas propriedades físico-químicas dos oceanos.

Entender a dinâmica das variações climáticas, suas causas e os impactos causados por elas, possibilita a construção de modelos evolutivos paleoclimáticos e paleoceanográficos, que permitem o desenvolvimento de estratégias para prever a evolução futura e proteger os sistemas climáticos regionais e globais atuais. Assim, há um grande interesse no conhecimento sobre o clima do Atlântico Sul durante o Quaternário, pois além de interligar os oceanos Índico e Pacífico e ser local de origem de importantes massas d'água de fundo que participam da circulação termohalina (p.ex., *Antarctic Intermediate Water* – AAIW, *Antarctic Bottom Water* – AABW), essa área é a principal fornecedora de calor para a porção setentrional do Atlântico (Gordon, 1996; Reid, 1996; Curry & Oppo, 2005).

A concentração relativa dos isótopos de O^{16/18} variou ao longo do Quaternário, devido principalmente ao maior acúmulo de O¹⁶ (isótopo mais leve) nas calotas polares em épocas glaciais, o que provocou um aumento na concentração do O¹⁸ nos oceanos durante as glaciações. Uma vez que a precipitação do CaCO₃ ocorre em equilíbrio com o ambiente, e o fracionamento isotópico do oxigênio na água do mar é dependente da temperatura (Emiliani, 1955), é possível identificar variações paleoclimáticas através da composição isotópica das carapaças de foraminíferos encontradas nos sedimentos marinhos.

Outra ferramenta importante no estudo paleoclimático em áreas oceânicas é a alta sensibilidade dos foraminíferos planctônicos às variações na temperatura e salinidade da água do mar (Bé, 1959 e 1960; Prell & Damuth, 1978; Boltovskoy, 1962; Boltovskoy *et al.*, 1996), com decorrente flutuação na diversidade e abundância relativa dos vários táxons. Logo é possível correlacionar as variações isotópicas com a freqüência dos táxons de foraminíferos planctônicos adaptados a

água quentes e frias, fazendo inferências sobre o clima de uma região. O presente trabalho pretende identificar as variações climáticas ao longo do testemunho JPC-95, coletado na margem continental Sul brasileira através da análise geoquímica de isótopos estáveis de oxigênio extraídas das carapaças de foraminíferos planctônicos, correlacionando-os com a freqüência de táxon de foraminíferos planctônicos adaptados a águas frias e quentes significativos em termos paleoclimáticos.

ÁREA DE ESTUDO

A margem continental Sul brasileira abrange, entre outras bacias, a Bacia de Santos com uma área de 275.000 km² localizada entre as latitudes 23° e 28° S (Fig. 1). Seu limite Norte, com a Bacia de Campos, é dado pelo alto de Cabo Frio, enquanto a plataforma de Florianópolis marca o limite sul, com a Bacia de Pelotas (Pereira & Feijó, 1994).

A leste, a Bacia de Santos está em continuidade estrutural e estratigráfica com o platô de São Paulo, uma importante feição geomorfológica localizada entre as latitudes 21° e 28° S. O limite batimétrico da Bacia de Santos está a cerca de 2.000 metros de lâmina d'água. Ao sul da Bacia de Santos localiza-se a zona de convergência Subtropical/Subantártica (Boltovskoy, 1981), uma área de encontro entre as águas quentes da corrente do Brasil com as águas frias da corrente das Malvinas. Boltovskoy *et al.*, 1996) observou que essa zona sofre oscilações sazonais, variando entre 48° S durante o verão e 31° S durante o inverno, chegando, nessa estação, próximo ao limite sul da bacia de Santos (28° S). Possivelmente essa sazonalidade foi mais forte durante as variações climáticas do Quaternário o que pode explicar as flutuações da fauna de foraminíferos planctônicos ao longo dos testemunhos marinhos.

MATERIAL E MÉTODOS

O material estudado no presente trabalho foi coletado em 1998, durante o cruzeiro KNORR 159-5 do Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI; Massachusetts, EUA), que realizou diversas perfurações na margem continental brasileira, incluindo o platô de São Paulo e bacia de Santos. O testemunho JPC-95 foi coletado na porção sul da bacia de Santos (27°52,73' S e 46°55,25' W; Fig.1), sob lâmina d'água de 1.485 metros.

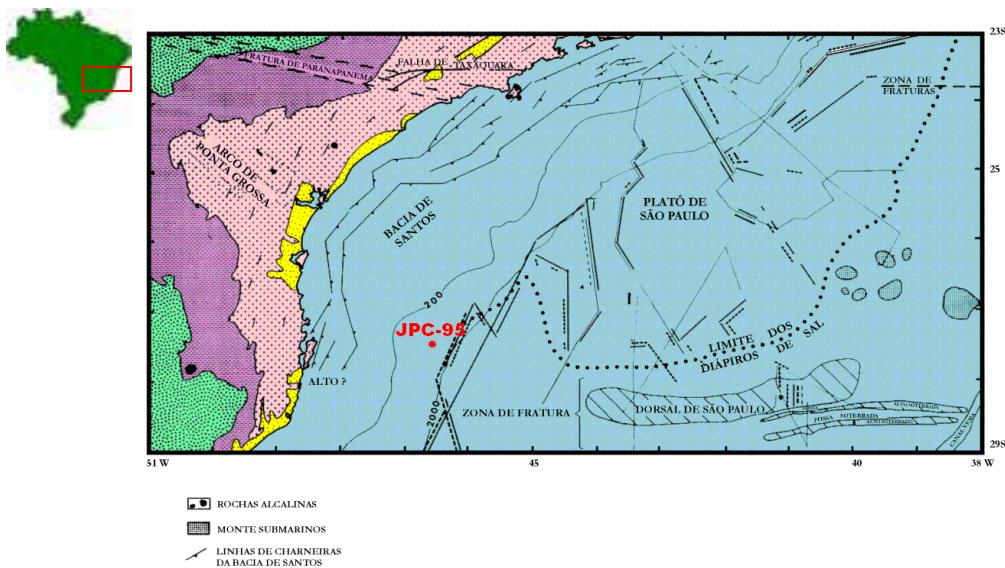


Figura 1: Mapa de localização do testemunho JPC-95

Em laboratório, as amostras foram pesadas (um grama cada) e lavadas sob água corrente, em peneira com malha 0,062 μm e, posteriormente, secadas em estufa com temperatura média de 60°C. Em seguida, cada amostra foi peneirada a seco em peneiras com malha de 125 e 250 μm , para triagem e contagem de cerca 300 espécimes de foraminíferos planctônicos.

Os cálculos de porcentagem foram feitos para cada táxon de foraminífero significativo em termos bioestratigráficos e/ou paleoclimáticos, de acordo com Ericson & Wollin (1968) e Vicalvi (1999) e a identificação dos táxons tomou como base os trabalhos de Bolli & Saunders (1985) e Stainforth *et al.* (1975).

As carapaças foram analisadas sob estereomicroscópio, com aumentos variando de 6 a 66x. Os isótopos estáveis de $\text{O}^{16/18}$ foram medidos nas carapaças de foraminíferos bentônicos (*Cibicides* spp.). De três a cinco indivíduos foram selecionados, imersos em etanol, triturados em vidro de relógio e medidos no espectrômetro de massa. Os dados isotópicos foram cedidos pela pesquisadora D. Oppo (WHOI/EUA) para a construção da curva isotópica baseada em Emiliani (1955), a qual foi correlacionada com a curva paleoclimática construída através da freqüência dos táxons de foraminíferos planctônicos.

Emiliani (1955.) observou mudanças na temperatura da águas superficial dos oceanos Pacífico e Atlântico Equatorial ao longo do Quaternário através de isótopos estáveis de oxigênio, medidos das carapaças de *Globigerinoides sacculifera* (foraminífero planctônico), e concluiu que esses resultados refletiam as oscilações climáticas ocorridas nesse intervalo de tempo, atribuindo números ímpares para os intervalos que representavam períodos interglaciais e pares para os glaciais.

Em 1968, Ericson & Wollin correlacionaram as variações climáticas do Pleistoceno com a freqüência de *Globorotalia menardii* s.l., espécie tolerante a águas

quentes, de testemunhos coletados no Oceano Atlântico e concluíram que a presença/ausência desse táxon indica períodos interglaciais e glaciais, respectivamente.

Vicalvi (1999) utilizou o táxon *Pulleniatina obliquiloculata*, uma espécie que apresenta um registro marcado por aparições e desaparecimentos locais ao longo de todo o Pleistoceno no Oceano Atlântico, conforme já havia sido observado por Prell & Damuth (1978), para identificar momentos dentro do último episódio glacial, em que a temperatura das águas do Oceano Atlântico estiveram menos frias a ponto de abrigar essa espécie. O plexo *Pulleniatina*, por ter um comportamento mais euritérmico, tolerando águas mais frias do que os representantes do plexo menardiforme, tende a desaparecer depois das menardiformes, nos momentos de transição de períodos interglaciais para glaciais, e reaparecer antes, quando um novo intervalo interglacial se aproxima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode-se observar na figura 2, o intervalo que se estende da base do testemunho até próximo da amostra 10-11 cm é identificado como estágio isotópico 2 de Emiliani (1955) e representa o último período glacial ocorrido no Pleistoceno, o qual é evidenciado pelos altos valores de δO^{18} (variando entre 3,248 a 4,042) encontrados nas carapaças de foraminíferos e reflete o aumento da concentração de O^{18} nos oceanos, provocada pelo maior acúmulo de O^{16} nas calotas polares. Durante o intervalo de transição entre a última glaciação e o início do pós-glacial (limite Holoceno/Pleistoceno, que corresponde a 11 Ka), o derretimento do gelo acumulado durante o Último Máximo Glacial (*Last Glacial Maximum* – *LGM*) provocou o aporte de água doce rica em O^{16} no sistema oceânico, o que provocou a diluição de O^{18} nos oceanos.

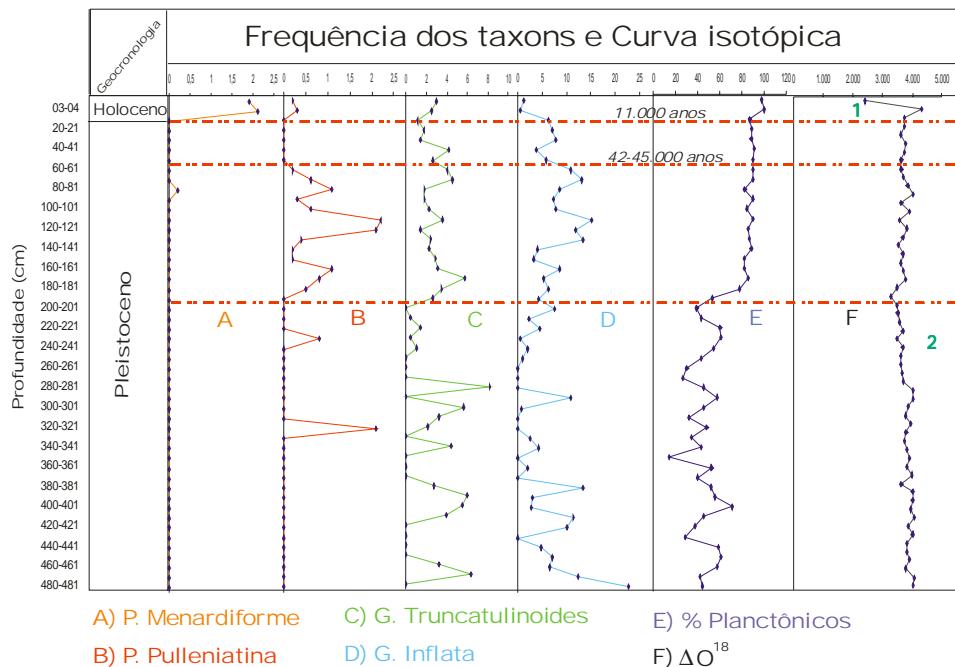


Figura 2: Gráfico de freqüência dos táxons de foraminíferos planctônicos significativos em termos paleoclimáticos e sua correlação com a curva isotópica de oxigênio, mostrando os estágios 1 e 2 de Emiliani (1955)

Na área estudada, esse fenômeno é observado através da queda brusca dos valores de O^{18} , chegando a 2,399, entre a amostra 10-11 cm e o topo do testemunho, o que caracteriza o estágio isotópico 1 de Emiliani (1995) e representa o período pós-glacial (Holoceno).

Já a análise das espécies de foraminíferos planctônicos revela que o plexo menardiforme (tolerantes a águas quentes) está ausente da base do testemunho até a profundidade de 20-21 cm, indicando que esses sedimentos foram depositados sob condições de águas frias, *inflata* e *G. truncatulinoides s.l.*, representantes de águas mais frias, também estão presentes nesse intervalo, com altas porcentagens chegando a 6,3 e 15 %, respectivamente. Observa-se também a presença do plexo *Pulleniatina* entre as amostras 190-191 e 70-71 cm. Segundo Vicalvi (1999) a presença desse plexo caracteriza um tempo durante o qual as águas do Atlântico Sul estiveram menos frias, no intervalo final do último período glacial.

Os sedimentos encontrados acima da amostra 20-21cm foram depositados durante o Holoceno, o que é evidenciado pela presença do plexo menardiforme e do plexo *Pulleniatina*, além da diminuição nas porcentagens das espécies de águas frias, como *Globorotalia inflata* e *G. truncatulinoides s.l.* (0,5 e 2% respectivamente), indicando o retorno das águas oceânicas quentes depois do último período glacial, ocorrido durante o Pleistoceno.

O estudo dos foraminíferos planctônicos encontrados no testemunho JPC-95 revela que a passagem do último período glacial para o pós-glacial (limite Pleistoceno/Holoceno) ocorreu no intervalo de tempo representado entre as amostras 20-21 e 10-11 cm do topo. O mesmo observado na curva isotópica que mostra a passagem do estágio 2 para 1 (Emiliani, 1995), evidenciado pela queda nos valores de O^{18} entre as

amostras 16,5 e 8,5 cm. Esses resultados são coerentes com a idade absoluta obtida através do método de carbono 14 (dados não publicados de D. Oppo, WHOI/EUA), que indica uma idade de 21.800 anos A.P., para a amostra 16 cm de profundidade.

CONCLUSÕES

1. O intervalo entre a base do testemunho e 11 cm foi depositado durante a última glaciação do Pleistoceno, quando a temperatura da água superficial (*sea surface temperature – SST*) foi fria na área estudada, como pode ser deduzido pela ausência do plexo menardiforme, um táxon característico de águas quentes;
2. o retorno do plexo menardiforme no intervalo de 11 cm ao topo do testemunho indica o período pós-glacial (Holoceno), caracterizado por temperatura mais quente das águas superficiais;
3. a presença do plexo *Pulleniatina* entre as amostras 190-191 e 70-71 cm caracteriza um tempo durante o qual as águas do Atlântico Sul estiveram menos frias, no intervalo final do último período glacial;
4. foram reconhecido o estágio isotópico 2 (último período glacial do Pleistoceno), e o estágio isotópico 1 (Holoceno) de Emiliani (1955);
5. A idade absoluta de 21,8 Ka para amostra 16,5 cm revelada através do método de C^{14} confirma os resultados obtidos pela análise de foraminíferos planctônicos e isótopos estáveis, estando o limite Pleistoceno/Holoceno entre as amostras 20-21 e 10-11cm do testemunho.

REFERÊNCIAS

- Bé, A. 1959. Ecology of recent planktonic foraminifera, parte 1: Areal distribution in the western North Atlantic. Micropaleontology. V.5, n.1, pp. 77-100.

- Bé, A. 1960. Ecology of recent planktonic foraminifera,parte 2: Bathymetric and seasonal distributions in the Sargasso Sea off Bermuda. *Micropaleontology*. V.6, n.4, pp. 373-392.
- Bolli, H.M.; J.B.Saunders, K. Perch-Nielsen. 1985. Oligocene to Holocene low latitude planktic foraminifera In: Bolli, H.M.; J.B.Saunders; K. Perch-Nielsen. *Plankton Stratigraphy*. Cambridge University Press, pp. 155-262.
- Boltovskoy, E. 1962. Planktonic foraminifera as indicators of different water masses in the South Atlantic. *Micropaleontology*, v. 8, n.3, p. 403-408.
- Boltovskoy, E. Masa de agua en el Atlántico Sudoccidental. In: Boltovskoy, D. *Atlas del Zooplancton del Atlântico Sudoccidental y Metodos de Trabajos con el Zooplancton Marinho*. Publicacao especial del INIDEP, Mar del Plata Argentina. 1981. pp. 227-237.
- Boltovskoy, E.; Boltovskoy, D.; Correa,N.; Brandini, F. 1996. Planktic foraminifera from the southwestern Atlantic (30° - 60° S): especies-especific patterns in the upper 50m. *Marine Micropaleontology*. v.28, pp. 53-72.
- Curry, W.B.; Oppo, D.W. 2005. Glacial water mass geometry and the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 in the Western Atlantic Ocean, *Paleoceanography*, 20, Pa1017, Doi:10.1029/2004pa001021.
- Emiliani, C.1955. Pleistocene temperature. *J. Geol.* 63 6, pp. 538-577.
- Ericson, D.B.; Wollin,G. 1968. Pleistocene climates and chronology in deep-sea sediments. *Science*, 162:1227-1234.
- Gordon, A.L.. 1996. Comment on the South Atlantic's role in the global circulation. In: Wefer,G.; Berger,W.H.; Siedler,G.; Webb,D.J.1996. *The South Atlantic:Present and Past circulation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. pp. 121-124.
- Pereira, M.J.; Feijó, F.J. 1994. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, Rio de Janeiro, 8(1):219-234.
- Prell,W.L.;Damuth,J.E. 1978. The climate-related diachronous disappearance of *Pulleniatina obliquiloculata* in late quaternary sediments of the Atlantic and Caribbean. *Marine Micropaleontology*. v.3, n3, pp. 267-277.
- Reid, J.R. 1996. On circulation of South Atlantic ocean. IN: Wefer,G.; Berger,W.H.; Siedler,G.; Webb,D.J.1996. *The South Atlantic:Present and Past circulation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. pp. 13-44.
- Stainforth, R.M; Lamb, J.L.; Luterbacher, H.; Beard, J.H.; Jeffords, R.M. 1975. Cenozoic planktonic foraminifera zonation and characteristics of index forms. *The University of Kansas Paleontological Contributions*, art. 62, 2v, 425p.
- Vicalvi. M.A. 1999. Zoneamento Bioestratigráfico e Paleoclimático do Quartenário Superior do Talude da Bacia de Campos e Platô de São Paulo Adjacente, com Base em Foraminíferos Planctônicos. 1999. (Tese de Doutorado, PPG/UFRJ, Rio de Janeiro).



GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS AND WATER FROM AMAZONIAN RIVER AND ITS AFFLUENTS BETWEEN MANAUS AND BELÉM

Adolf Heinrich Horn¹, Jorge Lena de Carvalho², Essaid Bilal³, Mara Oliveira¹, Cristiano Borghetti¹, Kacia Maria Moraes Monteiro¹

1 – IGC-UFMG – Núcleo de Geoquímica Ambiental - Av. Antônio Carlos, 6627 - 31.270-100 Belo Horizonte, -MG, Brazil,
hahorn@ufmg.br

2 – DEQUI-ICEB-UFOP - Laboratório de Geoquímica Ambiental - Campus Universitário - 35400/000 Ouro Preto, MG, Brazil, lena
@iceb.ufop.br

3 – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Department of Environmental Geochemistry 158, cours Fauriel, 42023
Saint Etienne, France, bilal@emse.fr

Keywords: river pollution, sediments, heavy metals, anthropic influence, mining activity

INTRODUCTION

The Amazonian Basin, formed by a diversified system of large rivers, occupies an area of approximately 6,100,000km². Its rivers carry a vast volume of water and sediments varying, according to the seasons, between 60 and 280x10³m³/s. All this includes an immense and complex ecosystem and a wide spectrum of lithologies. The conditions of the humid tropical forest together with its high level of rainfall contribute to an intense process of chemical and physical weathering of the rocks of the Amazonian Basin. In the last few decades an enormous amount of agricultural and industrial activities took place in the Amazonian region. During October 2000, we took part of the interdisciplinary group of the Humboldt Expedition – Amazonian. We present here information about the sediment and water quality of the Amazonian river and some of his main contributors between Manaus and Belém.

GEOLOGICAL SETTING

The underground of the Amazonian Basin is formed by a wide variety of rocks of different ages. In a general way it is possible, to divide the Amazonian Basin by its physiographic characteristics in a lowered main valley in the center, limited at the north, south and west by topographical higher flanks. Along the central gutter of the Basin, concordant to Amazonian river, rocks of Paleozoic age crops out, mainly of sedimentary origin, deposited by transport processes in sea-environment and rocks of Mesozoic age deposited in continental surroundings. The Basin is limited to the north and the south by a Pre-Cambrian crystalline basement belonging to the Guyana and to the Central Brazil Shields.

These units are composed by granites, gneisses, volcanic acid and basic, and older meta-sedimentary rocks (DNPM, 1993; Vital & Stattegger, 2000). At the western limit of this Basin a great variety of rock units belonging to the Hadean and pre-Hadean period can be found. These units are composed by volcanic acid and intermediate shales, lime- and sandstones, together with other rocks of Mesozoic and Cenozoic ages (Vital & Stattegger, 2000; Figure 1).

Inside the basin, the higher parts are covered by red and yellow lato- and podzolic soils. Close to the

Amazonian main valley and at the margins of its largest tributaries gley alluvial soils, together with portions of lithic deposits are found. Close to the ocean, in the eastern portion of the estuary, lateritic hydromorphic horizons and saline soils due to the influence of the tide are frequent.

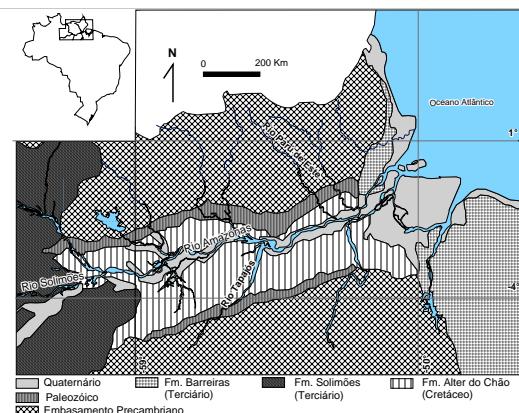


Figure 1: Geological Map of the Amazonian Basin (simplified after Vital & Stattegger, 2000). The main lithologies are indicated. These are the units that may influence the chemical composition of the sampled sediments.

MATERIALS AND METHODS

The exposed sampling itinerary is part of the route of the Humboldt Expedition - Amazonian 2000. It was carried out during October, a month with normally low rain rates, which implies low water levels, easy access to the sediment and therefore higher contaminant contribution due to lower dilution. The release-fixation chemical processes determine the element concentrations in water and sediments. Figure 2 shows the sampling points, selected in function of possible significant heavy metal contaminations by human activities (s. l.). 22 water samples and 20 sediment samples were taken from the main river or near the inflows of the most important tributaries, between Manaus and Belém and in the northern part of Amapá State. At each point, the principal physical properties were taken, too.



Sampling procedure

Sediment samples: For each sample 1-2kg were collected at the bank of the river at a water depth of 30cm. The samples were conditioned in plastic bags, frozen and transported to Belo Horizonte (UFMG).

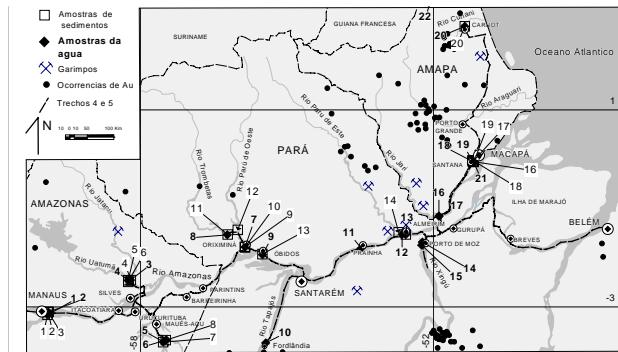


Figure 2: Location map of the sampling points for sediments and water. The map also shows the main contributing rivers, cities as well as the locations of some digging activities (simplified after IBGE, 1995).

Water samples: 2 liters of water were collected from the river at 30cm depth from the surface. The polypropylene flasks were previously cleaned with deionized water. Nitric acid (5ml) was added to each sample, which were finally frozen (4°C) and transported to Ouro Preto.

Sample preparation and analyses: The samples were analyzed by XRF and ICP-OES at the geochemical laboratories of the CPMTC/IGC-UFMG (sediment samples) and at the AAS laboratory of the DEQUI/UFOP (water samples).

Sediment samples: The samples were submitted to a soft drying in an oven (<60°C) for some hours. After drying the material was manually disaggregated and sieved using a tower of four sieves with of 1.0, 0.250, 0.125 and 0.063 (mm) mesh, obtaining five fractions. Five grams of the finest fraction (<63µm; Förstner & Salomons 1980; Förster 1983), which tend to contain the largest concentration of heavy elements, were analyzed by XRF. Two types of tablets were prepared. A) For the determination of major elements, 1g of sample was melted together with 5g of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in Pt/Au crucible at 1100°C for 45 minutes. B) For trace elements, 5g of sample were pressed for 15 minutes with Boric Acid at 15t/cm² pressure.

The analyses were carried out with Siemens SRS 3000 X-Ray Fluorescence equipment, using the installed calculation program version V 3.0, using an Rh tube, reading time of 40 seconds for each element and also for the background. Voltage and amperage are specific for each element to be analyzed. International (main lithologies of analyzed sediments) and internal standards of the laboratory were used for the preparation of the calculation program for matrix correction. The readings were repeated four times for sample.

For L.O.I. determination 5g of each sample were weighed in a Pt crucible and heated at 180° (H_2O^-) and at 1100°C (H_2O^+) under atmospheric conditions.

Water samples: The determination of Cd, Zn, Cr, Mn and Ni. Were carried out by GF-AAS, using AAS5 Zeiss equipment. Samples were previously filtered with a 0.45µm membrane. Results were validated with a NIST 1643d water standard.

GEOCHEMISTRY

Sediments:

Samples were classified according to the locality and affluent of Amazonian where they were collected. This procedure aimed to give a good description of the local geochemical problem and to distinguish them from the general evolution of the sediments of the Amazonian area. The samples are plotting between the silica-rich and clay-rich sandstones (Figure 3). The (K/Na+Ca) ratio shows a strong magmatic component of these sediments, except for sample 1 and 2 near Manaus city and sample 7 near Orixima. At these localities the sediments show the influence of anthropogenic activities (e.g. calcareous rock mining near Jatapu River).

The sedimentary sorting involves the fractionation among the aluminous sediments, the shales and the quartz and feldspar-rich sediments (Figure 4). The chemical composition of the sandstones is not very variable, which makes it possible to show a weak variation of the proportions in the main mineral phases. Samples 10 and 11 from Orixima city and samples 4, 5 and 6 from Rio Uatumá have a very marked clay component. However, samples 9, 10 and 11 from Orixima and samples 15, 16, 17, 18 and 19 from Santana and Macapá cities have a clastic (quartz, feldspar and micas) component. They are probably the result of the sedimentary sorting and the weathering of Precambrian and Palaeozoic substrata which the affluent Rio Uatumá, Rio Trombetas and Rio Paru are cutting in the east.

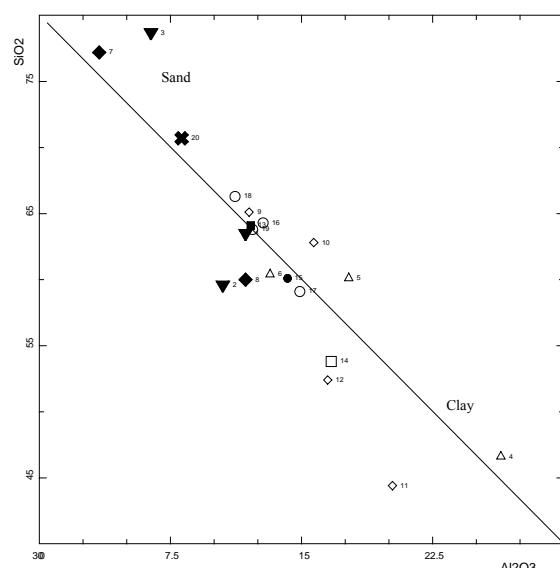


Figure 3: Distribution of sediments from Amazonian river and his affluent in SiO_2 versus Al_2O_3 diagram.

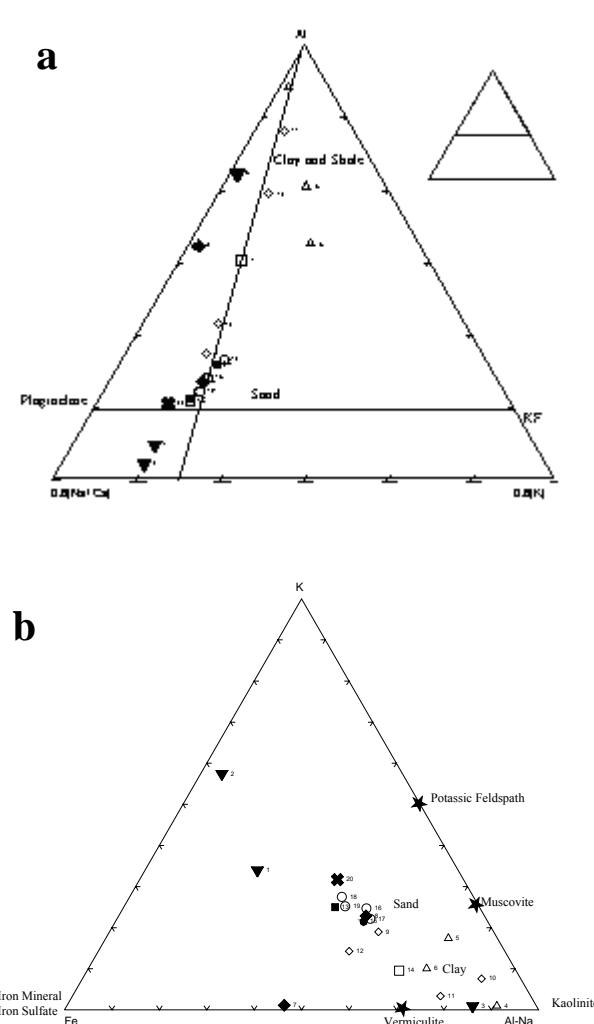


Figure 4: Distribution of sediments from Amazonian river and his affluent in Al-K-(Ca+Na) cationic diagram (a) and K-(Al-Na)-Fe cationic diagram (b).

The heavy metals Cr, Zn, Co, Cu and Cd of the sediments from Amazonian river are generally above the top of the acceptable limits given by the environmental protection organizations (MS – Health Ministry, 2004). These facts are linked to the mining activity (s. l.), which is growing in the Amazonian region. Zn and Cr contents are much more enriched in the argillaceous components. On the other hand the samples characterized by an aluminous clastic fraction are richer in Cd (Figure 5). Samples 7 and 8 are low in Zn compared to the other samples. These variations may also be related to a strong mining activity at Macapá and Carnot gold mines.

Water: The pH of water varies between 4 and 6; Cr, Zn, Co, Cu and Cd are very low except for samples 10 and 11 from Orixima city and samples from Santana and Macapá cities, where the contents of Cr and Cu are higher but below the limits suggested by literature (MS-Health Ministry, 2004).

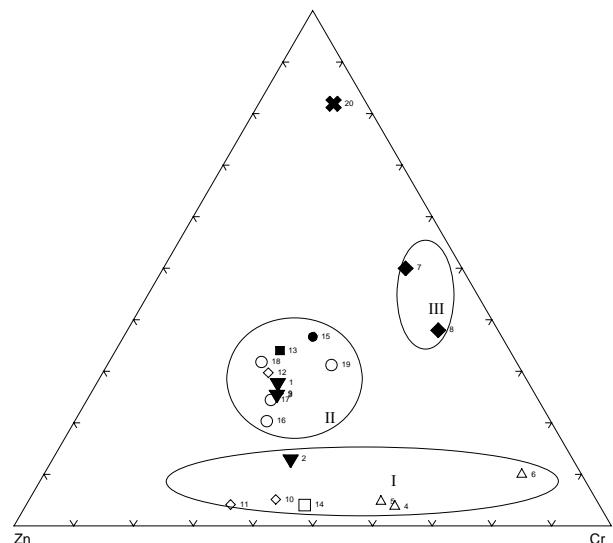


Figure 5: Zn, Cr and Cd contents distribution of sediments from Amazonian river and his affluent. Three main groups are indicated (I, II, III).

CONCLUSION

The geochemical data of sediments from Amazonian river and his effluents shows the importance of sedimentary sorting and weathering of Precambrian and Palaeozoic substrata in the evolution of these sediments.

Cr, Zn, Co, Cu and Cd of the sediments from Amazonian river are generally over alert value suggested by literature. Zn and Cr are more enriched in the argillaceous components. Sediments characterized by an aluminous clastic fraction are rich in Cd. This pollution is linked to the mining activity in the Amazonian area. However, the heavy metal concentrations in the water samples are very low.

REFERENCES

- Alloway, B. J. & Ayres, D. C., 1994. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic & Professional Editor, London: 279p.
- CETESB, 1988. Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo, CETESB. 149p.
- DNPM, 1993. Programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil. Folha SF.23-X-B-I, Mariana. Brasília, DNPM/CPRM: 183p.
- Förstner, U. & Salomons, W. 1980. Env. Technol. Lett. 1, 494
- Förstner, U. 1983. Assessment of Metal Pollution in Rivers and Estuaries. In: Thornton, I. Applied Environmental Geochemistry, Academic Press, London: 395-424.
- IBGE, 1995. Amazônia Legal. Escala 1:3.000.000.
- Vital, H & Stattegger, K., 2000. Major and trace elements on stream sediments from the lowermost Amazon River. *Chemical Geology*, **168** 151-168.
- MS-Health Ministry 2004. Portaria N°518. Estabelecendo os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade de água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade e de outras providências, MME, Brasília, 2004: 16p.

ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO EM FORAMINÍFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGÊNIO NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO CEARÁ- BRASIL

Marques W.S.¹, Sial A.N.¹ Freire S.S.², Menor E.A³

1. UFPE, NEG-LABISE, Depto. de Geologia, C.P. 7852, Recife, Pe, Brasil. 50670-000, wsmarq@yahoo.com.br; ans@ufpe.br

2. UFC, LGMA, Departamento de Geologia, C.P. 6011, Fortaleza, Ceará, Brasil. 60455-970 freire@ufc.br

3. UFPE, Departamento de Geologia, C. P. 7852, Recife, Pe, Brasil. 50670-000 menor@terra.com.br

Palavras-chave: Isótopos de Carbono e Oxigênio, Foraminíferos, Produtividade Orgânica, Ceará

INTRODUÇÃO

Foraminíferos (*Amphistegina radiata*, *Globigerinoides ruber* e *Peneroplis planatus*), coletados de sedimentos superficiais da plataforma continental do estado do Ceará, Brasil (Fig 1), têm sido analisados quanto a isótopos de carbono e oxigênio, para investigar, ao longo da plataforma continental, as condições ambientais sob as quais esses animais se desenvolveram.

Isótopos de carbono e oxigênio são grandemente estudados em carapaças de foraminíferos para investigarem-se variações ambientais de temperatura e salinidade. Isto acontece porque os foraminíferos retêm a composição isotópica do oxigênio e do carbono do ambiente no qual eles se desenvolveram.

Têm sido verificadas as condições de temperatura, salinidade, utilização aparente do oxigênio, produtividade orgânica, variação do valor de $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar e influência das águas continentais na plataforma na costa do Ceará, através de isótopos de carbono e oxigênio na carapaça das espécies descritas acima.

Além disto, pretende-se fazer um estudo posterior com isótopos de enxofre na carapaça desses foraminíferos, e verificar se esses animais são capazes de causar fracionamento isotópico deste elemento durante a calcificação de suas carapaças, como acontece com o carbono e o oxigênio.

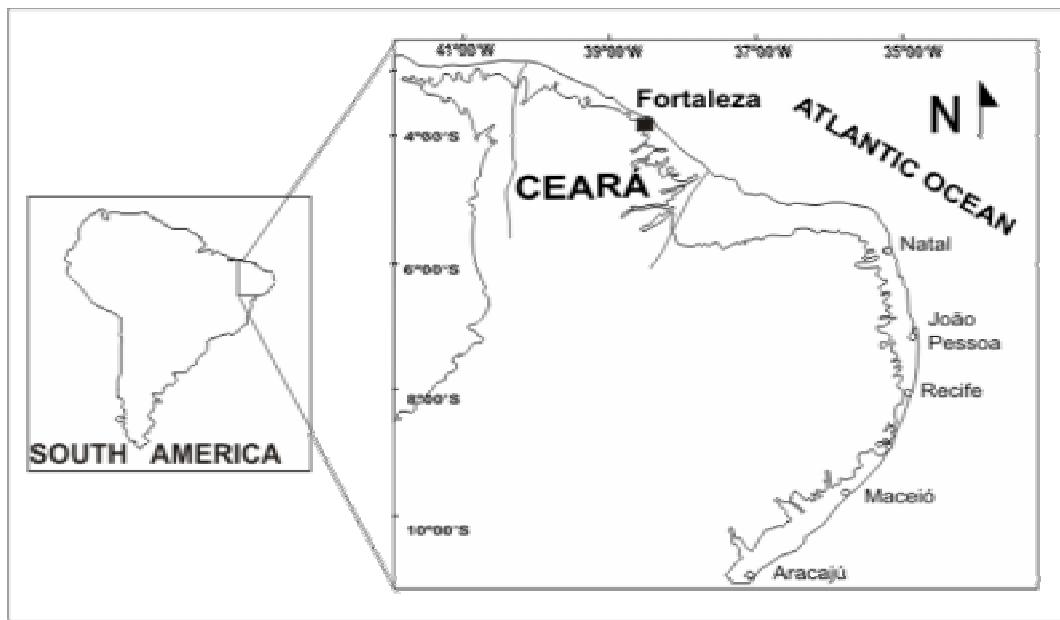


Figura 1- Mapa de localização da área de estudo

MÉTODOS

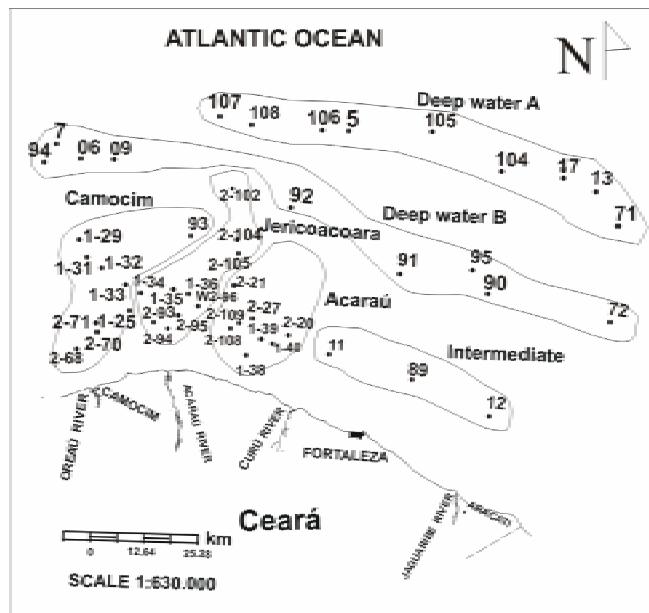
Foraminíferos foram coletados com ajuda de lupa binocular e pinça de mão. A partir daí, foram levados ao laboratório de Isótopos Estáveis-LABISE, da Universidade Federal de Pernambuco, e colocados para reagir com ácido ortofosfórico (100%) durante 12 horas. O dióxido de carbono liberado foi retirado em uma linha

de extração a vácuo, criogenicamente limpo, de acordo com o método de Craig (1957). O dióxido de carbono foi analisado para isótopos de carbono e oxigênio em um espectrômetro de massa SIRA II, utilizando-se o BSC (Borborema Skarn Calcite) como gás de referência, que foi calibrado contra NBS 19 E NBS 20

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram delimitados diversos setores ao longo da costa nos quais as amostras estavam inseridas (Fig. 2),

estendendo-se desde a plataforma interna até o talude continental, para investigar possíveis mudanças nos parâmetros ambientais de acordo com a profundidade.



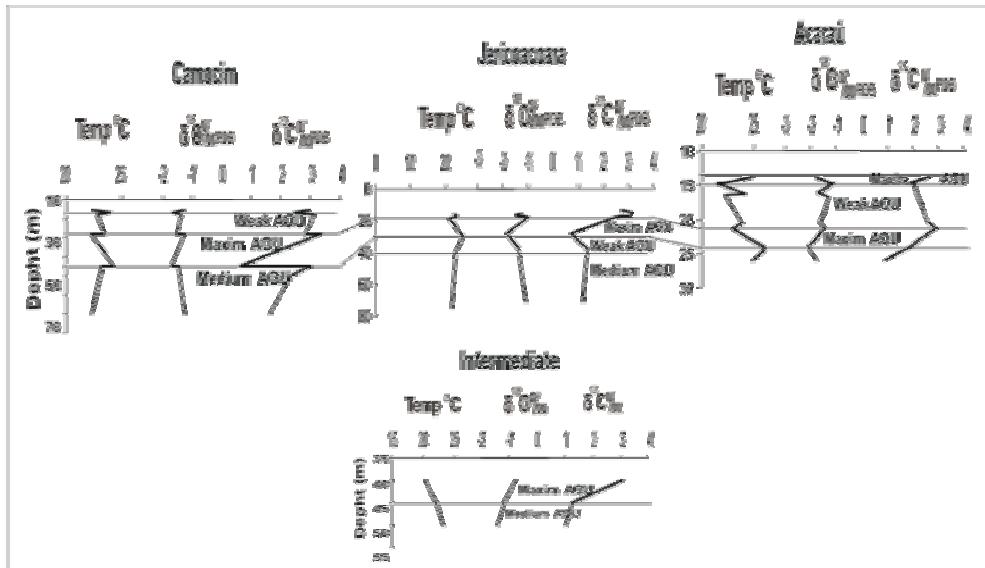


Figura 3- Temperatura, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e utilização aparente do oxigênio

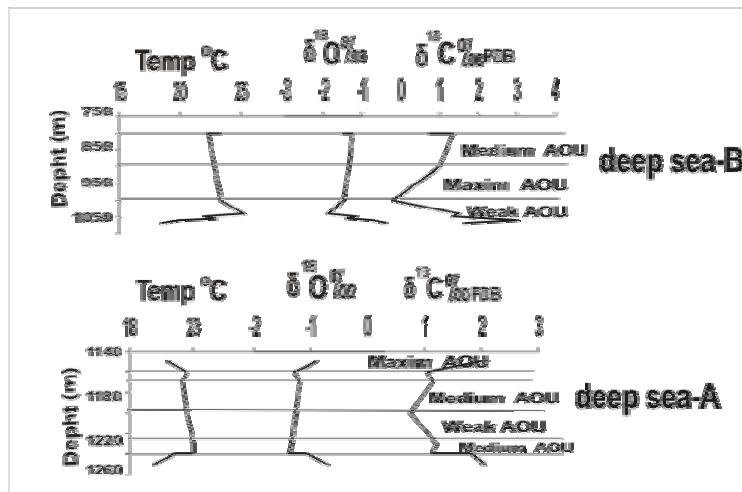


Figura 4- Temperatura, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e utilização aparente do oxigênio nos setores de águas profundas

ANÁLISES EM NOVAS AMOSTRAS DE FORAMINÍFEROS BENTÔNICOS

Analises isotópicas foram feitas em novas amostras de foraminíferos (Figs. 5 e 6), e observou-se que o fracionamento isotópico do carbono e oxigênio têm a mesma tendência de variação ao longo da plataforma, refletindo uma relação entre a produtividade dos benthos e a temperatura no ambiente. Do diagrama de dispersão entre $\delta^{13}\text{C}$ e a profundidade, percebe-se que entre as profundidades de 10 e 30 metros existem amostras refletindo baixa produtividade biológica do meio. Isto

pode derivar da influência antrópica próximo à costa. Já entre as profundidades de 30 e 50 metros existem amostras refletindo produtividade média a alta, e de 70 a 90 metros existem amostras refletindo produtividade biológica relativamente alta no ambiente.

Em um estudo posterior pretende-se fazer uma comparação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ de carapaças de foraminíferos, e a disponibilidade de oxigênio no ambiente, e verificar se existe alguma correlação entre estes parâmetros e as condições de oxidação do meio, ou de preservação da matéria orgânica.

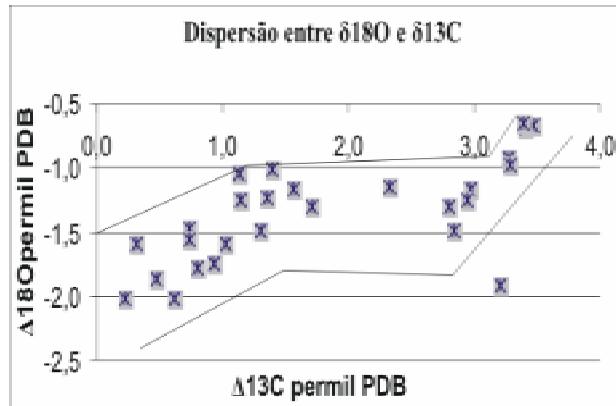


Figura 5- Diagrama de dispersão entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$

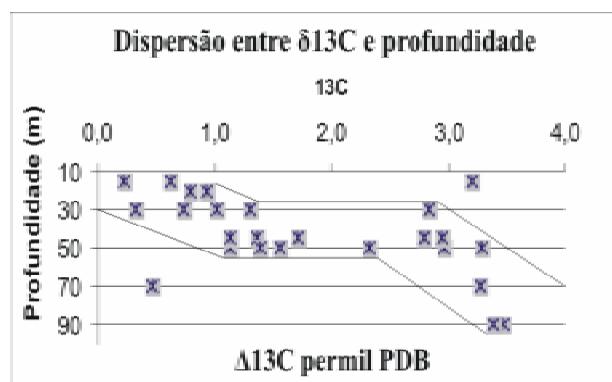


Figura 6- Diagrama de dispersão entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e a profundidade

AGRADECIMENTOS

W.S. Marques gostaria de agradecer a Gilsa M. Santana e Vilma Bezerra pela assistência com as análises isotópicas, e à CAPES pela bolsa de estudos de mestrado.

REFERÊNCIAS

Craig, H.; Gordon, L.I. 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Spoleto, July 26-27, 1965. Consiglio nazionale delle ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 1-22

- Faure, G., 1986. Principles of isotope geology. Second edition. John Wiley & Sons, 562p
- Helemben, Ch; Bijma, J. 1994. Foraminiferal population dynamics and stable carbon isotopes. In: Zahn R., Pedersen T.F., Kaminski M.A., Labeyre L.(Ed). Carbon cycling in the global ocean: Constraints on the ocean's role in global change. Springer Verlag, Germany. p 145-165
- Wolff, T.; Mulitza, S.; Arz, H.; Patzold, J.; Wefer, G., 1998. Oxigen isotopes versus CLIMAP (18ka) temperatures: A comparison from the tropical atlantic. Geology. 26: 675-678



AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DO SUL DO ESTADO DA BAHIA: TRECHO ENTRE A ILHA DE TINHARÉ E A BAÍA DE CAMAMU

Oliveira¹, O.M.C.; Nano², R.M.W.; Melo Júnior³, G.; Maia⁴, D.B.M.; Garcia⁵, K.S.; Martins⁶, P.M.R.

¹ Faculdade de Tecnologia e Ciências (FTC-SSa) e NEA/UFBA, Salvador (BA), olivia.ssa@ftc.br;

² Centro de Educação Tecnológica da Bahia (CEFET-BA) e do NEA/UFBA, Salvador (BA), ritanano@ufba.br ;

³ Departamento de Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), germano@ufrn.br;

⁴ Kriteria Consultores Associados, Rio de Janeiro (RJ), decio.maia@kriteria.com.br ;

⁵ Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói (RJ), gariaks4@yahoo.com.br;

⁶ El Paso Óleo e Gás do Brasil Ltda, Rio de Janeiro (RJ), pedro.martins@elpaso.com .

Palavras-chave: Metais, Sedimento, Manguezal, Baía de Camamu.

INTRODUÇÃO

Os manguezais, assim como todos os ecossistemas costeiros do Brasil, vêm sofrendo nos últimos anos um considerável processo de degradação ambiental, proveniente da crescente pressão sobre os recursos naturais e pela capacidade limitada desses ecossistemas em absorverem os impactos resultantes. Essas atividades antropogênicas liberam contaminantes tóxicos, destacando os metais pesados, que desempenham um importante papel na dinâmica de regiões costeiras e, consequentemente, nos processos geoquímicos das zonas de manguezal, já que se acumulam naturalmente e podem influenciar sobremaneira na cadeia trófica (Lacerda, 1998). Grande parte desses metais incorporados aos sedimentos e aos sistemas aquáticos tende a ser capturado pelas partículas em suspensão da água, pelos precipitados e co-precipitados dos hidróxidos metálicos, pelos hidróxidos de ferro e manganês e/ou complexos orgânicos e pelos cátions (Alves, 2002).

O presente estudo tem o objetivo de avaliar a geoquímica dos metais e nutrientes dos sedimentos de manguezais do litoral sul do Estado da Bahia, compreendendo o trecho entre a Ilha de Tinharé e a Baía de Camamu. Foram realizadas campanhas de amostragem em janeiro de 2004, denominada de campanha de verão (V04), e em agosto de 2004, denominada campanha de inverno (I04). Em ambas campanhas (V04 e I04), foram coletadas amostras de sedimento superficial (20cm de profundidade) em 5 estações (1-Boipeba; 2-Garapuá; 3-Ponta dos Castelhanos; 4-Rio Carapitangi/Barra Grande; 5-Barra de Serinhaém) e analisados para os parâmetros: metais (Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn, Al, Ba, Fe, Mn e V), segundo metodologia ASTM (1992) adaptado; nitrogênio orgânico total, fósforo assimilável, matéria orgânica (M.O.), carbono orgânico (C.O.) e granulometria, segundo método da EMBRAPA (1997), adaptado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em V04, os teores dos metais Cd (<1,0 mg/kg), Hg (0,1 mg/kg) e V (<25 mg/kg) nas amostras das cinco estações ficaram abaixo do limite de detecção. Dessa forma, não será realizada uma interpretação analítica para esses parâmetros. Para I04, todos os parâmetros estudados foram detectados. No estudo de nutrientes dos

sedimentos, observou-se que a maioria das estações amostradas apresentou um aumento do teor de M.O. e nitrogênio na campanha I04, em relação a V04. As amostras apresentaram elevados valores de C/N. Essa elevada proporção C/N se deve aos elevados teores de carbono orgânico em relação aos do nitrogênio, mostrando que a M.O. não está completamente humificada, ou seja, pouco decomposta, podendo outros fatores estar impedindo a decomposição da M.O., tais como: acidez ou o excesso de salinidade.

A identificação de padrões de distribuição dos metais nos sedimentos nas campanhas V04 e I04 em relação às estações, indicou que a estação 5 (Barra de Serinhaém), posicionada geograficamente na extremidade nordeste da Baía de Camamu, apresenta teores relativamente mais elevados para todos os elementos determinados nas campanhas, com exceção para aqueles elementos com concentração abaixo do limite de detecção. Comparando-se os teores dos metais pesados Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Ba e Mn observa-se que o Ba mostra maiores concentrações na estação 5 em relação aos outros elementos. A análise granulométrica mostrou que a argila não apresenta uma tendência clara de distribuição espacial, sugerindo que os teores mais elevados para a argila foram encontrados em regiões cuja hidrodinâmica local permitiu a acumulação desta fração (estação 2). Comparando-se o comportamento desse parâmetro entre as campanhas, é notório o maior enriquecimento na campanha V04 em relação a I04, comportamento que pode ser explicado pela ressuspensão de material mais fino para coluna d'água na campanha de inverno (I04).

A heterogeneidade do material amostrado pode ser explicada através dos coeficientes de variação (CV; Tab. 1). Assim, valores baixos de CV (<10%) indicam que o elemento possui uma distribuição relativamente uniforme de teores entre as diferentes amostras, ao passo que valores altos de CV (>50%) indicam que os teores são relativamente muito diferentes entre si, configurando um padrão mais irregular na composição das amostras. Para os parâmetros determinados, os valores de CV variaram entre 59 e 144% para campanha V04, destacando-se os parâmetros Ba e matéria orgânica, que mostraram valores de CV acima de 100%. Para a campanha I04 os valores de CV estão entre 46 e 184%, ressaltando os parâmetros



nitrogênio, argila, matéria orgânica e fósforo e bário que apresentaram valores de CV maiores que 100%. Em geral, os valores de CV não diferem muito entre as campanhas. Esse aspecto corrobora com o fato de que a heterogeneidade na composição dos parâmetros, entre as

campanhas, é relacionada a flutuações na composição dos sedimentos de manguezal que são tipicamente naturais, uma vez que, estuários e baías sofrem influências de muitas variáveis, como por exemplo, salinidade e tipo de sedimentos na região costeira.

Tabela 1. Sumário numérico dos resultados analíticos de metais (mg/kg), fósforo assimilável (mg/kg), nitrogênio orgânico total (mg/kg), matéria orgânica (%), carbono orgânico (mg/kg), relação C/N e argila (%) nos sedimentos de manguezal para as campanhas V04 e I04. Valores precedidos por “<” refere-se a teores abaixo do limite de detecção.

Parâmetros	Campanha	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média Aritmética	Desvio Padrão	C. V. (%)
Pb	V04	3,4	15,0	6,5	4,8	73,4
	I04	1,1	7,3	4,6	2,7	58,4
Cd	V04	<1,0	<1,0	<1,0	0,0	0,0
	I04	<0,05	0,1	0,1	0,02	49,6
Cr	V04	8,6	38,0	17,5	11,7	66,8
	I04	<0,50	24,0	13,1	9,2	70,4
Cu	V04	<2,5	8,7	3,8	3,1	80,7
	I04	0,2	5,6	2,4	2,1	85,5
Ni	V04	2,7	15,0	6,4	5,1	79,7
	I04	2,2	11,0	6,3	3,5	54,8
Hg	V04	<0,1	<0,1	<0,1	0,0	0,0
	I04	<0,025	0,04	0,018	0,013	71,7
Zn	V04	4,9	23,0	9,7	7,6	78,1
	I04	2,9	15,0	8,5	4,5	52,3
Al	V04	3549,0	21190,0	8440,4	7334,3	86,9
	I04	1649,0	8142,0	4999,8	2643,8	52,9
Ba	V04	12,0	237,0	66,4	95,8	144,3
	I04	2,1	95,6	34,2	36,8	107,6
Fe	V04	2329,0	20338,0	7820,2	7321,5	93,6
	I04	1593,0	14494,0	6828,0	5402,4	79,1
Mn	V04	22,0	122,0	58,0	45,4	78,3
	I04	12,0	78,0	41,4	25,7	62,1
V	V04	<25	<25	<25	0,0	0,0
	I04	7,6	31,0	19,1	10,1	53,2
Fósforo Assimilável	V04	0,3	30,9	16,7	11,1	66,7
	I04	<0,23	3,5	1,0	1,4	146,5
Nitrogênio orgânico total	V04	216,0	1233,0	573,4	454,9	79,3
	I04	284,0	7485,0	1996,4	3082,0	154,4
Matéria Orgânica	V04	0,6	12,2	3,6	4,9	135,1
	I04	0,8	52,9	12,3	22,7	184,4
Carbono Orgânico	V04	3480,0	70766,0	20997,7	28373,1	135,1
	I04	4466,0	306845,0	71496,5	131845,1	184,4
Relação C/N	V04	16,0	57,0	28,1	16,6	59,1
	I04	16,0	41,0	23,1	10,7	46,4
Argila	V04	4,6	64,2	28,4	27,8	98,0
	I04	1,7	52,1	15,2	21,1	138,3

Comparando-se os teores dos metais Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Ba e Mn observou-se que o Ba mostra maiores concentrações na estação 5 em relação aos outros elementos. O efeito da mineração do sulfato de bário (BaSO_4) no interior da Baía de Camamu pode refletir o teor mais elevado desse elemento nessa estação. Analisando os metais Cr, Pb, Cu, Ba, Ni, Zn, Mn, Al e Fe e a argila, observa-se um comportamento semelhante entre os metais e a argila em ambas as campanhas nas estações 1 e 5, com exceção do Ba que apresenta comportamento similar para todas as estações e em todas as campanhas. De forma geral, verifica-se

empobrecimento dos metais na campanha I04 e a diminuição dos teores de argila nesta campanha justifica tal empobrecimento.

Na comparação dos dados das campanhas V04 e I04 com valores de referência e com levantamentos em outras partes do Brasil e do mundo (Tab. 2), observa-se que os teores médios, mínimos e máximos dos elementos Al, Ba e Cr determinados nas amostras coletadas são mais altos do que o intervalo de concentração *background* do NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration, Estados Unidos*).



Tabela 2 - Tabela para comparação dos resultados analíticos de metais das campanhas V04 e I04 com valores de referência e com sedimentos de manguezal do Brasil e de outra região. Todos os dados em mg/kg. NI: não informado.

Elementos mg/kg	Campanha Verão 2004 V04	Campanha Inverno 2004 I04	Valores de Referência			Baía de Camamu (Oliveira, 2000)	Baía de Guanabara (Machado <i>et al.</i> , 2002)	Costa da Arábia Saudita (Sadiq & Zaidi, 1994)			
			¹ NOOA								
			Sedimento de rio <i>Background</i>	TEL	PEL						
Pb	6,5 3,4 a 15,0	4,58 1,10 a 7,30	4 - 17	35	91,3	1 - 20 <19 - 517	108 20,0 - 130	59,2 6,13 - 18,70			
Cd	<1,0	0,05 <0,05 a 0,08	0,1 - 0,3	0,596	3,53	0,4	<1 NI	1,06 0,17 - 3,00			
Cr	17,5 8,6 a 38,0	13,05 <0,50 a 24,00	7 - 13	37,3	90	NI	41 9 - 60	43,3 18,0 - 80			
Cu	3,8 <2,5 a 8,7	2,45 0,16 a 5,60	10 - 25	35,7	197	2 - 26 6 - 28	16 NI	1,83 0,14 - 3,83			
Ni	6,4 2,7 a 15,0	6,3 2,20 a 11,00	9,9	18	35,9	NI	NI	9,3 6,0 - 12,0			
Hg	<0,1	0,018 <0,025 a 0,042	0,004 - 0,051	0,174	0,486	0,1	NI	NI			
Zn	9,7 4,9 a 23,0	8,52 2,90 a 15,00	7 - 38	123,1	315	39	75 19 - 237	238,4 53,3 - 610			
Al	8440 3549 a 21190	4999 1649 a 8142	2.600	NI	NI	NI	12.077 3000 - 210000	1829 702 - 19382			
Ba	66,4 12,0 a 237,0	34,2 2,11 a 95,60	0,7	NI	NI	NI	NI	9,92 5,74 - 17,13			
Fe	7820 2329 a 20338	6828 1593 a 14494	9.900 - 18.000	NI	NI	NI	28.923 4000 - 90000	1593 645 - 3600			
Mn	58 22,0 a 122,0	41,4 12,0 a 78,0	400	NI	NI	NI	164 20 - 430	143,7 71,7 - 273			
V	<25	19,08 7,60 a 31,00	50	NI	NI	NI	NI	6,19 3,41 - 12,19			

¹NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration; ²GESAMP - Group of Experts on Scientific.

TEL - threshold effects level; PEL - probable effects level.

Os valores máximos de Ni nas duas campanhas e Fe na campanha V04 são mais elevados do que o intervalo de concentração *background*. Na campanha I04, teores de Hg foram detectados e o valor médio ficou acima do valor mínimo dos valores *background*, apesar deste teor estar inserido no intervalo de concentração. Para Cd (<1,0 mg/kg) e Hg (<0,1 mg/kg), a comparação entre os teores da campanha V04 com os do NOAA não pode ser feita pelo fato desses teores serem superiores ao respectivo valor de referência e, nesse caso, não se pode afirmar se as concentrações desses elementos são ou não superiores ao *background*. Se compararmos com os valores de referência do NOAA (PEL e TEL), todos os teores dos elementos determinados são ambientalmente não preocupantes, ou seja, são inferiores aos limites dessa referência. Comparados com os valores de referência do GESAMP (*Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution*), verifica-se que os valores de

referência são mais altos do que os determinados nas amostras analisadas. No levantamento realizado por Oliveira (2000) em sedimentos de manguezais da Baía de Camamu, onde os elementos Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Al, Fe e Mn foram determinados, observou-se que os teores destes elementos, no geral, apresentaram concentrações mínimas, médias e máximas mais elevadas do que aquelas obtidas nas campanhas V04 e I04. As estações de amostragem da pesquisa realizada por Oliveira (2000) encontram-se situadas no interior da baía, próximo a área de mineração da barita. Esse fato pode justificar os teores mais elevados de alguns metais estudados, pois esses elementos fazem parte da constituição mineralógica do minério. A comparação dos resultados de V04 e I04 com os resultados apresentados por Oliveira (2000) indicaram que a composição dos sedimentos de manguezal apresenta concentrações, no geral, inferiores às encontradas na Baía de Camamu, área inserida



geograficamente no trecho estudado. Os dados de Ba avaliados por esta autora não foram incluídos na tabela 2 por terem sido determinados através de metodologia analítica não comparável com aquelas utilizadas para determinação deste elemento no presente trabalho.

Comparando-se os resultados analíticos da Baía de Guanabara (Machado *et al.*, 2002) e Costa da Arábia Saudita (Sadiq & Zaidi, 1994) com os resultados obtidos nas campanhas V04 e I04, podemos observar que os teores dos metais determinados nas campanhas V04 e I04, no geral, foram inferiores aos dos sedimentos das regiões supracitadas, com exceção para teores máximos de Ni na campanha V04, que foram maiores que os da Baía de Guanabara e dos metais (Cr, Cu, Zn, Al, Ba, Fe, Mn e V) na Árabe Saudita apresentaram concentrações inferiores à V04 e I04.

Os resultados apresentados nesse trabalho mostraram que os valores de referência das agências ambientais internacionais são, na maioria, superiores aos teores dos elementos determinados nos sedimentos coletados em V04 e I04. Considerando-se o valor de referência PEL, como limiar máximo toxicológico de cada elemento, conclui-se que os elementos determinados nas amostras de sedimento de manguezal na área estudada não alcançaram níveis ambientalmente preocupantes.

AGRADECIMENTOS

A El Paso Óleo e Gás do Brasil Ltda., pelo financiamento dos estudos.

REFERÊNCIAS

- Alves, T.C.A., 2002 Caracterização Geoquímica do Substrato Lamoso de Zonas de Manguezal da Baía de Aratu/Ba. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 213p.
- ASTM. American Society for Testing and Materials., 1992. Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments, Vol.11 (02).
- EMBRAPA, 1997. Manual de Métodos de Análise de Solos. 2^a Edição. EMBRAPA/CNPS, Rio de Janeiro. 212 páginas.
- GESAMP, 1974. Group of Experts on Scientific. Supplement to the Report of the Sixth Session: Review of Harmful Substances. Provisional Version.
- Lacerda, L.D., 1998. Trace Metals Biogeochemistry and Difuse Pollution in Mangrove Ecosystems Okinawa ISRM Mangrove Ecosystems Occasional Papers, 2, 65p.
- Machado, W.; Silva-Filho, E.V.; Oliveira, R.R., 2002. Trace metal retention in mangrove ecosystem in Guanabara Bay, SE Brazil, Marine Pollution Bulletin, 44:1277-1280.
- NOAA. Screening Quick Reference Tables, 1999. National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, USA. 12p.
- Oliveira, O. M. C. 2000. Diagnóstico Geoambiental em Zonas de Manguezal da Baía de Camamu – BA. Tese Doutorado. Universidade Federal Fluminense, 249p.
- Sadiq, M.; Zaidi, T.H., 1994. Sediment composition and metal concentration in mangroves leaves from the Saudi coast of Arabian Gulf, The Science of the Total Environ., 155: 1-8.



DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ARGILOMINERAIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE GUANABARA E SUA RELAÇÃO COM A HIDRODINÂMICA ESTUARINA

Patchineelam, S.M¹; Baptista Neto, J.A.^{2,3}

1. Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, sorayamp@ufpr.br.
2. Faculdade de Formação de Professores, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, jneto@igeo.uff.br
3. Departamento de Geologia/LAGEMAR, Universidade Federal Fluminense

Palavras-chave: Argilominerais, Sedimentos, Hidrodinâmica, Estuários, Baía de Guanabara.

INTRODUÇÃO

O estudo dos argilominerais em ambientes transicionais recentes, como estuários e deltas, fornece informações sobre os processos que controlam a sua distribuição na interface continente-oceano. Argilominerais podem ser utilizados como traçadores de fonte sedimentar (Allen, 1991; Bukhari & Nayak, 1996; Gutierrez-Mas *et al.*, 1997; Li *et al.*, 1999), por apresentarem uma forte correlação entre a assembléia mineralógica dos sedimentos costeiros e a composição mineralógica das rochas do embasamento continental. E também, como ferramenta para a caracterização oceanográfica de ambientes costeiros, por apresentarem uma deposição preferencial em águas estuarinas (Feuillet & Fleischer, 1980; Patchineelam & Figueiredo, 2000). Por exemplo, caolinitas são depositadas nas regiões internas do estuário onde ocorre a mudança da salinidade das águas (2-8) enquanto que as esmectitas permanecem em suspensão devido ao seu menor tamanho e densidade e sua forma planar. Por isso, as esmectitas se depositam preferencialmente em regiões distais do estuário onde a salinidade se aproxima dos valores marinhos (~35), o que eleva a sua taxa de flocação (Gibbs, 1977; Chamley, 1989; Patchineelam & Figueiredo, 2000).

O objetivo deste trabalho é identificar e quantificar a abundância relativa (%) dos argilominerais presentes nos sedimentos superficiais da Baía da Guanabara. Pretende-se, também, correlacionar o padrão de distribuição espacial dos argilominerais nestes sedimentos com as características oceanográficas da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Guanabara está localizada na latitude 22° 50'S e longitude 43° 10'W, apresentando área superficial de 328 km². A sua geomorfologia é controlada pela tectônica, o que a caracteriza como baía costeira, além de processos sedimentares recentes (Kjerfve *et al.*, 1997). Várias cidades estão localizadas no seu entorno, com uma população de cerca de 11 milhões de habitantes.

A descarga sedimentar na baía tem aumentando ao longo dos anos em resposta ao desmatamento, urbanização e canalização dos rios da sua bacia de drenagem. Nos sedimentos superficiais predominam argila e silte desde a ponte Rio-Niterói até a região mais interna ao norte da baía, onde há uma excessiva deposição de finos devido a diminuição da velocidade das correntes de maré. Sedimentos arenosos predominam na região

próxima a entrada da baía, onde as ondas e correntes de maré dominam. Esta região apresenta um campo de *sand-waves*, que indicam transporte de areias de origem marinha para o interior da baía, trazidas pela forte corrente de maré de enchente (Quaresma, 1997; Kjerfve *et al.*, 1997; Cantazaro, 2002; Camargo *et al.*, 2004).

METODOLOGIA

Noventa e duas amostras de sedimento superficiais foram coletadas usando uma draga Van Veen em novembro de 1999. Análises granulométricas foram realizadas em todas as amostras segundo a metodologia descrita em Gingele & Leipe (1997). As amostras foram tratadas com uma solução de peróxido de hidrogênio a 10% e ácido acético a 10% para desagregação e remoção do carbono orgânico e carbonatos. A separação da fração argilosa (<2 mm) foi realizada em vinte e cinco amostras através de centrifugação repetida. Solução de MgCl a 10% foi adicionada ao material argiloso em suspensão para acelerar a decantação das partículas e produzir uma carga catiônica uniforme. As lâminas orientadas foram preparadas segundo procedimento descrito em Petschick *et al.* (1996). A difratometria de raios-X foi realizada em um aparelho Phillips PW1830, com radiação CoKa (40kV, 40mA). A identificação dos grupos de argilominerais pertencentes à fração <2 mm de cada amostra foi realizada no intervalo de 1° - 18° 2θ e no intervalo de 2° - 40° 2θ após solvatação com etilenoglicol.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os grupos de argilominerais foram identificados em sedimentos finos localizadas a partir da Ilha do Fundão em direção ao interior da baía. Nesta região, o teor de argila predomina (~ 63%), seguido de silte (~35%) e de areia (~2%). Caolinitas, ilitas e esmectitas foram os grupos de argilominerais identificados nos sedimentos superficiais da Baía de Guanabara. Os argilominerais encontrados apresentaram características essencialmente detriticas (bordas arredondadas) quando observados no MEV.

Em todas as amostras, as caolinitas foram o grupo mais abundante (média = 73%), seguidas pelas ilitas (média = 16%), e esmectitas (média = 11%) (Fig. 1), concordando com os resultados obtidos por Amador (1997). Contudo, outros autores identificaram uma assembléia mineralógica distinta: além dos argilominerais identificados neste trabalho, eles também encontraram vermiculita, gibsite, e os interestratificados ilita-



vermiculita e ilita-esmectita em sedimentos dos rios Macacu, Caceribu e na porção nordeste da baía (Faria & Sanchez, 2001). Estes mesmos autores concluem que esta assembléia mineralógica corresponde às unidades litológicas da região da bacia de drenagem. Provavelmente, distintas metodologias na preparação das amostras para o DRX são responsáveis por esta discrepância nos resultados.

Em relação à distribuição espacial dos argilominerais nos sedimentos superficiais da Baía de Guanabara,

observa-se que as caolinitas apresentam uma deposição preferencial na região nordeste da baía, perto da entrada dos rios, com abundância relativa de 84% e salinidade de 14. Esta abundância relativa diminui em direção a entrada da baía, para menos de 60%. Por outro lado, as esmectitas apresentam uma abundância relativa muito baixa na região perto dos rios (0,15%) e abundância relativa elevada na amostra coletada perto da entrada da baía (17%), com salinidade igual a 32 (Fig. 1).

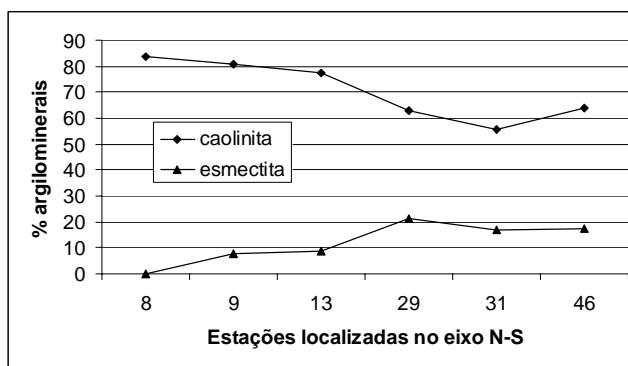


Figura 1. Variação espacial nos teores percentuais de caolinita e esmectita em estações localizadas no eixo NS na Baía de Guanabara.

Uma relação inversa significativa ($r^2 = -0,74$) entre as abundâncias relativas das caolinitas e esmectitas foi observada nos sedimentos superficiais da Baía de Guanabara (Fig. 2). Esta distribuição tem sido observada em vários sedimentos de ambientes transicionais recentes, como por exemplo, na plataforma amazônica

(Patchineelam & Figueiredo, 2000) e no delta do Nilo (Stanley & Liyanage, 1986). Este comportamento característico é muito útil no estudo de ambientes de sedimentação antigos, pois através da distribuição destes argilominerais pode-se identificar depósitos sedimentares de regiões estuarinas.

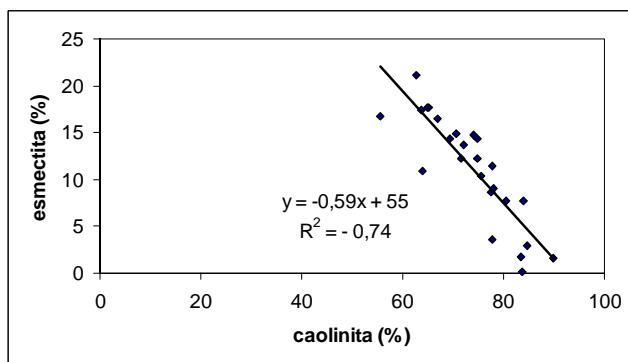


Figura 2. Relação inversa entre os teores percentuais de caolinita e esmectita encontrados nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara.

CONCLUSÕES

As amostras analisadas apresentaram uma assembléia mineralógica homogênea, onde os argilominerais identificados: caolinitas, ilitas e esmectitas ocorrem em todas elas e tem caráter essencialmente detritico. As caolinitas e esmectitas apresentaram uma relação inversa em seus teores percentuais nos sedimentos da Baía de Guanabara. As caolinitas apresentaram uma acumulação preferencial na região interna da baía perto dos rios, onde a salinidade é mais baixa enquanto que as esmectitas

apresentaram uma deposição preferencial na região onde os valores de salinidade se aproximam aos valores marinhos.

REFERÊNCIAS

- Allen, J.R.L., 1991. Sediment and its sources, Severn Estuary and inner Bristol Channel, SW Britain. *Sedimentary Geology* 75:57-65.
Amador, E., 1997. Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos – Homem e Natureza. Rio de Janeiro, Reproarte Gráfica e Editora. 529 p.



- Bukhari, S.S. & Nayak, G.N. 1996. Clay minerals in identification of provenance of sediments of Mandovi estuary, Goa, west coast of India. *Indian Journal of Marine Sciences* 25: 341-345.
- Camargo, J.M., Patchineelam, S.M. & Guerra, J.V. 2004. Variação das forças hidrodinâmicas junto a um campo de dunas subaquáticas da Baía de Guanabara. *Atlântica* 26:5-16.
- Cantazarro, L.F. 2002. Distribuição de sedimentos e características de Ecocaracter (7,0khz) na Baía de Guanabara, RJ-Brasil. Departamento de Geologia, Universidade Federal Fluminense. Dissertação de Mestrado, 58pp.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Berlin, Springer Verlag, 620 p.
- Feuillet, J-P. & Fleischer, P. 1980. Estuarine circulation: controlling factor of clay mineral distribution in James River estuary, Virginia. *Journal of Sedimentary Petrology*, 50: 267-279.
- Faria, M.M. & Sanchez, B. 2001. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NE sector) and its major rivers – RJ. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 73(5):121-133.
- Gibbs, R.J. 1977. Clay mineral segregation in the marine environment. *Journ. of Sedimentary Petrol.* 47:237-243.
- Gingele, F.X. & Leipe, T. 1997. Clay mineral assemblages in the western Baltic Sea: recent distribution and relation to sedimentary units. *Marine Geology* 140:97-115
- Gutierrez-Mas, J.M., Lopez-Falindo, A. & Lopez-Aguayo, F. 1997. Clay minerals in recent sediments of the continental shelf and the Bay of Cádiz (SW Spain). *Clay Minerals* 32:507-515.
- Kjerfve, B., Ribeiro, C.H., Dias, G.T.M., Filippo, A.M. & Quaresma, V.S. 1997. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research* 17(13):1609-1643.
- Li, B.G., Eisma, A.D., Xie, Q. C., Kalf, J., Li, Y. & Xia, X. 1999. Concentration, clay mineral composition and Coulter counter size distribution of suspended sediment in the turbidity maximum of the Jiaojiang River estuary, Zhejiang, China. *Journal of Sea Research* 42:105-116.
- Patchineelam, S.M. & Figueiredo, A.G. 2000. Preferential settling of smectite on the Amazon continental shelf. *Geo-Marine Letters* 20(1):37-42.
- Petschick, R., Kuhn, G. & Gingele, F.X. 1996. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic – sources, transport and relation to oceanography. *Marine Geology* 130: 203-229.
- Stanley, D.J. & Liyanage, A.N. 1986 Clay mineral variations in the northeastern Nile delta, as influenced by depositional processes. *Marine Geology* 73:262-283.
- Quaresma, V.S. 1997. Caracterização da dinâmica sedimentar da Baía de Guanabara. Tese de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal Fluminense, 97 p.



USO DA GEOCRONOLOGIA DE ^{210}Pb E MARCADORES ANTRÓPICOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RJ.

Oliveira, G. H.¹, Patchineelam, S. M.² e Patchineelam, S. R.³

1. University of Delaware, College of Marine Studies, gustavoh@udel.edu
2. Universidade Federal do Paraná, Centro de Estudos do Mar, sorayamp@ufpr.br
3. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, geosam@vm.uff.br

Palavras-chave: ^{210}Pb , marcadores antrópicos, sedimentos, zona costeira, Rio de Janeiro.

INTRODUÇÃO

Estuários e baías costeiras são áreas de grande interesse para o desenvolvimento de atividades humanas por suas águas abrigadas que favorecem o estabelecimento de portos e consequentemente, a industrialização, urbanização e o aumento populacional em seu entorno. Em função disso os ambientes costeiros estão sujeitos a alterações em suas características naturais. A introdução de substâncias poluidoras, por exemplo, apresenta conhecido efeito negativo sobre a biota. Além disso, as modificações ocorridas na bacia de drenagem aumentam ou diminuem a descarga sedimentar, o que interfere diretamente em processos sedimentares como assoreamento e erosão.

A partir da década de 80 do século passado foram tomadas medidas de controle ambiental mais rígidas contra estas alterações. Desde então há um grande questionamento sobre os resultados e a eficiência das mesmas. Dentro deste grande debate mundial, estudos sobre processos geoquímicos recentes passaram a ter grande importância pela escala de tempo considerada (últimos 100 anos). Para uma avaliação histórica das alterações ambientais recentes são necessários estudos sobre processos geoquímicos nestes ambientes costeiros, como a aplicação de uma técnica acurada para cálculos geocronológicos de sedimentos recentes. Uma série de propriedades nucleares e químicas do radioisótopo ^{210}Pb e de seus parentes favorece a geocronologia de sedimentos depositados há cerca de 100 anos. Esta técnica tem sido utilizada com sucesso em sedimentos lacustres (Robbins & Edginton, 1975; Oldfield & Appleby, 1984; Godoy *et al.* 2002), estuarinos (Fuller *et al.*, 1999; Patchineelam *et al.*, 1999), manguezais (Lynch *et al.*, 1989; Smoak & Patchineelam, 1999) e em plataforma continental (Nittrouer *et al.*, 1979).

O objetivo deste trabalho é datar sedimentos através da geocronologia por ^{210}Pb do Saco da Marambaia, Baía de Sepetiba, RJ e confirmar estes resultados com marcadores antrópicos. Neste estudo, foram escolhidos a granulometria dos sedimentos de fundo relacionados às alterações na bacia de drenagem e os metais pesados Zn, e Cd, comprovada fonte de poluição para o estuário em função do parque de rejeitos abandonado pela Cia. Mercantil Ingá S.A., desativada desde a década de 90.

ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Sepetiba, litoral sul do Rio de Janeiro, vem sofrendo uma série de interferências antrópicas como a implementação de um parque industrial pelo governo estadual que vem crescendo desde a década de 60 e ocasionando sérios problemas ambientais como uso desordenado da terra e despejo de efluentes tóxicos tanto industriais como domésticos.

O Saco ou Baía da Marambaia, localizado na entrada oeste da baía, tem forma de uma semi-ellipse e apresenta duas unidades geomorfológicas: a Ilha de Marambaia formada por rochas Pré-Cambrianas e a Restinga de Marambaia formada pelo retrabalhamento de sedimentos arenosos durante os períodos de oscilação do nível do mar no Quaternário (Ponçano *et al.*, 1976). O Saco da Marambaia apresenta-se como área de maior chance de sucesso para datação por ^{210}Pb pela ausência de descarga fluvial, baixa energia hidrodinâmica e nenhuma interferência antrópica direta.

MÉTODOS

Dois testemunhos sedimentares foram coletados com tubos de acrílico com cerca de 7 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento em abril de 2004, com recuperação de cerca de 40 cm do perfil sedimentar. A metodologia de preparação dos sedimentos para análise granulométrica, de metais e radiométrica encontra-se descrita em Oliveira (2005). Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Estudos Radioisotópicos e Ambientais, Universidade Federal Fluminense. Os metais pesados Zn e Cd foram analisados pelo método de espectrofotometria de absorção atômica por chama num aparelho Perkin Elmer, modelo Analyst300, do Departamento de Oceanografia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil granulométrico apresentou uma elevação acentuada no percentual de finos da base (25%) até o topo (>90%) (Fig. 1), indicando um provável aumento de deposição de partículas finas como já observado por Borges (1998). Provavelmente, a baixa hidrodinâmica presente no Saco da Marambaia favoreceu este grande acúmulo dos sedimentos finos.

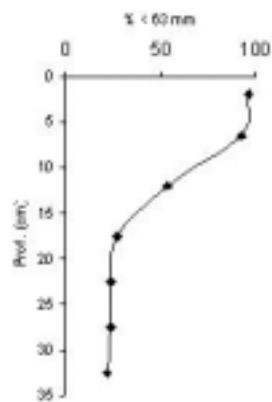


Figura 1. Perfil do percentual de sedimentos finos.

Foram observados valores de Zn (500 a 1500 $\mu\text{g/g}$) superiores aqueles reportados por Leitão Filho (1995). Quando ao Cd, os valores (0,1 a 0,3 $\mu\text{g/g}$) estão dentro da faixa reportada pelo mesmo autor. Ainda no perfil da

distribuição dos metais analisados em relação à profundidade, observa-se um pico de concentração a cerca de -7,5 cm (Fig. 2).

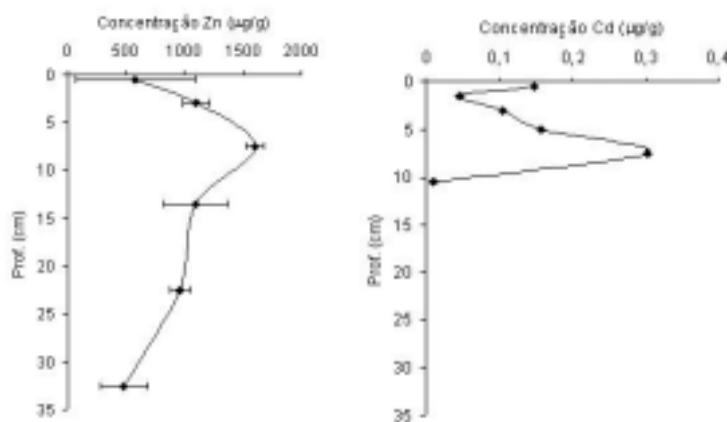


Figura 2. Perfil de concentração dos metais Zn e Cd.

O decaimento linear da atividade do excesso de ^{210}Pb abaixo de um máximo em subsuperfície permitiu calcular uma taxa de acumulação sedimentar de 0,34 cm/ano para esta área do Saco da Marambaia (Fig. 3). A linearidade

dos perfis de granulometria, ^{210}Pb e metais (Figs. 1, 2, 3) demonstra que o sedimento não sofreu perturbação física aumentando a confiabilidade da taxa de sedimentação calculada.

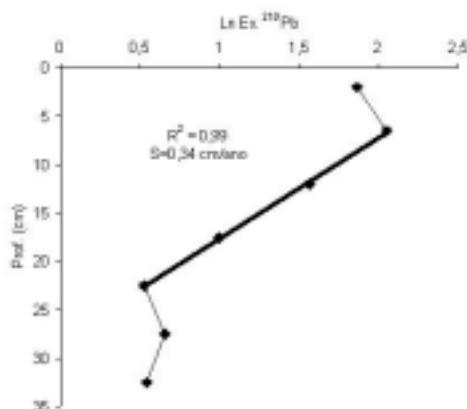


Figura 3. Perfil do ln do excesso de ^{210}Pb .



Os perfis de granulometria e metais revelam registros de dois eventos distintos associados às intervenções antrópicas ocorridas na Baía de Sepetiba. Primeiramente, o aumento do percentual de finos da base para o topo do testemunho sedimentar parece estar associado a um aumento da descarga de sedimentos terrígenos. Correlacionando-se este dado com a taxa de sedimentação calculada (0,34 cm/ano), observa-se que este aumento na descarga sedimentar teve início há cerca de 50 anos, época quando foram iniciadas obras de engenharia na bacia de drenagem, como retificação e canalização de cursos d'água, além da transposição do Rio Paraíba do Sul. Estas atividades antrópicas são reconhecidamente responsáveis pela elevação da descarga sedimentar para os corpos d'água.

Em relação à distribuição de metais no perfil sedimentar, o pico de concentração do Zn e do Cd a -7,5cm remonta da década de 80. A Cia. Mercantil Ingá, estabelecida em 1966, produzia lingotes de Zn e faliu no final da década de 90, deixando no local uma bacia de rejeitos abandonados (Franz, 2004). Os picos de concentração de Zn e Cd registrados a -7,5 cm do perfil sedimentar datam da década de 80 quando, segundo Barcellos (1995), estabilizaram-se as perdas de Zn produzido pela Ingá. Verifica-se também que a partir de 10,5 cm para o topo, a concentração de Cd aumenta acentuadamente. Esta profundidade, datada de 1973 segundo a geocronologia do ^{210}Pb é exatamente anterior ao inicio da produção industrial da Ingá.

CONCLUSÕES

As intervenções antrópicas ocorridas na Baía de Sepetiba, como o aumento da descarga sedimentar e a contaminação dos mesmos por Zn e Cd, alcançaram a região do Saco da Marambaia, sendo registradas nos sedimentos. Através da geocronologia por ^{210}Pb , estas intervenções foram datadas, corroborando a importância desta ferramenta no estudo de processos geoquímicos recentes em ambientes costeiros. Estes resultados foram importantes para a validação da datação de ^{210}Pb , através das mudanças observadas na granulometria e na distribuição dos metais ao longo do perfil sedimentar.

REFERÊNCIAS

- Borges, H.V., 1998. Holocene Geological Evolution of Sepetiba Bay and Marambaia Barrier Island, Brazil. Tese de Doutorado. State University of New York, NY. 145p
- Barcellos, C., 1995. Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense. Niterói. 147p.
- Franz, B., 2004. Comportamento dos metais Cd, Zn, Pb no material particulado em suspensão na zona de mistura do Canal de São Francisco (Baía de Sepetiba, RJ). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 103p.
- Fuller, C.C., van Green, A., Baskaran, M., Anima, R., 1999. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb , ^{234}Th , ^{137}Cs , and $^{239,240}\text{Pu}$. *Marine Chemistry*, 64:7-27.
- Godoy, J.M., Padovani, C.R., Guimarães, R.D.J., Pereira, J.C., Vieira, L.M., Carvalho, L.Z., Galdino, S., 2002. Evaluation of the siltation of River Taquari, Pantanal, Brazil, through ^{210}Pb geochronology of floodplain lake sediments. *J. Braz. Chem. Soc.*, 13 (1): 71-77.
- Leitão Filho, C.M., 1995. Distribuição de Metais Pesados nos Sedimentos Superficiais da Baía de Sepetiba. Dissertação de Mestrado em Geoquímica – Instituto de Química – Universidade Federal Fluminense. Niterói, 102p.
- Lynch, J.C., Meriwether, J.R., McKee, B.A., Vera-Herrera, F., Twilley, R.R., 1989. Recent accretion in mangrove ecosystems based on ^{137}Cs and ^{210}Pb . *Estuaries*. 12:284-299.
- Nittrouer, C.A., Sternberg, R.W., Carpenter, R., Bennett, J.T., 1979. The use of ^{210}Pb geochronology as a sedimentological tool: application to the Washington continental shelf. *Marine Geology*, 31:297-316.
- Oldfield, F. & Appleby, P.G., 1984. A combined radiometric and mineral magnetic approach to recent geochronology in lakes affected by catchment disturbance and sediment redistribution. *Chem. Geol.*, 44: 67-83.
- Oliveira, G.H., 2005. Estudos de Geocronologia Recente em Sedimentos Costeiros do Estado do Rio de Janeiro. Monografia de Bacharelado em Oceanografia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 46p.
- Patchineelam, S.M., Kjerfve, B., Gardner, R.L., 1999. A preliminary sediment budget for the Winyah Bay estuary, South Carolina, USA. *Marine Geology*, 162:133-144.
- Ponçano, W.L., Gimenez, A.F., Fúlfaro, V.J., 1976. Sedimentação atual na Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro: Contribuição à avaliação de viabilidade geotécnica da implantação de um porto. *Anais do I Congresso do ABGE*, Rio de Janeiro, 2:111-139.
- Robbins, J.A., & Edgington, D.N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using ^{210}Pb and ^{137}Cs . *Geochimica Cosmochimica Acta*, 39:285-304.
- Smoak, J.M. & Patchineelam, S.R., 1999. Sediment mixing and accumulation in a mangrove ecosystem: evidence from ^{210}Pb , ^{234}Th , and ^{7}Be . *Mangroves and Salt Marshes*, 3:17-27



A CONTRIBUIÇÃO DA FERTILIDADE NATURAL DOS SOLOS NO DESENVOLVIMENTO DO ABACAXI “GIGANTE DE TARAUACÁ” (ESTADO DO ACRE)

Pereira, P. F. ¹; Costa, M. L. ²; Costa, F. H. S. ³; Vilhena, M. P. S. P. ¹

1. Pós-graduação- CAPEs, CG/ UFPA, pfp@ufpa.br
2. PQ/CNPq, CG/ UFPA, mlc@ufpa.br
3. Bolsista CNPq- Universidade de Lavras

Palavras chave: Cultivo, Mineralogia, Composição Química, Nutriente

INTRODUÇÃO

O abacaxi (*Ananás comosus L. Merril*), fruta tropical de polpa saborosa e ligeiramente ácida, tem como seu maior produtor mundial a Tailândia seguida pelo Brasil, que por sua vez tem o estado de Minas Gerais como o maior produtor, seguido pelo Pará, porém é no estado do Acre, mais precisamente no município de Tarauacá, que

esta fruta se destaca pelo seu tamanho merecendo até festivais anuais, podendo alcançar até 15kg de peso.

Cultivado em escala de subsistência em pequenas áreas, por pequenos agricultores que conservam a tradição desse cultivo sem utilização de qualquer espécie de fertilizante ou adubos (Fig. 1).



Figura 1. Plantação de abacaxi “gigante de Tarauacá”.

Alguns autores como Aldrigue (1988), consideram que este se trata de uma variedade de abacaxi de características bem peculiares, porém quando este é plantado em outros estados ou mesmo em outras regiões do Acre não consegue peso tal, e mesmo quando se cultiva outras “variedades” de abacaxis, por exemplo, o vulgo “abacaxi roxo” nas áreas de plantação do gigante de Tarauacá consegue-se pesos de aproximadamente 6 kg.

Nas proximidades de cultivo desse abacaxi Costa *et al.* (1989); Costa & Costa (1988) constatou a ocorrência de fosfatos em restos de ossos fósseis, e Almeida (2003) demonstrou que os sedimentos praianos que são cultivados com milho e feijão na região de Feijó-Tarauacá possuem os melhores índices de fertilidade quando comparados aos sedimentos de outras regiões do estado do Acre.

O Estado do Acre está localizado no sudoeste da região Amazônica, em terrenos sabidamente férteis,

destacando-se do resto da bacia Amazônica, cujos sedimentos tiveram sua fonte nas regiões sub-andinas (Stallard e Edmond, 1983).

Considerando que a anomalia do abacaxi gigante não representa uma modificação genética, por não se reproduzir em outros locais, e o fato de que outras variedades quando plantadas na região experimentam um bom desempenho, o presente trabalho procurou investigar a fertilidade dos solos da região, para verificar a possibilidade de, em sendo muito férteis, serem os responsáveis pelo gigantismo do abacaxi de Tarauacá, cujos resultados são aqui apresentados e discutidos.

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está situada na região central do estado do Acre, na fronteira municipal Feijó-Tarauacá, (coordenadas de 8°07'30" – 8°12'30"S e 70°22'00" – 70°45'00"W (Fig. 2).

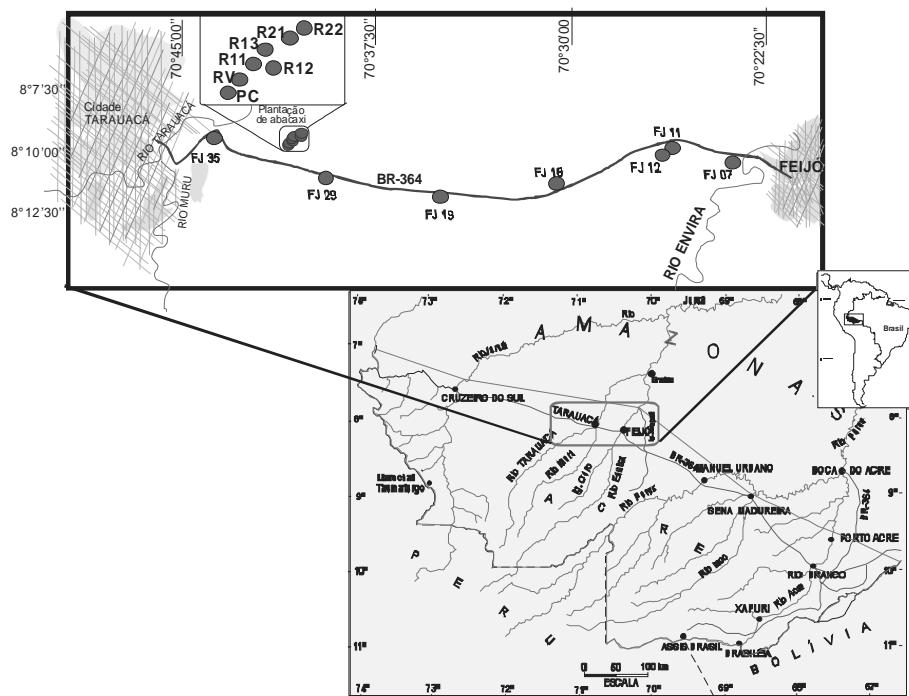


Figura 2. Mapa de localização da área estudada (Tarauacá-Feijó, Estado do Acre) mostrando os locais de amostragem.

GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO

Os terrenos da região estudada estão desenvolvidos principalmente sobre os sedimentos da Formação Solimões, que é constituída de siltitos e argilitos com concreções carbonáticas. Ocasionalmente pode conter materiais carbonizados, pirita e lentes formadas por seixos derivados de ossos fósseis vertebrados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 28 amostras de solos em profundidades de 0-10cm e 10-20cm, ao longo da BR-364, e na área de cultivo abacaxi, além de amostras do fruto do abacaxi gigante.

As amostras de solo foram submetidas à análise granulométrica, mineralógica por difração de raios-X em amostra total e lâminas orientadas para os argilominerais, bem como análises químicas totais, análise de fertilidade e determinação no abacaxi (cinzas) de P por complexação, e Ca, Na, Mg, K, Fe, Mn, Cu, Zn em absorção atômica.

RESULTADOS

Os solos com plantação e sem plantação são constituídos de quartzo, esmectita, illita, caulinita e feldspato (albita e microclínio), (Fig. 3).

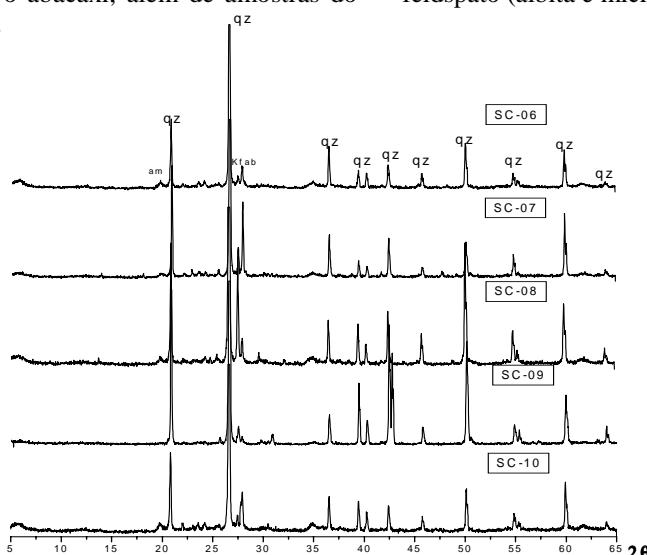


Figura 3. Composição mineralógica dos solos obtida por difração de raios x na fração total dos solos. Qz: quartzo; Kf: feldspato potássico; Ab: albita; sm: esmectita.



Os solos então cultivados eram todos dominados por silte e argila com porcentagens acima de 35 para cada fração, enquanto nos não-cultivados apenas as amostras FJ18, FJ19 e FJ7 tem estas características. Nas amostras FJ35, FJ11 e FJ12 predomina a fração areia fina.

Os solos estudados são ricos em SiO_2 , além de Al_2O_3 e Fe_2O_3 e possuem ainda teores relativamente elevados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Tab. 1). Essa composição química é compatível com a mineralogia encontrada para esses solos. Os teores de Mn, Ca e P estão consideravelmente mais elevados nos solos onde estavam sendo cultivados os abacaxis.

Os maiores índices de fertilidade também foram encontrados nos roçados onde estavam sendo cultivados

os abacaxis, como mostra a tabela 2, destacando-se Ca, K, Na, Mn, e Zn, soma de bases (SB) capacidade de troca de cátions (CTC), carbono orgânico e V%. Apenas Cu, P, Mg, Al e acidez potencial se encontram em valores mais baixos. No entanto concentrações mais altas de fósforo disponível foram encontradas nos solos não cultivados, embora o teor total seja nos solos cultivados.

O exemplar analisado de “abacaxi gigante” (Fig. 1), pesou 7 kg, quase 4 vezes o peso de um abacaxi comercial; mediu 30 cm sem coroa (folhas dura na parte superior do fruto) e 73 cm de circunferência. O pH da polpa foi de 4,1, acima do valor do abacaxi comercial que é de 3,8 em média.

Tabela 1. Composição química total dos solos com plantação (1) e sem plantação de abacaxi (2).

Elementos		Solo	
		1	2
%	Média	Média	Média
	SiO_2	61,61	60,58
	Al_2O_3	12,79	13,96
	Fe_2O_3	4,71	5,19
	MnO	0,19	0,04
	MgO	1,07	1,15
	CaO	0,96	0,75
	Na_2O	0,13	0,19
	K_2O	1,65	1,73
	TiO_2	0,81	0,75
ppm	P_2O_5	0,04	0,03
	Cr	43,3	43,3
	Co	14	9
	Ni	20	25
	Cu	20	20
	Zn	35	40
	As	9	7

Tabela 2. Resultado das análises de fertilidade dos solos da região Feijó-Tarauacá.

Parâmetros		Solo	
		1	2
cmole/dm ³	Média	Média	Média
	Ca	12,9	5,8
	Mg	2,9	3,1
	K	0,4	0,3
	Na	1,1	0,7
	Al	0	2,3
	H + Al	2,8	5,2
	SB	17,2	9,8
	CTC	20	15
	V	85,8	65,8
%	C.O	2,7	1,3
	Fe	111,6	420,3
	Mn	284	173,2
	Zn	7,5	6,2
	Cu	3,1	3,6
	P	4,7	16,2
	pH	6,78	6,16



Dentre os elementos analisados na polpa do abacaxi gigante o K, P, Ca, Fe, Mn e Zn apresentam-se em

concentrações muito acima dos abacaxis comerciais, Na, Mg e Cu se encontram ligeiramente acima (Fig. 4).

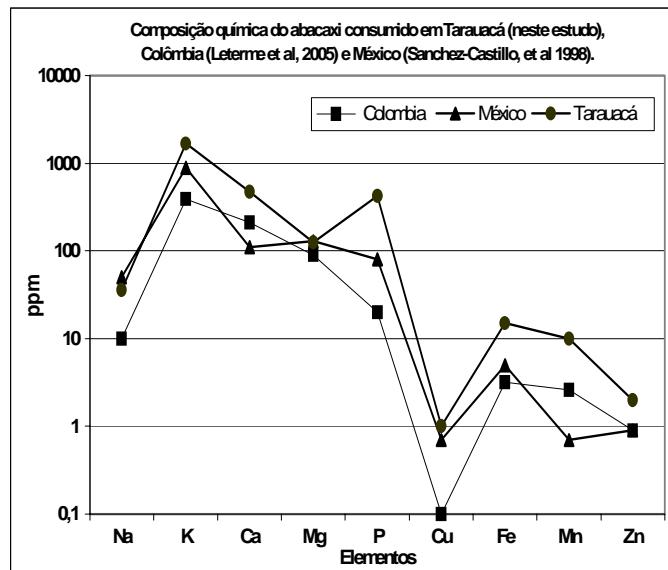


Figura 4. Distribuição dos teores de alguns elementos químicos (ppm) determinados no abacaxi gigante de Tarauacá comparados com abacaxis consumidos na Colômbia e México.

CONCLUSÃO

De fato o solo da região cultivada com abacaxi gigante de Tarauacá apresenta características de alta fertilidade, conforme os dados obtidos. São solos com granulometria siltica e ainda um pouco da fração argila, com pH variando de ligeiramente ácido a ligeiramente básico. A composição mineralógica com a presença de minerais de argila 2:1, como esmectitas, e ainda feldspatos, que explicam os teores elevados de metais alcalinos, como K, Ca, além de Mg, explicam os elevados índices de fertilidade encontrados para estes solos. A presença de Mn é sintomática, estando mais elevado na área cultivada. Os teores de fósforo não são anômalos, porém são elevados. A experiência empírica dos agricultores da região mostra que o abacaxi tem que ser plantado depois da derrubada da mata virgem, quando então melhor se desenvolve. Dois anos depois não mais se desenvolve adequadamente. Isto mostra que a alta fertilidade é o fator principal para desenvolvimento do abacaxi gigante, e que o seu cultivo empobrece fortemente os solos, onde num segundo cultivo da mesma espécie na mesma área não se obtém abacaxis gigantes.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através dos projetos Geosedintama- Proc. 471109/03-7 CNPq/Universal. (período 2004 a 2006) e a CAPES pela bolsa de mestrado. Ao Museu Paraense Emílio Geoldi pelo uso dos laboratórios de análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aldrigue, M. L.; Lima, H. C. (1988). Caracterização física, química e Físico-química do abacaxi [Ananás comosus (L.) Merril variedade Gigante de Tarauacá] Almeida, H.D. F; Costa, M. L. Rego, J. A.R.; Costa, A. M; Martins, M. M. M.; OLIVEIRA, M. S.; Angélica, R. S. 2003. Contribuição mineralógica e química Á fertilidade dos sedimentos praianos no estado do Acre. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém Livro de resumos expandidos, 174-177.
- Costa, M. L; Costa, W. A. M. 1988. Os fosfatos do Acre. In: Cong. Bras. Geol; 35, Belém. Anais. SBG. V.1: 242-255.
- Costa, M. L; Costa, W. A. M.; Santos, A J. M. 1989 Exploração geoquímica para os fosfatos do Acre. In: Cong. Bras. Geol; 2, Rio de Janeiro Anais, 1:29-37.
- Leterme, P; Buldgen, A; Estrada, F; Londoño, A. M. (2005) Mineral content of tropical fruits and unconventional foods of the Andes and the rain forest of Colombia. Food Analysis. In press
- Sanchez-Castillo, C. P.; Dewer, P. J. S.; Aguirre, A.; Lara, J. J.; Vaca, R.; Barra, P. L.; Ortiz, M.; Escamilla, I.; JAMES, W. P. (1998). The mineral content of Mexican fruits and vegetables. Journal of composition and analysis 11, 340-356.
- Stallard, R. F., Edmond, J. M., 1983. Geochemistry of the Amazon 2: the influence of the geology and weathering environment on the dissolved load. J. Geophys. Res. 88, 9671-9788.



CARACTERÍSTICAS DIAGENÉTICAS DOS ARENITOS DA FORMAÇÃO CAMPO MOURÃO, GRUPO ITARARÉ, CARBONÍFERO-PERMIANO (BACIA DO PARANÁ)

Bocardi, L.B.¹, Fernandes, L.A.², Rostirolla, S.P.³

1. UFPR, Laboratório de Análise de Bacias e Petrofísica (LABAP), lbocardi@ufpr.br
2. UFPR, Departamento de Geologia (DEGEOL),
3. UFPR, Laboratório de Análise de Bacias e Petrofísica (LABAP),

Palavras-chave: Diagênese, Arenitos

A comparação entre os dados petrográficos, geoquímicos e diagenéticos obtidos em amostras de superfície com os dados de amostras provenientes de testemunhos de sondagem visa estabelecer parâmetros que podem ser usados para auxiliar na modelagem de reservatório. Como objeto de estudo foram selecionadas áreas de afloramentos de arenitos da Formação Campo Mourão (Grupo Itararé), da Bacia do Paraná, no estado do Paraná e testemunhos de sondagem onde foram amostrados os intervalos correspondentes. O desenvolvimento do trabalho consistiu na caracterização textural e mineralógica, assim como uma discussão de aspectos diagenéticos observados.

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica com aproximadamente 1.600.000 km² localizada na América do Sul (Zalán *et al.* 1990). O preenchimento da bacia é constituído por cerca de 6.000 m de rochas sedimentares e vulcânicas, agrupadas em seis seqüências: Ordovício - Siluriano, Devoniano, Carbonífero -Eotriássico, Neotriássico, Neojurássico -Eocretáceo e Neocretáceo (Milani *et al.* 1998). O Grupo Itararé (Carbonífero-Permiano), é caracterizado por litotipos depositados sob influência glacial, incluindo níveis estratigráficos onde predominam arenitos considerados reservatórios potenciais para hidrocarbonetos. A partir de dados de subsuperfície, França (1987), apresentou uma divisão do Grupo Itararé, individualizando as formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba. Segundo os autores estas unidades correspondem a três grandes ciclos sedimentares, relacionados a eventos de avanço e recuo de geleiras.

Foram examinadas 53 amostras de arenitos da Formação Campo Mourão em superfície e 15 amostras provenientes de testemunhos de sondagem do intervalo correlato, em subsuperfície. As amostras de subsuperfície foram selecionadas nos intervalos correspondentes aos arenitos da Formação Campo Mourão, utilizando-se as correlações propostas por França *et al.* (1996) Rostirolla *et al.* 2002 e Vesely *et al.* (2004).

Para confecção das seções delgadas, as amostras foram impregnadas com resina e corante azul. A composição detritica foi obtida através de contagem de pontos, os componentes analisados foram quartzo monocristalino (Qm), quartzo policristalino (Qp), Feldspato (F) e fragmentos líticos (L), cujos percentuais foram registrado no diagrama de Folk (1968). A morfologia e relações texturais entre os minerais foram examinadas com microscopia óptica de luz transmitida e de luz refletida e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (com base em Welton, 1984). A identificação de argilominerais foi auxiliada por difratometria de RX.

COMPOSIÇÃO DETRÍTICA E TEXTURA

Quanto à composição detritica, os arenitos analisados a partir de amostras de afloramentos, representativos da Formação Campo Mourão são constituídos principalmente por quartzoarenitos e subordinadamente por sublitoarenitos (segundo a classificação de Folk, 1968) (Fig.1), de granulação muito fina à grossa, com predomínio de grãos de areia média. Os grãos de quartzo são principalmente monocristalinos e com freqüência são encobertos por crescimentos sintaxiais de quartzo. A identificação do tipo de feldspato em amostras de superfície é difícil, em função da sua dissolução e substituição por argilominerais. Os fragmentos líticos são representados por fragmentos de diversos tipos de rocha, mas devido à alteração das amostras de superfície a identificação destes fragmentos não foi possível.

Os arenitos provenientes de amostras de subsuperfície são muito heterogêneos quanto à composição detritica (Fig 2). Predominam sublitoarenitos e subarcóseos. Os quartzoarenitos são mais raros do que nas amostras de superfície. Os grãos de quartzo são na maioria, monocristalinos. Os feldspatos mostram sinais de dissolução, e freqüentemente são substituídos por anidrita.

Os fragmentos de rocha são constituídos por rochas metamórficas, ígneas, vulcânicas, arenitos, e intraclastos de argila.

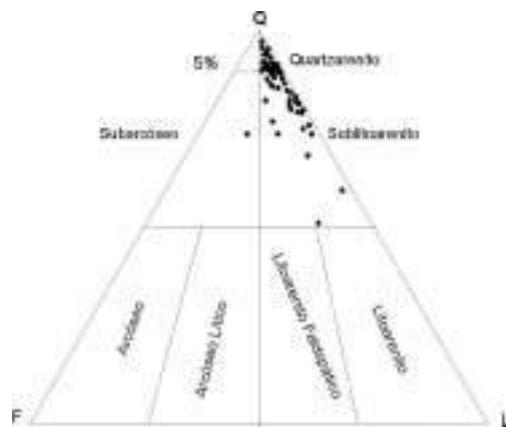


Figura 1. Composição de 53 amostras de superfície, representativas da Fm. Campo Mourão, apresentadas no diagrama de Folk (1968).

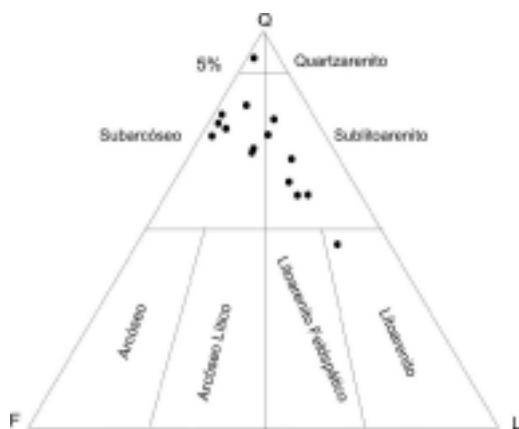


Figura 2. Composição de 15 amostras de testemunhos, representativas da Fm. Campo Mourão, Grupo Itararé, apresentadas no diagrama de Folk (1968).

PETROGRAFIA, GEOQUÍMICA E DISTRIBUIÇÃO DE MINERAIS DIAGENÉTICOS

Verificou-se grande heterogeneidade das petrofácies nos arenitos analisados. Todavia, duas petrofácies principais foram estabelecidas com base na porosidade,

empacotamento e cimentação, denominadas Petrofácies "A" e Petrofácies "B". O resumo das principais características distintivas entre as petrofácies identificadas pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Resumo dos parâmetros distintivos entre as petrofácies A e B.

Petrofácies A		
Parâmetros	Superfície	Subsuperfície
Cimentação	FeO	Carbonatos/sulfatos
Q	75 a 90 %	
F	0 a 25 %	
L	0 a 25 %	
Porosidade	5 a 20 %	
Empacotamento	40<P<55	
Petrofácies B		
Parâmetros	Superfície	Subsuperfície
Cimentação	Sílica	Sílica sintaxial
Q	> 90 %	
F	0 a 10 %	
L	0 a 10 %	
Porosidade	1 a 10 %	
Empacotamento	P>55	

(QFL: são constituintes detriticos. Q=quartzo; F=feldspato; L=fragmentos líticos).



A petrofácies “A” (Fig.3) é representada principalmente por subarcóseos e sublitoarenitos ($Q=75$ a 90%, $F=5$ a 25%, $L=5$ a 25%), com porosidade entre 5 a 20% e empacotamento normal ($40 < P < 55$). Esta

petrofácies é a mais freqüente, tanto em arenitos de subsuperfície como em amostras de afloramento. A porosidade em geral é influenciada por dissolução de constituintes instáveis.

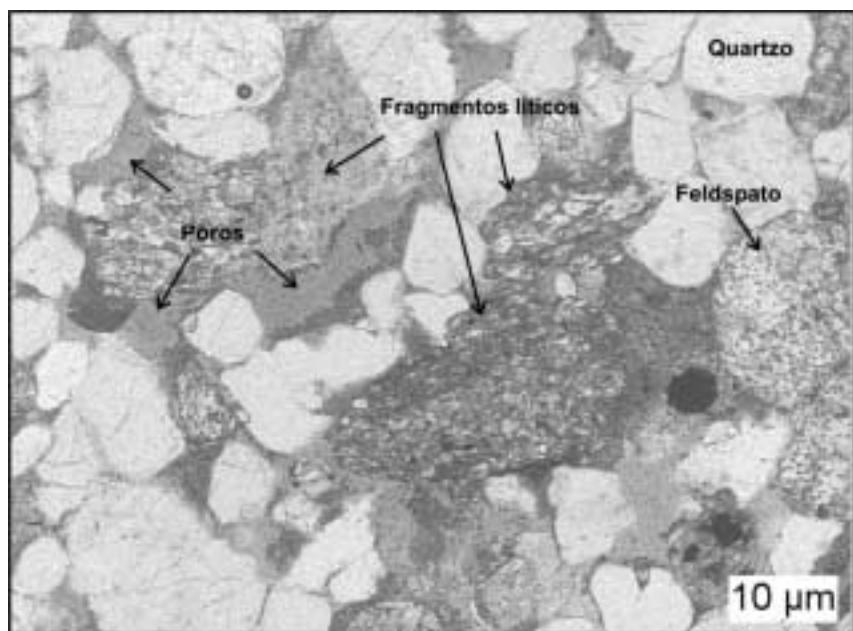


Figura 3. Fotomicrografia com exemplo da petrofácie A em subsuperfície. Amostra 27AA, do poço 2-AA-1-SP, profundidade de 2294m. Polarizadores paralelos.

Nas amostras de superfície os cimentos são constituídos predominantemente por argilominerais (Fig 4) e óxidos e hidróxidos de ferro. A caulinita é freqüente

nas amostras de afloramento onde recobre feldspatos e ocorre como cristais vermiculares.

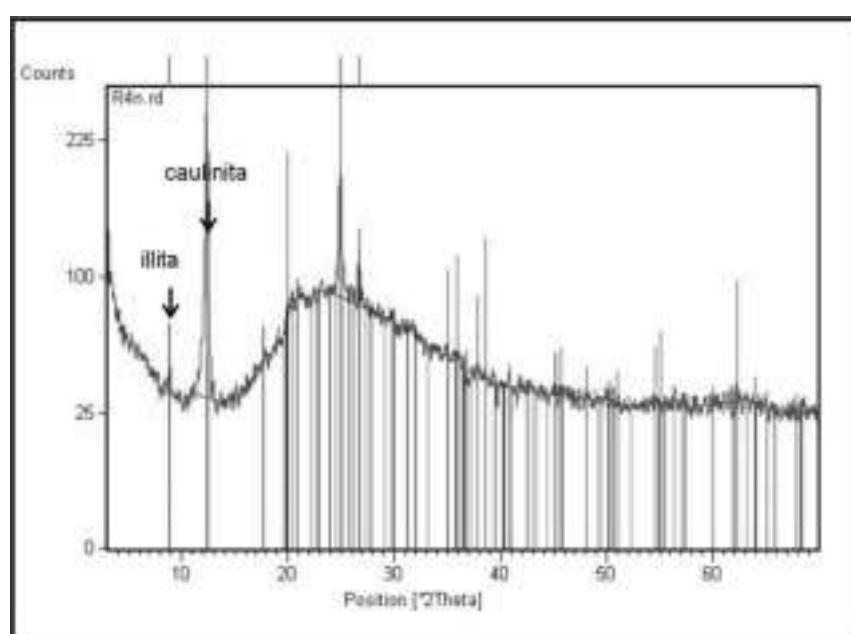


Figura 4. Difratograma de raios-x, fração $< 2\mu$, mostrando a presença de caulinita e illita. Amostra R4 de superfície, Formação Campo Mourão.



Nas amostras de subsuperfície os principais cimentos são carbonatos e sulfatos e freqüentemente evidenciam sinais de dissolução.

A cimentação por anidrita é abundante, ocorrem como cristais poiquilotópicos e cristais menores, preenchendo espaços intergranulares (Fig. 5).

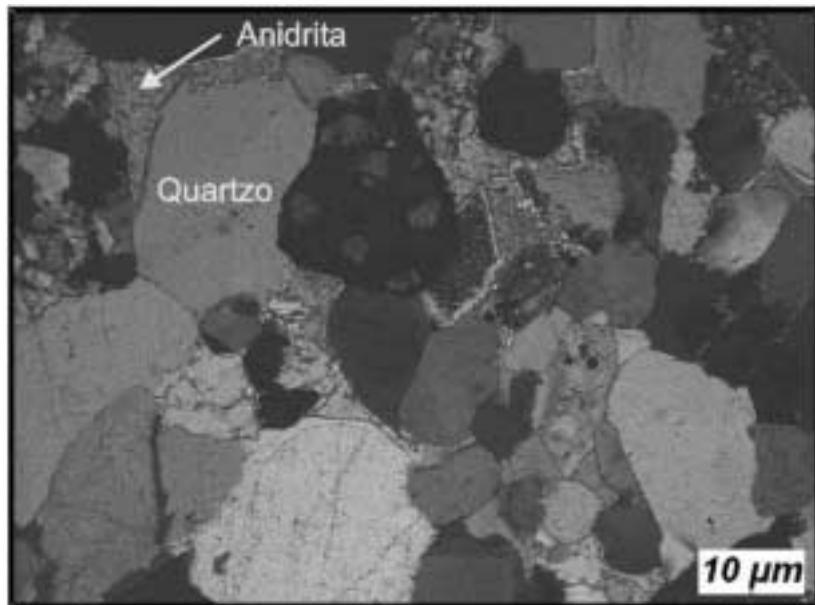


Figura 5. Fotomicrografia de crescimento sintaxial de quartzo, com bordas irregulares, em contato com anidrita. Esta paragênese sugere que a precipitação de anidrita ocorreu após a cimentação por crescimentos sintaxiais de quartzo.

Amostra 58 TB-3, do poço 2-TB-1-SP, a 2997m de profundidade. Polarizadores cruzados.

Os carbonatos apresentam distribuição heterogênea e foram observados somente nas amostras de subsuperfície. A cimentação por siderita, ocorre em algumas amostras, exibindo feições de dissolução parcial.

Argilominerais também são frequentes em amostras de subsuperfície. A caulinita ocorre com hábito

pseudohexagonal, euédrico. Esta morfologia sugere que a caulinita foi formada sob condições mesodiagenéticas (Fig. 6).

A cimentação por clorita é comum como preenchimento de poros de dissolução, indicando uma fase de precipitação tardia.

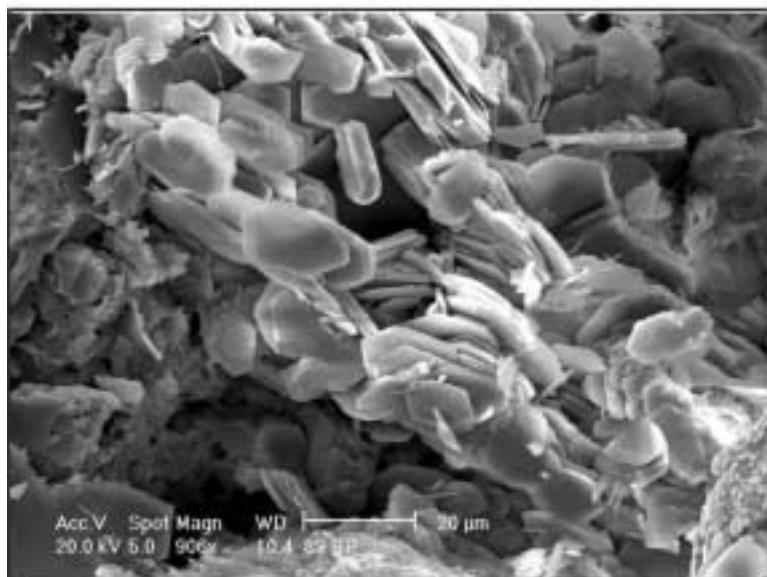


Figura 6. Fotomicrografia de caulinita com hábito pseudohexagonal, euédrico associada a illita, observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostra 89RP, do poço 2-RP-1-PR, profundidade de 3087 m.



A petrofácie “B” (Fig. 7) é caracterizada por quartzoarenitos ($Q>90\%$, $F=0$ a 10%, $L=0$ a 10%), com porosidade entre 1 e 10% e empacotamento fechado ($P>55$). Esta petrofácie é mais frequente nas amostras de afloramento. Os arenitos constituídos principalmente por quartzo, desenvolveram características diagenéticas que

atuaram intensamente na redução da porosidade, tais como a dissolução por pressão ao longo dos contatos intergranulares e a cimentação por sílica sintaxial. O efeito da compactação pode ser observado através do desenvolvimento de contatos suturados entre os grãos.

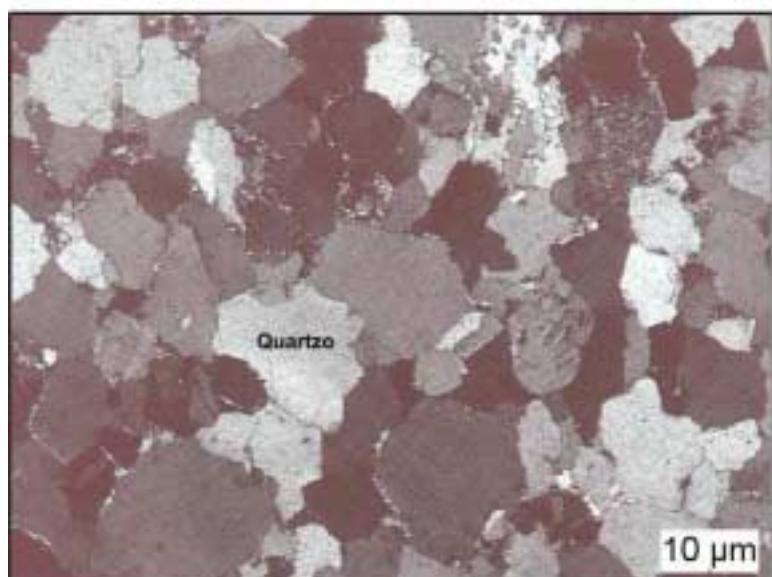


Figura 7. Fotomicrografia com exemplo da petrofácie B em subsuperfície. Amostra 6CB, do poço 3-CB-3-SP, profundidade de 4463m. Polarizadores cruzados.

Os crescimentos sintaxiais de quartzo observados por meio de microscopia eletrônica de varredura apresentam morfologia euédrica hexagonal típica (Fig. 8).

A precipitação de crescimentos secundários de quartzo em poros intergranulares ocorre com freqüência sendo característica da fase mesodiagenética (De Ros, 1998).

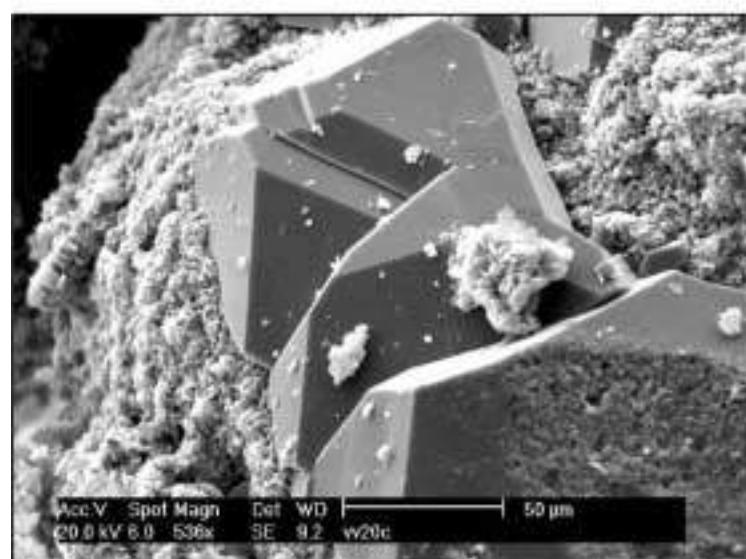


Figura 8. Fotomicrografia de crescimento sintaxial de quartzo observado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), imagem de elétrons secundários. Amostra Te20, de superfície, Formação campo Mourão.



As relações paragenéticas foram interpretadas a partir da integração dos dados obtidos, porém devido à complexidade dos processos diagenéticos e a ausência de

dados geotermométricos, o tempo preciso não pode ser determinado para todos os efeitos diagenéticos observados (Figs. 9 e 10).

Petrofácie A	Eodiagênese	Mesodiagênese	Telodiagênese
Siderita		—	
Compactação mecânica		—	
Dissolução por pressão		—	
Quartzo			—
Anidrita			—
Calcita			—
Dolomita ferrosa			—
Clorita			—
Illita			—
Dissolução		—	
Caolinita			—
Óxidos de ferro	—		—

Figura 9. Seqüência diagenética esquemática para a Petrofácie “A”.

Petrofácie B	Eodiagênese	Mesodiagênese	Telodiagênese
Siderita	?		
Compactação mecânica		—	
Dissolução por pressão		—	
Quartzo		—	
Anidrita		—	
Dissolução		—	—
Caolinita			—
Óxidos de ferro	—		—

Figura 10. Seqüência diagenética esquemática para a Petrofácie “B”.

Os principais processos que afetaram os arenitos analisados foram a compactação mecânica e química, autigênese de quartzo, carbonatos, sulfatos e argilominerais, dissolução, substituição mineral e precipitação de óxidos.

As características diagenéticas identificadas em amostras de subsuperfície mostram uma seqüência de eventos mais completa quando comparadas com as informações obtidas com as amostras de superfície. Isto é observado principalmente no caso da cimentação por sulfatos e carbonatos, ausentes nas amostras de superfície, provavelmente em função das alterações

telodiagenéticas que ocorrem em superfície. Também observam-se diferenças na seqüência diagenética em relação as principais petrofácies. Na petrofácie A, é possível observar os processos de dissolução de cimentos e precipitações subseqüentes (Fig. 9). Na petrofácie B, os processos de dissolução são menos evidentes, em função da cimentação por sílica (Fig. 10). A cimentação por sílica dificulta e algumas vezes inibe modificações diagenéticas posteriores em decorrência da sua maior estabilidade.

Neste estudo foram utilizadas amostras de superfície, onde são notáveis as influências dos processos



telodiagenéticos e amostras de subsuperfície que teoricamente preservam melhor as características dos arenitos reservatórios.

Nas amostras de superfície a presença de óxido de ferro preenchendo o espaço intergranular após a dissolução dos cimentos originais é comum, interferindo na análise paragenética e petrofísica. A identificação de cimentos e minerais em subsuperfície, que não foram preservados em amostras de superfície, indica que processos telodiagenéticos alteraram as características originais dos arenitos analisados em superfície.

Para utilização de dados de porosidade obtidos em amostras de afloramentos, deve-se considerar que a telodiagênese realça a porosidade de arenitos, devido à dissolução de grãos e cimentos, principalmente sob condições climáticas úmidas como é o caso da área estudada.

REFERÊNCIAS

- Beard, D.C., Weyl, P.K. 1973. Influence of texture on porosity and permeability of unconsolidated sand. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 57:349– 369.
- De Ros, L.F. 1998. Heterogeneous generation and evolution of diagenetic quartzarenites in the Siluro-Devonian Furnas Formation of the Paraná Basin, Southern Brazil. *Sedimentary Geology*, 116:99-128.
- Folk, R. L. 1968. *Petrology of sedimentary rocks*. Austin, TX: Hemphill, 107p.
- França, A.B. 1987. *Stratigraphy, depositional environment, and reservoir analysis of the Itararé Group (Permo-Carboniferous), Paraná Basin-Brazil*. Dissertation submitted to the Division of Graduate studies and Research of the University of Cincinnati. 188p.
- França, A.B., Winter, W.R., Assine, M.L. 1996. Arenitos Lapa-Vila Velha: um modelo de sistemas subaquosos canal-lobos sob influência glacial, Grupo Itararé (C-P), Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 26(1): 43-56.
- Milani, J.E. & Ramos V.A. 1998. Orogenias Paleozóicas no Domínio Sul-Oeste do Gondwana e os Ciclos de Subsidiência da Bacia do Paraná. *Revista Bras. Geociências*, 28(4):473-484.
- Rostirolla, S.P., Appi, C.J., Mancini, F., Kraft, R.P., Bartoszeck, M.K. 2002. Fraturas controladoras da migração de fluidos nos Arenitos Vila Velha, Grupo Itararé, Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(3): 349-356.
- Welton, J.E. 1984. *SEM Petrology Atlas*. Methods in exploration series. AAPG, Tulsa, Oklahoma, 231p.
- Vesely, F.F., Rostirolla, S.P., Appi, C.J., Kraft, R.P. 2004. Facies analysis and high resolution Sequence Stratigraphy applied to Late Paleozoic reservoirs of the Ponta Grossa – Itararé petroleum system, Paraná basin, Brazil. *Marine and Petroleum Geology* (submetido).
- Zalán, P.V., Wolff, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Neto, E.V.S., Cerqueira, J. R., Marques, A. 1990. The Paraná Basin, Brazil. Tulsa: *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*. Memoir 51:681-708.



FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL

Marcelo. G. Almeida & Cristina M. M. Souza.

Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia, Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, Campos dos Goytacazes, RJ, 28015-620, Brasil. marcelo@uenf.br & cristal@uenf.br.

Palavras-chave: mercúrio, sedimento, fracionamento geoquímico e Rio.

INTRODUÇÃO

O mercúrio é considerado como um contaminante extremamente perigoso, devido a sua elevada toxicidade e capacidade de acumulação em organismos. De uma forma geral o conteúdo de mercúrio total contidos em sedimentos provê uma valiosa informação, não só sobre o nível de contaminação em um sistema aquático, como também sobre a localização de fontes poluentes (Wallschäger *et al.*, 1995; Martin-Doimeadios *et al.*, 2000). Entretanto, a capacidade de remobilização do metal é determinada pela sua forma específica de ligação, ou, mais propriamente, por sua taxa de acumulação em cada fase geoquímica do sedimento (Barnett *et al.*, 1995; Lechler *et al.*, 1997; Bloom *et al.*, 2003).

Tendo em vista esse aspecto dinâmico do mercúrio no sedimento, alterações físico-químicas eventuais podem promover a liberação seletiva desse metal, determinando uma interdependência entre os processos de remobilização e parâmetros como pH, potencial redox (Eh), força iônica e concentração de agentes complexantes (Gambrell *et al.*, 1980; Dmytriw *et al.*, 1995).

O rio Paraíba do Sul é um corpo hídrico de vital importância sócio – econômica para os Estados do Rio de Janeiro e São Paulo. A porção inferior da sua Bacia de drenagem está localizada nesta região e compreende o trecho entre a cidade de Itaocara e a desembocadura deste, próxima a localidade de Atafona. As principais fontes antropogênicas de Hg nessa região, no passado, estavam relacionadas a ação do garimpo (rios Pomba e Muriaé) e a utilização de fungicidas organomercuriais nas plantações de cana-de-açúcar. O objetivo do presente estudo é verificar através de fracionamento químico a distribuição do Hgº e outras formas químicas desse elemento no sedimento de fundo do rio Paraíba do Sul.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostragem de sedimento superficial foi realizada durante a estação seca em setembro de 2000. As coletas de sedimento (correspondentes até 10cm de profundidade) foram realizadas com o auxílio de pá de plástico e busca-fundo, em áreas de maior profundidade na coluna d'água. Em laboratório, as amostras de sedimento superficial resfriadas foram liofilizadas até atingirem peso constante. As amostras de sedimento foram peneiradas a seco, utilizando-se na separação

granulométrica a fração menor que 2mm (em peneira Granutest de aço inox), de modo a uniformizar os resultados, permitindo comparações (Mudroch & Azcue, 1995). Após o peneiramento, as amostras foram homogenizadas num quarterizador e posteriormente pulverizadas em moinho de bolas (Mudroch *et al.*, 1997).

As amostras foram agrupadas de acordo com a região de coleta em: Porção fluvial -F (n=26), Estuário principal – EP (n=6), Estuário secundário - ES (n=8) e Áreas inundáveis – S (n=6) (Fig. 1).

A metodologia química para a determinação de mercúrio total descrita por Bastos *et al.*, (1998) foi realizada em triplicata com coeficiente de variação abaixo de 10%. À uma alíquota de 1,0g de amostra adiciona-se 2 mL de água Mili-Q e 5 mL de água régia (3 HCl: 1 HNO₃); aquece-se em banho-maria a 60º C durante 5 minutos. Depois de esfriar, adiciona-se 5 mL de água Mili-Q e 10 mL de solução de KMnO₄ à 5%, e aquece-se novamente em banho-maria a 60º C durante 15 minutos. Espera-se esfriar e titula-se com uma solução de cloridrato de hidroxilamina à 12%. Filtra-se em papel Whatman 40. Finalmente, afere-se com água mili-Q até 25 mL.

O protocolo de fracionamento geoquímico adotado partindo-se de 3g de sedimento (fração <2mm, liofilizado) é apresentado a seguir (Lechler *et al.*, 1997; Pestana *et al.*, 2000):

a) Hg não metálico: aquecer a amostra em estufa por 48 horas à 180°C e submeter a amostra a digestão total. O Hg associado à essa fase resume-se a todas formas não metálicas desse elemento associada a matriz sedimentar, como: adsorvido a superfície, complexado a matéria orgânica, oxi-hidróxidos de Fe e Mn, associado a sulfetos e organificado (Lechler *et al.*, 1997).

b) Hg metálico: Obtido através da diferença entre o Hg total e a fase acima mencionada. Compreende o Hg na sua forma metálica, que é volatilizado na temperatura utilizada (Lechler *et al.*, 1997).

As soluções analíticas utilizadas na calibração do equipamento foram confeccionadas em meio às soluções extratoras correspondentes a cada fase. A precisão dos resultados foi monitorada considerando-se os coeficientes de variação abaixo de 15% entre as replicatas. A eficiência de extração seqüencial (somatório das fases / extração total) foi considerada satisfatória com percentuais entre 85% e 115% (Davidson *et al.*, 1994).



América do Sul



Brasil

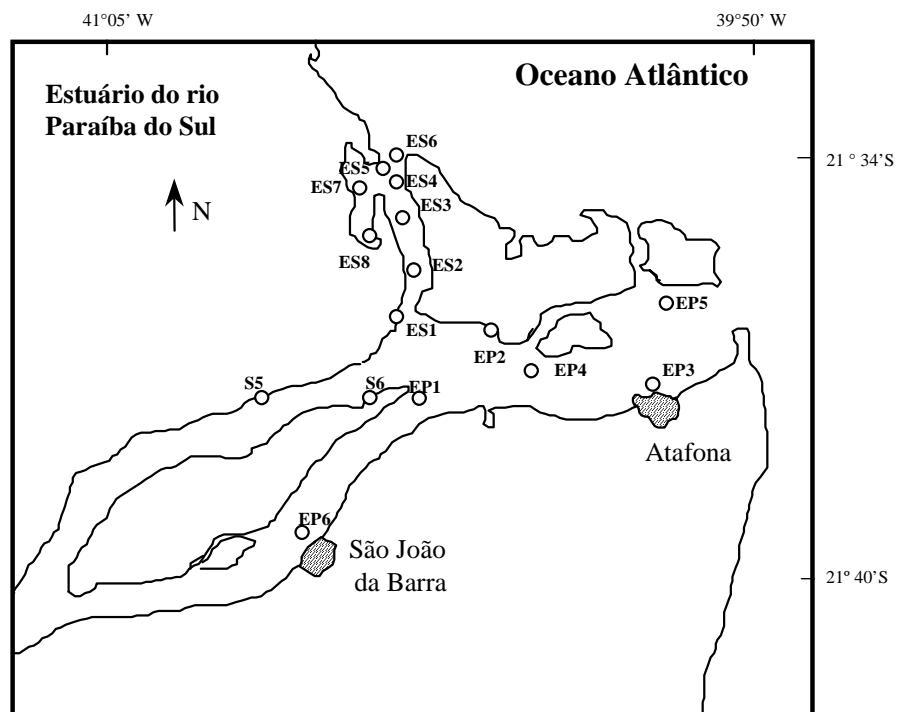


Figura 1: Estações de amostragem de sedimento

RESULTADOS & DISCUSSÃO

As concentrações médias de mercúrio total obtidas para os agrupamentos estudados no rio Paraíba do Sul foram: estuário secundário ($102 \pm 23,5 \text{ ng.g}^{-1}$) > áreas inundáveis ($95,5 \pm 38,2 \text{ ng.g}^{-1}$) > estuário principal ($54,9 \pm 102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > porção fluvial - RPS ($49,9 \pm 72,4 \text{ ng.g}^{-1}$). Entre os tributários obteve-se as seguintes médias: rio Muriaé ($36,9 \pm 55,2 \text{ ng.g}^{-1}$) > rio Pomba ($31,1 \pm 19,7 \text{ ng.g}^{-1}$)

> rio Dois Rios ($21,5 \pm 26,5 \text{ ng.g}^{-1}$). As faixas de variação da concentração de Hg para esse compartimento foram: porção fluvial - RPS ($12,2-170 \text{ ng.g}^{-1}$) > áreas inundáveis ($54,4-137 \text{ ng.g}^{-1}$) > estuário principal ($19,3-127 \text{ ng.g}^{-1}$) > estuário secundário ($53,3-124 \text{ ng.g}^{-1}$). Entre os tributários obteve-se as seguintes faixas de variação: rio Muriaé ($24,2-56,6 \text{ ng.g}^{-1}$) > rio Pomba ($25,2-37,4 \text{ ng.g}^{-1}$) > rio Dois Rios ($15,0-25,6 \text{ ng.g}^{-1}$) (Tab. 1).



Tabela 1: Média, coeficiente de variação e faixa de variação de Hg (p/p) e percentagem de Hg⁰ no sedimento.

Estações		Hg(ng.g ⁻¹)	Hg ⁰ (%)
rio Paraíba do Sul	Porção Fluvial (n=27)	49,9±72,4 (12,2-169)	62 (50-72)
	Estuário Principal (n=6)	54,9±102 (19,3-167)	55 (47-63)
	Estuário Secundário (n=8)	102±23,5 (53,3-124)	41 (10-36)
	Áreas Inundáveis (n=6)	95,5±38,2 (50,5-137)	26 (22-50)
	Média	65,2±65,4 (12,2-167)	53 (10-72)
Tribu-tários	rio Pomba (n=3)	31,2±19,7 (25,2-37,4)	-
	rio Dois Rios (n=3)	21,5±26,5 (15,0-25,6)	-
	rio Muriaé (n=4)	36,9±55,2 (24,2-56,6)	-

Visando diferenciar o Hg⁰ da fração total do Hg, foi feita uma especiação na qual observou-se a seguinte distribuição: Porção Fluvial - RPS= 62% > Estuário Principal =55% > estuário secundário=41% > áreas inundáveis=26% (Tab. 1). Esse padrão dá margem a duas hipóteses:

1) os maiores conteúdos de Hg⁰ estão mais próximos da fonte (uma vez que o garimpo foi localizado na porção fluvial) e ao se afastar da mesma vai havendo uma diluição com a entrada de Hg sob outras formas;

2) por outro lado, as áreas inundáveis e estuário secundário que tendem a apresentar sedimentos com caráter redutor, potencializam a mudança de forma do Hg⁰ para HgS ou mesmo sua organificação.

Os maiores percentuais médios de Hg⁰ foram obtidos para a área fluvial e estuário principal onde a coluna d'água revelou, durante as coletas de MPS uma faixa de variação de Eh de 265mV a 310mV e de pH de 6,90 a 8,03. Consultando o Diagrama termodinâmico de

estabilidade das espécies de Hg (Fig. 2) (Brookins, 1988) verificou-se que em toda faixa de Eh e pH observada no RPS nas estações da área fluvial e estuário principal, a forma mais estável do Hg seria o Hg⁰, o que consolidado vem ao encontro dos resultados obtidos.

Pestana *et al.*, (2000) realizaram o fracionamento geoquímico de Hg em sedimentos da bacia do rio Camaquã, localizado no Rio Grande do Sul, e observaram que o Hg⁰ tende a ser a espécie predominante na maioria das amostras, sendo essa a forma liberada pelas atividades de garimpo na área e aparenta estar relativamente estável sob as condições de Eh (entre 70 e 254mV) e pH (5,8-7,1) verificadas no diagrama termodinâmico. Foi observada uma tendência de diminuição do conteúdo de Hg⁰ ao se afastar da fonte. O Hg⁰ representou nesse estudo em média mais de 50% do Hgtotal, atingindo o ápice de 82% do Hgtotal próximo ao antigo garimpo, que variou entre 11-5220ng.g⁻¹ (Tab. 1).

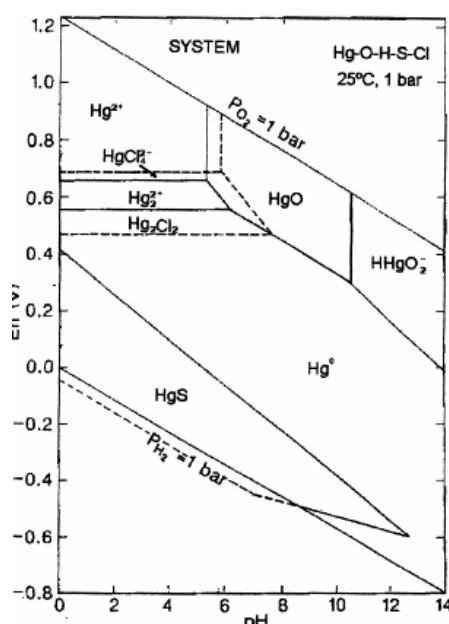


Figura 2: Diagrama termodinâmico de estabilidade de espécies de Hg (Brookins, 1988).



Lechler *et al.*, (1997) estudaram a mobilidade e especiação de Hg no Carson River, west-central Nevada, USA, região de mineração de Hg e Ag a um século atrás. De acordo com os resultados a forma de Hg liberada inicialmente (Hg^0), ainda hoje é a dominante nos solos e sedimentos mais contaminados que se encontram próximos das fontes pontuais de contaminação. Entretanto, em regiões cujo sedimento apresenta caráter redutor, a forma HgS passa a ser importante. Segundo os autores, o Hg é seletiva e lentamente dissolvido a partir das partículas de amálgama Hg-Au e subsequente adsorção a partículas finas de MPS (argila, matéria orgânica e oxi-hidróxidos) as quais são depositadas rio abaixo onde este apresenta baixa capacidade de transporte (exemplo: áreas marginais inundáveis, regiões estuarinas e represas). Estas regiões de deposição preferencial tendem a ter condições especiais próprias como potencial redox mais redutor e disponibilidade de ânions S^{2-} , o que favorece a conversão do Hg^0 em um composto mais estável termodinamicamente e relativamente insolúvel, o HgS.

Melamed *et al.*, (1997) estudaram os mecanismos de interação físico-química entre mercúrio e sedimentos de uma região de garimpo abandonada, em Rio Preto – RJ. Nos garimpos onde o minério é processado em balsas fluviais, o Hg^0 é introduzido diretamente nos rios, e o metal pode ser freqüentemente observado no sedimento. Embora o Hg^0 seja relativamente imóvel no ambiente aquático, e sua solubilidade seja baixa na água (25 $\mu\text{g.L}^{-1}$), a sua dispersão é comumente verificada. O controle da biodisponibilidade e participação entre as fases líquida e sólida é determinado por interações com uma série de variáveis como regime de vazão, especiação do metal, disponibilidade de agentes complexantes e outros parâmetros físico-químicos como pH, potencial redox e natureza de interação com espécies sólidas. A adsorção é o parâmetro chave que afeta a biodisponibilidade, mobilidade e dispersão do Hg no ambiente aquático. Em ensaios de laboratório para se verificar a solubilidade de Hg^0 , foram verificadas a reatividade e mobilidade das espécies consideradas. Os resultados indicam que o MeHg é mais móvel que o Hg iônico, e que a presença de ácidos húmicos aumenta drasticamente a solubilidade de Hg^0 . O complexo solúvel formado tem uma baixa interação com interface água/sedimento e é mais facilmente transportado através do meio aquático.

CONCLUSÃO

Os resultados da especiação que visaram diferenciar o Hg^0 das outras frações do Hg, apresentaram a seguinte distribuição: porção fluvial - RPS= 62% > estuário principal=55% > estuário secundário=41% > áreas inundáveis=26%. As faixas de variação de Eh de 265mV a 310mV e de pH de 6,90 a 8,03 da coluna d'água durante as coletas de MPS, revelaram através do diagrama termodinâmico de estabilidade das espécies de Hg que, em todos os intervalos de Eh e pH observados no RPS nas estações da porção fluvial e estuário principal, a forma mais estável do Hg seria o Hg^0 . Entretanto, a distribuição da percentagem de Hg^0 entre os

grupamentos, dá margem a dois processos que provavelmente coexistem: 1) os maiores conteúdos de Hg^0 estão mais próximos da fonte (uma vez que o garimpo foi localizado na porção fluvial) e ao se afastar da mesma vai havendo uma diluição com o aporte de Hg de outras formas; 2) por outro lado, as áreas inundáveis e estuário secundário que tendem a apresentar sedimentos com caráter redutor, potencializam a mudança de forma do Hg^0 para HgS ou mesmo sua organificação. Na realidade, imagina-se que o Hg seja seletiva e lentamente solubilizado a partir das partículas de amálgama Hg-Au e Hg^0 , e subsequente adsorção a partículas finas de MPS (argila, matéria orgânica e oxi-hidróxidos) as quais são depositadas rio abaixo, onde este apresenta baixa capacidade de transporte (áreas marginais inundáveis, regiões estuarinas e represas). Essas áreas tendem a ter características físico-químicas próprias decorrentes da decomposição da mateira orgânica como disponibilidade de ânions S^{2-} , o que favorece a conversão do Hg^0 em um composto mais estável termodinamicamente e relativamente insolúvel, o HgS. Em adição, há ainda a possibilidade do Hg depositado em bancos de macrófitas, ou mesmo sobre o sedimento ou solos inundáveis, por ação de microorganismos, ser organificado para forma de metil-mercúrio, a qual tende a ser bioacumulada e biomagnificada através da cadeia trófica, podendo contaminar a população preferencialmente pelo consumo de peixes piscívoros.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao CNPq, FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Ciências Ambientais pela utilização de sua estrutura logística e analítica.

REFERÊNCIAS

- Barnett, M. O.; Harris, L. A.; Turner, R. R.; Henson, T. J.; Melton, R. E. & Stevenson, R. J. 1995. Characterization of mercury species in contaminated floodplain soils. Water, Air and soil pollution, 80: 1105-1108.
- Bastos W.R., Malm O., Pfeiffer W.R. & Clearly D. 1998. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. Ciência e Cultura. 50(4): 255-260.
- Bloom, N. S.; Preus, E. Katon, J. & Hiltner, M. 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. Analytica chimica acta, 479: 233-248.
- Brookins, D. G., 1988. E_h – pH Diagrams for Geochemistry. Springer, New York, p. 176.
- Davidson, C.M.; Thomas, R.P.; McVey, S.E.; Perala, R.; Littlejohn, D. & Ure, A.M. 1994. Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments. Analytica Chem. Acta, 291: 277-286.
- Dmytriw, R.; Mucci, A.; Lucotte, M. & Pichet, P. 1995. The partitioning of mercury in the solid components of dry and flooded forest soils and sediments from a hydroelectric reservoir, Quebec (Canada). Water, air and soil pollution, 80: 1099-1103.
- Gambrell, R. P.; Khalid, R. A. and Patrick Jr., W. H. 1980. Chemical availability of mercury, lead, and zinc in mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions. Environ. Sci. Technol., 14(4):431-436.



- Lechler, P. J.; Miller, J. R.; Hsu, L. C. & Desilets, M. O. 1997. Mercury mobility at the Carson River superfund site , west-central Nevada, USA: interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. *Journal of geochemical exploration*, 58: 259-267.
- Martin- Doimeaios, R. C. R.; Wasserman, J. C.; Bermejo, L. F. G.; Amouroux, D.; Nevado, J. J. B.; Donard, O. F. X. 2000. Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *J. Environ. Monit.*, 2: 360-366.
- Melamed, R.; Villas Bôas, R. C.; Gonçalves, G. O. & Paiva, E. C. 1997. Mechanisms of physico-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: Relative mobility of mercury species. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 119-124.
- Mudroch, A. & Azcue, J. M. 1995. *Manual of aquatic sediment sampling*. Lewis / CRC Press, Inc. Boca Ranton, 219pp.
- Mudroch, A.; Azcue, J. M. & Mudroch, P. 1997. *Manual of physico – chemical analysis of aquatic sediments*. Lewis / CRC Press, Inc. Boca Ranton, 286pp.
- Pestana, M. H. D.; Lechler, M. L. L.; Formoso, M. L. L. & Miller, J. 2000. Mercury in sediments from gold and cooper exploitation areas in the Camapuã River Basin, southern Brazil. *Journ. South American Earth Sciences*, 13: 537-547.
- Wallschäger, D.; Desai, M. V. M.; Spender, M. & Wiken, R. D. 1995. Mercury in contaminated sediments and floodplains of the River Elbe – assessment of major species and mobilization behavior. Published in: Wilken, R. D.; Förstner, U.; Knöchel, A. (Eds.): *international conference of heavy metals in the environment*. V.2, Hamburg, p:52-56.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ESTRUTURAS SEDIMENTARES E BIOGÊNICAS DOS METADOLOMITOS DA REGIÃO DO MORRO AZUL, FORMAÇÃO CAPIRU – GRUPO AÇUNGUI.

Silva, L. C.¹, Reis Neto, J. M.¹, Matsuda, N. S.²

1. Departamento de Geologia, UFPR, Centro Politécnico, Jardim das Américas, CP 19.0 01, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil, larissa_scosta@yahoo.com.br; jmreis@ufpr.br;

2. E&P-PETROBRAS, Av. Chile, 65/1301, Centro, 20031-912, Rio de Janeiro, RJ; nilo@petrobras.com.br.

Palavras-chave: Metadolomitos, Estruturas Sedimentares, Formação Capiru.

O presente trabalho busca caracterizar geoquímica e mineralogicamente os metadolomitos da Região do Morro Azul (Fig. 01), Formação Capiru – Grupo Açungui. Dentro do contexto dos metadolomitos serão classificadas as estruturas sedimentares e biogênicas, dando ênfase à sua morfologia, a fim de caracterizar os paleoambientes. Vários estudos já foram realizados nos metadolomitos de idade Neoproterozóica da Formação Capiru, enfatizando

sua gênese, variação composicional, modos de ocorrência e aplicações.

Bigarella & Salamuni (1958) caracterizaram os metadolomitos do Capiru como espessos corpos lenticulares, sendo geralmente maciços, por vezes silicosos e com ocorrências de estruturas estromatolíticas. Alguns destes metadolomitos apresentam um aspecto fitado ou bandado, sendo resultado de uma alternância de camadas claras e escuras (ricas em matéria orgânica).

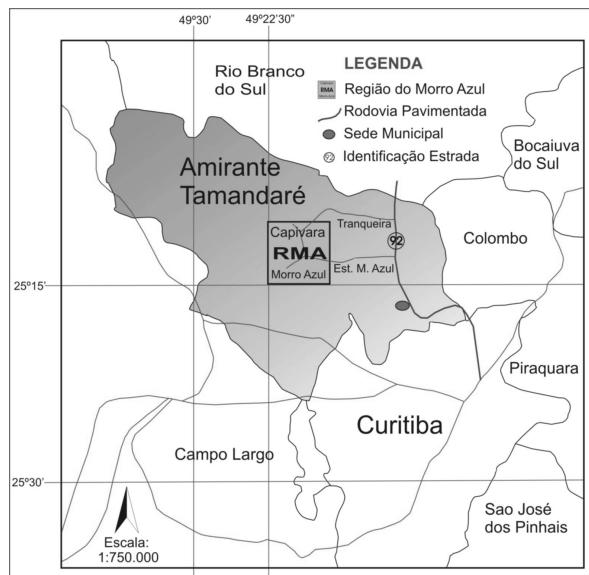


Figura 01: Mapa de localização da Região do Morro Azul – RMA (modificado de Guimarães 2001).

Fiori (1990) classificou todos os metassedimentos da Formação Capiru, a sul da falha da Lanchinha, e os subdividiu nos conjuntos Juruqui (filitos com intercalações de quartzitos), Rio Branco (mármore intercalados com filitos e quartzitos) e Morro Grande (intercalações de filitos, quartzitos e mármore).

A Região do Morro Azul, situada no Conjunto Rio Branco, foi escolhida para o estudo devido à grande quantidade de pedreiras existentes na área. Foram escolhidos cinco afloramentos em corte.

Objetiva-se neste trabalho caracterizar fácies, estruturas sedimentares e estruturas biogênicas (estromatólitos e microbialitos), através de petrografia e petrologia. Secundariamente, a classificação geoquímica nas rochas calcárias para a definição da sua origem e paleoambientes.

Na fase inicial foram efetuados reconhecimentos de campo, coletadas as amostras e classificadas as estruturas primárias nas cinco pedreiras selecionadas. Com as amostras coletadas em campo foram feitas as lâminas petrográficas, análises mineralógicas (difratometria de raios-X) e químicas (fluorescência de raios-X).

Através dos estudos de campo pode-se classificar as rochas como sendo em sua maioria metadolomitos, sendo que em duas das pedreiras foi verificada uma variação composicional. Na maior parte dos casos, foram observados metadolomitos com textura maciça (nos níveis topográficos mais baixos), variando para estruturas primárias, sendo estas desde um acamamento sedimentar a microbialitos (esteiras microbianas). O acamamento sedimentar aparece paralelo à foliação principal (Sn), ambas com um padrão NE.

O acamamento sedimentar aparece diferenciado por camadas mais claras (cinza-médio) e mais escuras (cinza-

escuro). As camadas mais escuras são provavelmente resultado de um acúmulo de matéria orgânica (Foto 01).

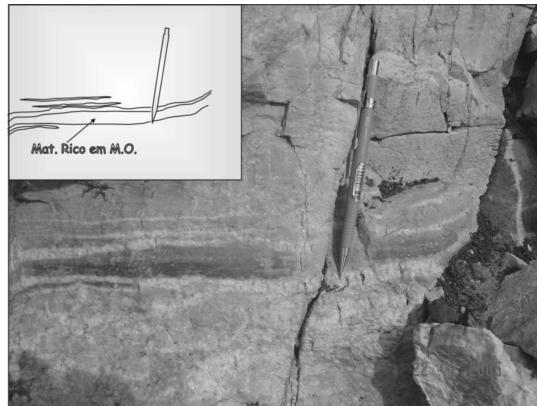


Foto 01: Acamamento sedimentar (camada escura-material rico em matéria orgânica/M.O.).

Os microbialitos foram identificados em uma das pedreiras (Pedreira Calzato), sendo caracterizados em dois níveis, o primeiro na base (nível topográfico mais baixo) e o segundo na bancada superior (nível topográfico mais

alto). Nos microbialitos da base pôde-se identificar uma variação deposicional (Foto 02), e nos do topo eles aparecem mais uniformes.



Foto 02: Diferentes níveis nos microbialitos.

Outras estruturas como dobras convolutas (Foto 03) e

dissolução botrioidal também identificadas.

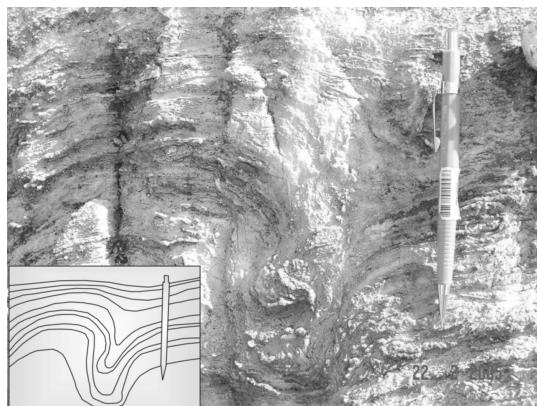


Foto 03: Dobra convoluta nos microbialitos situados no topo do afloramento.

Com as análises microscópicas foi possível caracterizar as rochas como sendo, primariamente, calcilutitos finos, segundo a classificação de Folk (1962). A maioria das

amostras possui um material muito fino, classificado como micrita (lama carbonática), tendo algumas fraturas

preenchidas, por vezes por dolomita e por vezes por material siliciclástico.

As análises dos microbialitos mostraram uma laminação plano-paralela composta por micrita e cristais de dolomita de granulometria grossa (Foto 04).

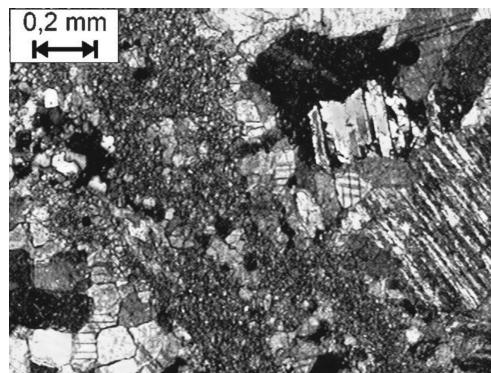


Foto 04: Laminação plano-paralela.

De um modo geral, o material siliciclástico é composto por quartzo, mas em algumas das amostras foram

identificados cristais de sericita preenchendo as fraturas (Foto 05).

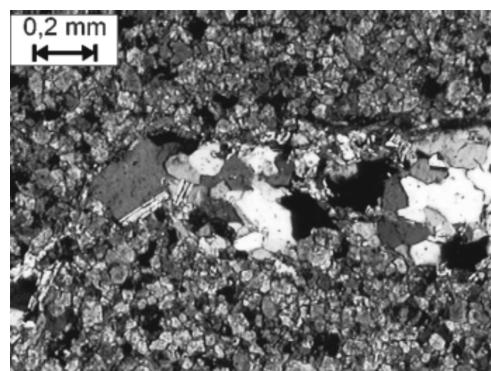


Foto 05: Siliciclásticos (quartzo e sericita).

Em uma das amostras pôde-se caracterizar em lâmina a presença de estruturas circulares, provavelmente de origem sedimentar, classificados aqui como intraclastos, onde se percebe uma “borda de crescimento” que não foi

afetada pelo metamorfismo, dolomita recristalizada aparece entre as estruturas (Foto 06).

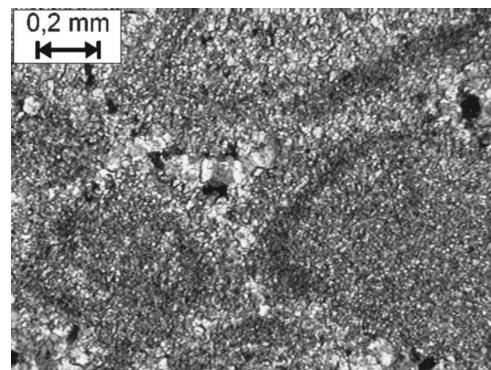


Foto 06: Intraclastos e cristais de dolomita entre eles.

ANÁLISES QUÍMICAS

As análises de difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X foram fundamentais para se classificar quimicamente as rochas estudadas.

Foram feitas análises em nove amostras e foi constatado que em três das cinco pedreiras estudadas as rochas podem ser classificadas como metadolomitos (Fig. 02). O termo meta foi adotado segundo a classificação proposta por Bigarella (1953), onde os sedimentos

carbonáticos apresentam mudanças decorrentes de um metamorfismo incipiente (Fácies Xisto Verde – Zona da Clorita), no qual as estruturas primárias permanecem

preservadas. A relação CaO/MgO apresentou valores entre 1,42 e 1,49, o que segundo Chillingar (1967) as classifica como dolomitos.

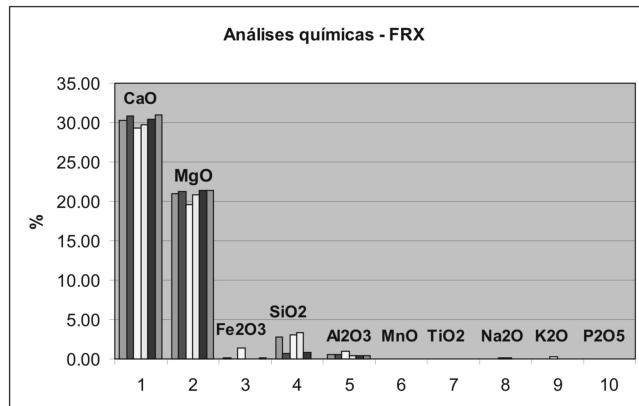


Figura 02: Diagrama de análise química (FRX). Notar o alto teor de CaO e MgO em seis das nove amostras que caracterizaram os metadolomitos.

Pôde-se constatar o que já havia sido caracterizado em lâmina petrográfica, que todas as amostras apresentaram altas porcentagens de MgO, sendo que, a terceira amostra apresentou as menores porcentagens de CaO (29,24%) e MgO (19,52%) enquanto as demais apresentaram acima de 30% (CaO) e 20% (MgO). Esta mesma amostra possui um teor de Fe₂O₃ acima das demais amostras (1,43%), sendo justificado pelo fato de se tratar de um metadolomito, com concentrações de pirita, na base do filito carbonático (Fig. 02).

Nas outras duas pedreiras foram verificadas variações químicas nas rochas. Em uma delas, onde as rochas

aparecem de forma acamada, o metadolomito foi identificado somente na base e em duas camadas superiores foram identificados um filito carbonático (em contato com o metadolomito) e um filito puro (na camada superior).

As três amostras que, segundo a química, não são metadolomitos, estão representadas no gráfico (Fig. 03). A primeira e a segunda amostra, como já havia sido constatado em lâmina, trata-se de um filito puro e um filito carbonático, respectivamente, e a terceira de uma metamarga. Isto pode ser verificado através dos teores de cálcio, magnésio, sílica e álcalis.

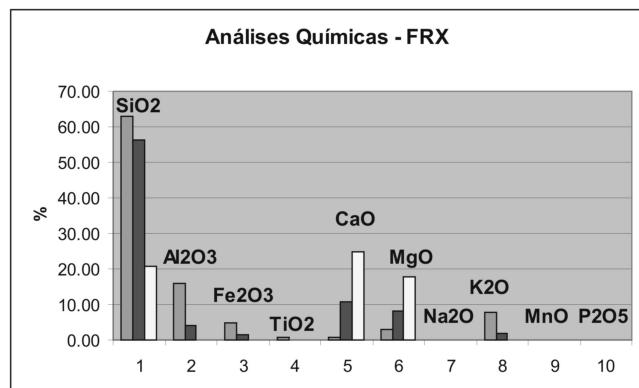


Figura 03: Diagrama de análise química das três amostras (filito puro, filito carbonático e metamarga).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentro do contexto da Formação Capiru, pôde-se verificar a variedade de estruturas e uma variação química nas rochas, a qual não era esperada no início do estudo. Enfatiza-se então, a suma importância de se fazer as análises químicas e mineralógicas nas rochas. Estas são fundamentais para uma correta interpretação paleoambiental da área em questão, pois acredita-se inicialmente tratar-se somente de metadolomitos.

Uma interpretação parcial das pedreiras estudadas pode ser exposta da seguinte forma: trata-se de uma plataforma

carbonática rasa, a qual teve períodos de exposição. Pode-se dizer que os microbialitos e algumas outras estruturas sedimentares como o acamamento se enquadram em um ambiente que vai da supramaré a intermaré, com variações do nível do mar que não precisam necessariamente corresponder a períodos de regressão e transgressão marinha, mas sim, a deposições proporcionadas pelas variações diárias da maré. Pode-se assim justificar também, a entrada de material siliciclástico (quartzo) decorrente de águas meteóricas em períodos de maré baixa.

Analizando-se cada pedreira como um todo, e verificando-se uma variação de camadas onde ora encontra-se o metadolomito maciço e ora encontra-se as estruturas sedimentares e biogênicas, pode-se aplicar então uma possível variação do nível do mar, de uma forma mais ampla, aplicando-se prováveis períodos de regressão e transgressão.

Das cinco pedreiras estudadas, três tratam-se essencialmente de metadolomitos, uma de metamarga e a outra de uma clássica seqüência deposicional, onde a deposição carbonática aparece na base (característica de ambiente de plataforma carbonática rasa), seguida da deposição de sedimentos de granulometria fina, sendo estes característicos de um ambiente mais profundo e que com o metamorfismo regional decorrente, formou os filitos.

Em relação a dolomitização ocorrida nos carbonatos, a princípio acredita-se em uma cristalização de dolomita primária, onde a precipitação teria ocorrido em água marinha por nucleação espontânea, em condições de alta temperatura, baixo ph e salinidade acima do normal. Isto pode ser justificado através de alguns exemplos atuais, como a Lagoa Vermelha, na região de Cabo Frio.

Apesar de toda a região ter passado por um processo de metamorfismo, este foi de baixo grau e pode não ter afetado ou conduzido o processo de dolomitização. Isto pode ser confirmado através de estudos petrográficos, como na foto 06, onde se tem uma evidência da formação de bordas de recristalização nas estruturas circulares em um material completamente dolomitizado e que não foi afetado pelo metamorfismo.

A questão da dolomitização ainda é uma etapa inicial do trabalho e que requer um estudo mais aprofundado, o que se tentou aqui foi dar uma explicação prévia do que pode ter ocorrido.

AGRADECIMENTOS

Ao LAMIR – Laboratório de Minerais e Rochas pelas análises químicas e mineralógicas e ao Projeto DIMICAL pela assistência ao trabalho.

REFERÊNCIAS

- Bigarella, J. J. 1953. Estudos preliminares na Série Açuengui III – Rochas calcárias da Faixa Central e sua classificação – Arquivos de Biologia e Tecnologia, v. VIII art. 21, p.473-502 – Ins. Biol. E Pesq. Tecn. Curitiba-PR.
- Bigarella, J.J.; Salamuni, R. 1958. Contribuição à geologia da Região Sul da Série Açuengui (PR). Bol. Paulista de Geog. v. 29, p. 03-19. São Paulo.
- Chilingar, G.V.; Bissel, H.J.; Fairbridge, R.W. 1967. Developments in sedimentology (A carbonate rocks, origin, occurrence and classification). Elsevies Publ. Co. 471 p. New York.
- Guimaraes S. B. 2001 Os metadolomitos da Região de Morro Azul – PR: características geológicas do minério explorado. Dissertação de Mestrado – UFPR – Curitiba – 15p.
- Fiori, A.P. 1990. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açuengui a norte de Curitiba. Tese de livre docência. IG/USP - São Paulo. 261p. Ilust.
- Folk, R.L. 1962. Spectral subdivision of limestone types, p. 62-84. In: Ham, W.E. ed., Classification of carbonate rocks. Memoir of American Association Petroleum Geologists, 1, 279 p.



CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E ESTRUTURAL DOS METACARBONATOS DA GRUTA DE BACAETAVA, REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA – PR.

Bahniuk, A. M., Rebelo, A. M. A., Reis Neto, J. M.

Departamento de Geologia, UFPR, Centro Politécnico, Jardim das Américas, CP 19.062, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil;
anegeo2@yahoo.com.br; rebelo_antonio@hotmail.com; jmreis@ufpr.br;

Palavras-chave: Gruta de Bacaetava, Carbonatos, Dolomitização, Carstificação.

Este trabalho busca um conhecimento mais completo e consistente das áreas de ocorrência e dos tipos de grutas e cavernas existentes, geradas em diferentes tipos e regimes da evolução da paisagem.

No Brasil, o conhecimento sobre sistema cárstico é fragmentado. De modo geral, os estudos existentes sobre o carste se confinam à fronteira entre a espeleologia e a geomorfologia, seja em escala nacional, ou de unidades geotectônicas (Karmann 1994). O conhecimento existente sobre carste na Região Metropolitana de Curitiba tem enfoque principal nos sistemas hidrogeológicos.

Bahniuk *et al* (2004); Rebelo *et al* (2004) e Zimmerman *et al* (2004) na tentativa de melhor explicar as feições cársticas, avaliaram as condicionantes regionais, locais, petrográficas e químicas, enfocando assim, um conhecimento sistematizado de tais condicionantes.

A região da Gruta de Bacaetava (Fig. 1) foi escolhida como área piloto para o estudo das relações entre os diferentes elementos necessários à formação de feições cársticas, entre eles: água, topografia, fraturamento, existência rocha solúvel (calcária) e tempo, entre outros.

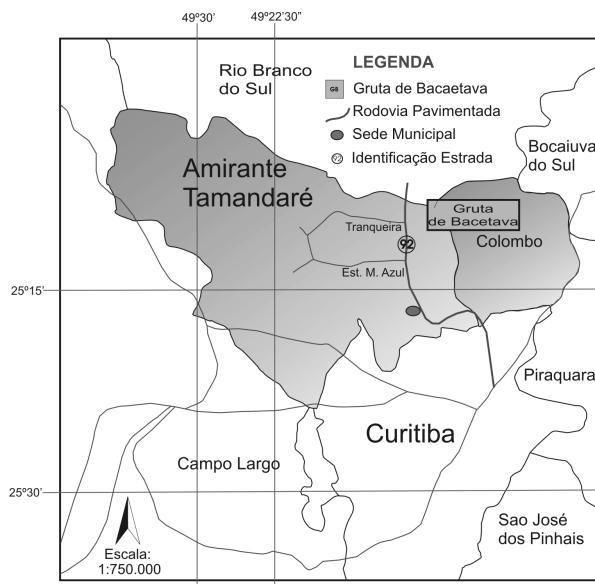


Figura 1. Localização da Gruta de Bacaetava no Município de Colombo – RMC (modificado de Guimarães, 2001).

Os trabalhos foram desenvolvidos com o apoio de análises petrográficas, análises químicas, 10 óxidos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O , MgO , MnO , P_2O_5 , TiO_2 e Fe_2O_3) – método de fluorescência de Raios X, mineralógico (difratometria de Raios X) e entendimento das feições estruturais controladoras da dissolução. As análises foram realizadas nas amostras recolhidas em campo, representativa dos diferentes tipos litológicos das rochas calcárias, considerando diferentes intensidades de dissolução. As análises petrográficas de lâminas delgadas consistiram na determinação dos minerais e na trama mineralógica.

A Gruta de Bacaetava está inserida no Grupo Açungui na Formação Capiru, caracterizada litologicamente por rochas metacalcárias maciças, de coloração cinza-clara a cinza - escura, esta última com matéria orgânica. As rochas são constituídas de minerais de carbonatos, quartzo e pequena porcentagem de sulfetos.

Dentro da gruta notam-se diferentes intensidades de dissolução, sendo possível caracterizar em nível A e nível B (Foto 1). O nível A, apresenta-se menos dissolvido e o B com maior dissolução. Esta alternância de níveis de diferente coloração caracteriza um acamamento reliquiar, oriundo da deposição sedimentar, definido como S0.

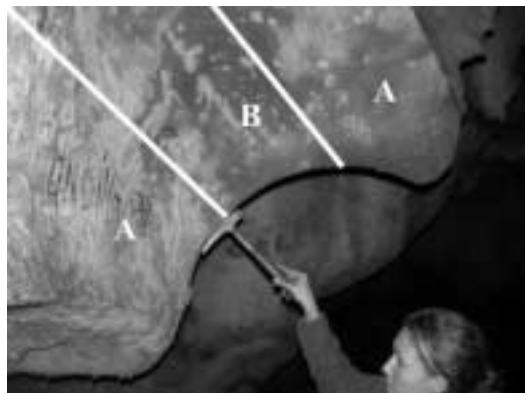


Foto 1. Dissolução diferenciada nas rochas carbonáticas.

Os níveis A e B observados macroscopicamente foram identificados nas análises microscópicas, sendo que o nível A apresenta granulação grossa. Já no nível B a granulação é fina e maior porosidade, pois os grãos são angulosos (foto 2). Mineralogicamente são compostos por dolomita e subordinadamente quartzo. A dolomita

ocorre com orientação subparalela, sendo possível algumas vezes observar os fantasmas dos minerais primários. Os cristais de quartzo são de granulação fina, fraturados e apresentam uma orientação incipiente. A textura é granoblástica, definida pela ocorrência de minerais de quartzo e carbonato orientados.

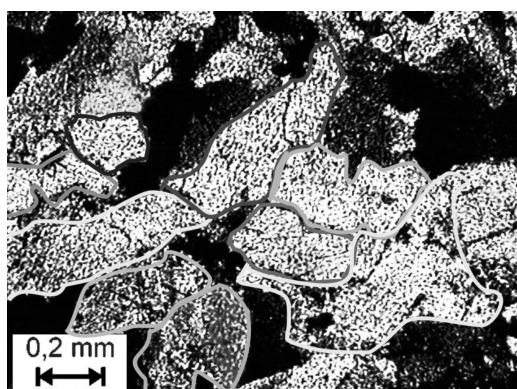


Foto 02. Contato anguloso entre os grãos de dolomita.

O contato entre os níveis é abrupto e a diferença na granulação é um fator importante na dissolução, logo, na

origem das feições cársticas (foto 3).

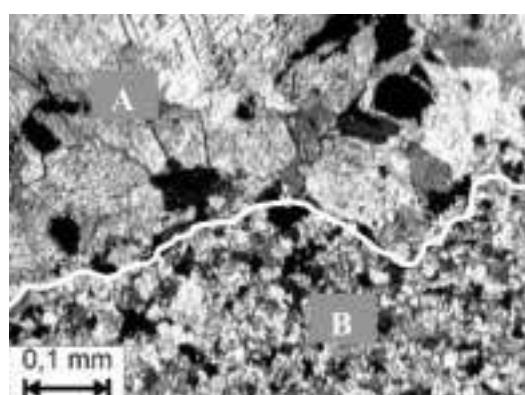


Foto 03. Diferença na granulação dos carbonatos, formando níveis.

As análises químicas e mineralógicas dos níveis A e B a partir das análises dos 10 óxidos maiores –

Fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X constataram uma similaridade composicional destes níveis.



Na análise mineralógica, foram identificados os minerais de dolomita, calcita e quartzo. A paridade entre as amostras, é nítida, caracterizando uma homogeneidade do material analisado (Fig.2).

Para quantificar a relação calcita e dolomita, a partir da Difratometria de Raios X, usando o método Rietveld, obteve-se mais de 95% de dolomita nas amostras (Fig. 3).

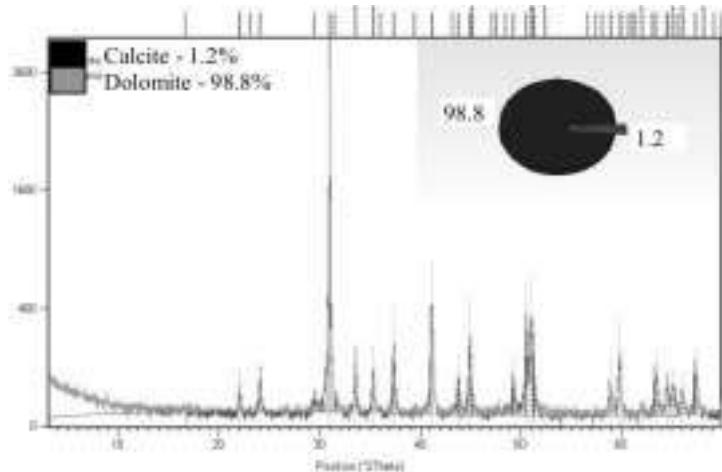


Figura 3. Difratometria de raios X, método Rietveld, quantificando a relação calcita e dolomita.

As análises químicas revelaram similaridade de composição para os metadolomitos, para os níveis A e B,

a Gruta de Bacaetava (fig 4).

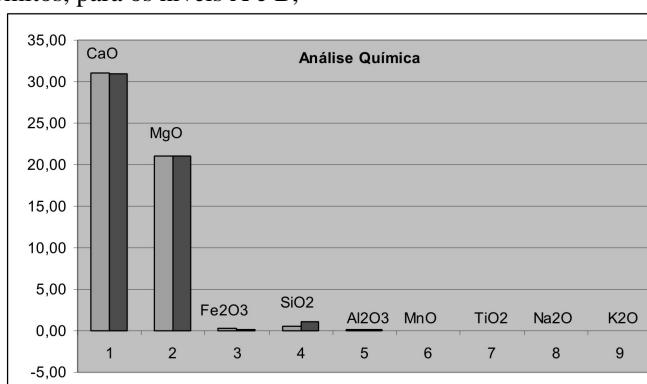


Figura 4 – Fluorescência de raios, mostrando a composição química das rochas.

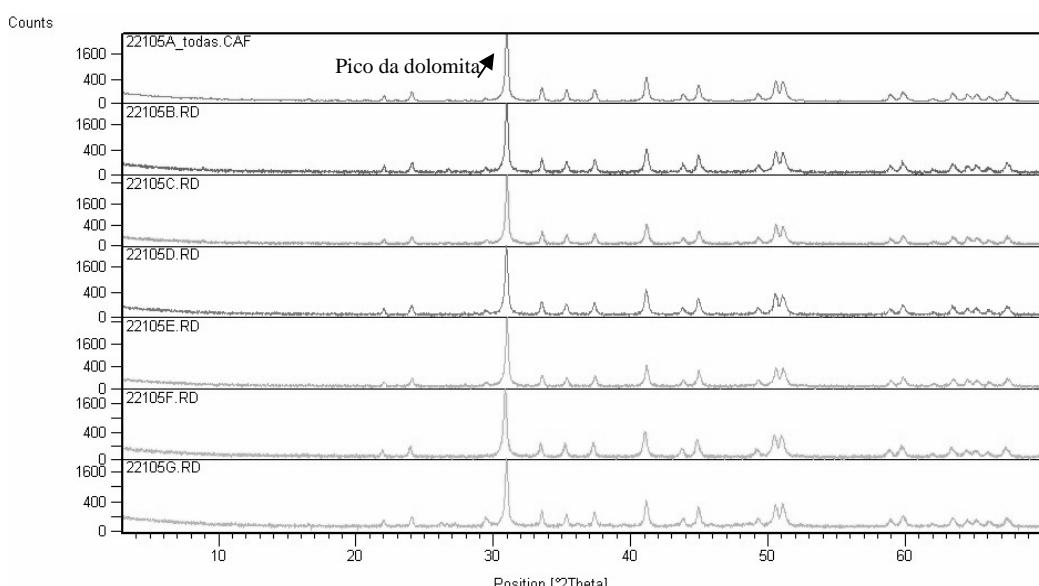


Figura 2. Análises mineralógicas – Difratometria de raios X, comparando as analises das amostras, mostrando similaridade das rochas da Gruta de Bacaetava.



As rochas metacarbonáticas do interior da Gruta de Bacaetava apresentam composições químicas características de dolomitos, com razões CaO/MgO bastante uniformes entre 1,47 a 1,49, menores que o valor 1,65 referente à dolomita estequiométrica (Chilingar, 1967).

O entalhamento fluvial é controlado nitidamente pelas características estruturais da área, em geral, drenagens de 1^a ordem formam sumidouros e/ou dolinas, enquanto o

Rio de Bacaetava, de 2^a ordem, fluindo aproximadamente na direção leste – oeste é responsável pela abertura e ampliação da gruta. Por sua vez, o sistema hidrográfico do Rio Bacaetava é coletado pelo Rio Capivari (3^a ordem) na cota de 850 metros. Este último é controlado na área por estruturas NW, mais jovens, que cortam transversalmente as feições anteriores. Essas direções acompanham os grandes alinhamentos estruturais da área, como observado na figura 5.

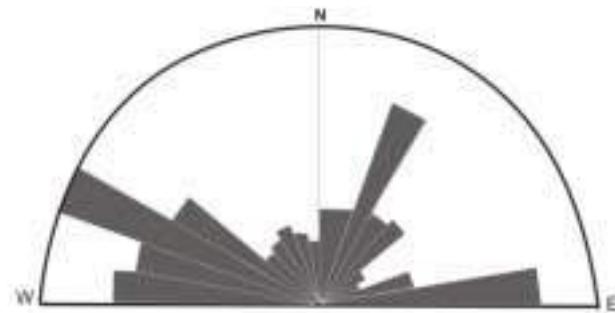


Figura 05. Diagrama de rosetas, com as direções dos principais alinhamentos.

O acamamento sedimentar (SO) tem direções aproximadas E-W, com mergulhos suaves, na mesma direção da abertura da caverna. Provavelmente, direção preferencial de dissolução, dada pela alternância dos

níveis de diferente granulação. As ornamentações da gruta têm direções preferenciais N45E e estão associadas às lineações estruturais da região (Fig. 6).

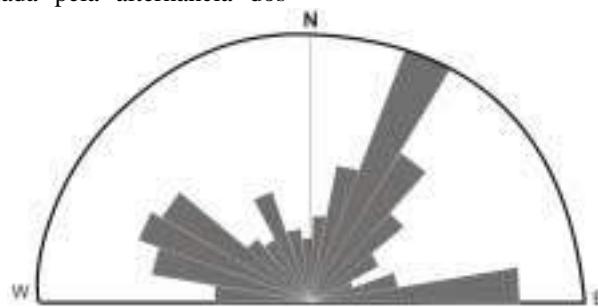


Figura 06. Diagrama de rosetas, com as direções dos principais lineações da área.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de cristais de dolomita e a preservação de estruturas sedimentares deposicionais primárias, indicam um processo de dolomitização, que pode ser tanto de origem diagenética ou metamórfica. Essas transformações impostas à rocha, como o aumento da granulação e cristalinidade das fases minerais iniciais comumente confere a rocha processos de dissolução intensos.

As características químicas e mineralógicas não são determinantes na carstificação da Gruta de Bacaetava, comprovado pela homogeneidade das rochas. O fator decisivo, neste caso, é o arranjo (trama) dos minerais.

Assim, a inter-relação do arcabouço estrutural e litológico é o fator determinante no controle do relevo, da morfologia, da hidrografia e também da carstificação. A formação e evolução das cavidades são condicionadas, principalmente, pelas feições estruturais existentes nos metadolomitos e favorecidas pelo intenso dinamismo das águas superficiais e subterrâneas na área.

AGRADECIMENTOS

Ao LAMIR – Laboratório de Análises Minerais e Rochas, pelas análises químicas e mineralógicas e ao Projeto DIMICAL, PADCT/CNPq nº. 620032/01.4, fomentador deste trabalho.

REFERENCIAS

- Bahniuk, A. M.; Rebelo, A. M. A.; Reis Neto, J. M. 2004. Controles geológicos e geomorfológicos da Gruta de Bacaetava, Região Metropolitana de Curitiba – PR. In. XLII Congresso Brasileiro de Geologia.
Chilingar, G.V.; Bissel, H.J.; Fairbridge, R.W. 1967. Developments in sedimentology (A carbonate rocks, origin, occurrence and classification). Elsevier Publ. Co. 471 p. New York.
Guimarães S. B. 2001. Os metadolomitos da Região de Morro Azul – PR: características geológicas do minério explorado. Dissertação de Mestrado – UFPR – Curitiba – 15p.



- Karmann, I. 1994. Evolução e dinâmica atual do sistema cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira de Iguape, sudeste do Estado de São Paulo, Tese de Doutorado – USP – São Paulo – SP.
- Rebelo, A. M. A.; Reis NETO, J. M.; Guimarães, S. B. 2004. Importância estratégica e entraves na modernização da exploração de calcário na Região Metropolitana de Curitiba. In: XLII Congresso Brasileiro de Geologia.
- Zimmermann, C. R.; Rebelo, A. M. A. ; Reis Neto, J. M.; Mantovani, L. E. 2004. Superfícies de relevo e dissoluções cársticas na Bacia Açuengui / Ribeira – Paraná. In. XLII Congresso Brasileiro de Geologia.



CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA E GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA VÁRZEA DO LAGO GRANDE DO CURUAI, PARÁ.

Amorim M.A.¹, Moreira-Turcq P.F.^{1,2}, Turcq B.^{1,2}, Perez M.A.P.¹, Cordeiro R.C.¹

1. Departamento de Geoquímica, UFF; marceloceano@yahoo.com.br; marcelaaperez@ibest.com.br; rcampello@yahoo.com
2. Institute de Recherche pour le Développement-IRD, França; pturcq @geoq.uff.br; bturcq @geoq.uff.br

Palavras-chave: Várzea do Lago Grande do Curuai, Granulometria, Minerais

INTRODUÇÃO

A bacia Amazônica, com aproximadamente $6,1 \times 10^6$ km², é a maior bacia hidrográfica do planeta. De dimensões continentais esta bacia está situada na zona intertropical, recebendo precipitações médias anuais de 2460 mm. A descarga líquida média é estimada em 209.000 m³. s⁻¹ (Molinier *et al.*, 1997). O aporte médio de sólidos em suspensão do Rio Amazonas ao Oceano Atlântico é estimado em cerca de 600 milhões de toneladas por ano.

Devido às suas dimensões geográficas, a bacia Amazônica é afetada por variações climáticas globais. Os principais tributários do rio Amazonas assim como eles próprios são acompanhados ao longo de seus cursos por extensas zonas de inundações chamadas várzeas.

As várzeas são áreas úmidas, florestas, campos e lagos, periodicamente inundadas. A várzea é um ecossistema rico e único na Amazônia em termos de biodiversidade e produtividade (Junk, 1997). Isso ocorre por causa dos pulsos de inundações, através dos quais as partículas orgânicas e os minerais transportados pelos rios de águas brancas são depositados nos solos e nos lagos destes sistemas.

Considerando o balanço hidrológico e sedimentar, as zonas de inundações têm um papel de armazenamento temporário ou permanente do material dissolvido e particulado; sendo que o tempo de armazenamento pode variar de alguns meses (água e substâncias dissolvidas) a algumas centenas a milhares de anos (sedimentos). Estima-se que 80% do material transportado pelo Rio Amazonas, transita pelas várzeas (Mertes *et al.*, 1996; Dunne *et al.*, 1998). As várzeas constituem zonas preferenciais de deposição de sedimentos. O objetivo deste estudo é a compreensão dos principais processos que regem a sedimentação dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará.

ÁREA DE ESTUDO

Com aproximadamente $6,1 \times 106$ km², a bacia Amazônica compreende mais de 20% de toda água fluvial escoada para o oceano. O principal rio, o Amazonas, é formado pela confluência do rio Solimões, nascidos nos Andes, com o rio Negro, vindo do escudo das Guianas.

O Rio Amazonas e seus largos tributários são acompanhados ao longo de seu médio e baixo cursos por grandes planícies de inundações (várzeas) que cobrem uma área de cerca de 300 000 km² (Junk, 1997). Essas planícies de inundações são caracterizadas pela coloração de suas águas. As várzeas, águas brancas, são ricas em nutrientes e material em suspensão. Os igapós, águas pretas são caracterizadas por altas concentrações de substâncias húmicas dissolvidas e baixas concentrações de material em suspensão (Sioli, 1984).

Pelo fato das várzeas se localizarem em regiões planas, marginais aos rios, estas são compostas por vários lagos permanentemente conectados, ou não, entre si e ao rio por canais, fazendo com que acompanhem o regime de águas da região, altas e baixas águas. Estes lagos podem ter suas superfícies triplicadas durante o período de cheias.

As várzeas são conhecidas por terem águas de grande produtividade fitoplânctonica e macrofítica. A produção primária nas várzeas é estimada a 110 toneladas de peso seco por ha, onde 73% são atribuídos ao fitoplâncton e as macrofitas terrestres e aquáticas, e 27% a floresta alagada (Junk, 1985). Esta importante produtividade é devida principalmente ao aporte durante as altas águas de elementos nutritivos transportados pelos rios.

Nesse trabalho, a várzea estudada é a Várzea do Lago Grande do Curuai. Sua área inundável varia entre 1340 a 2000 km² (Kosuth, 2002) de acordo com o período de cheia, podendo alcançar, durante anos de cheias extremas, até 3600 km². A várzea está localizada na margem sul do Rio Amazonas, próximo à cidade de Óbidos e está 850 km a montante da desembocadura deste no Oceano Atlântico. Esta várzea é composta por diversos lagos de águas brancas, como o Lago Grande, Poção, Santa Ninha e Salé, e lagos de águas pretas, como o Curumucuri e Açaí. (Fig. 1). Esses lagos são interligados uns com os outros, e conectados ao Rio Amazonas por pequenos canais. Por esses canais constantemente conectados ao Rio Amazonas, a variação anual do nível da água do rio é acompanhada com a variação do nível da várzea. O nível máximo ocorre entre maio a junho. Já o nível mínimo é entre o período de novembro a dezembro (Moreira-Turcq *et al.*, 2004).

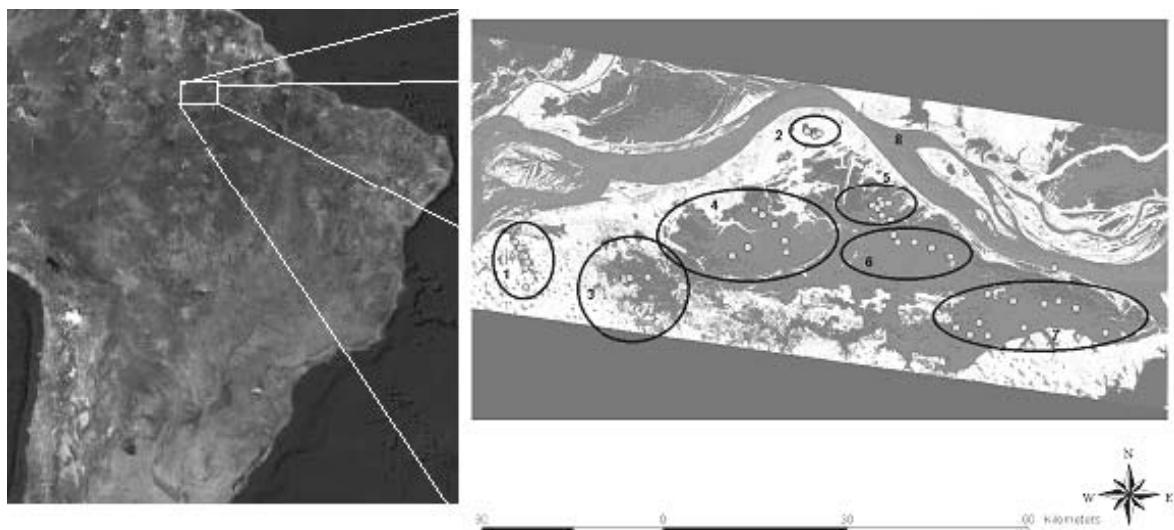


Figura 1-Várzea do Lago Grande do Curuai, seus lagos: 1-Curumucuri; 2 – Açaí; 3 –Salé; 4 – Grande do Poção; 5 – Santa Ninha; 6 – Poção ; 7 – Grande; e 8 – Rio Amazonas, e seus respectivos pontos e coletas para análise de FTIR.

AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS

Foram coletadas 62 amostras de sedimentos superficiais ao longo de toda a várzea com o intuito de se ter uma boa distribuição espacial dos sedimentos da várzea visando a caracterização da granulometria e mineralogia dos sedimentos superficiais. As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas utilizando-se uma draga tipo Eckman. Estas amostras foram armazenadas em pequenos frascos pré-lavados em laboratório com água destilada e uma solução de ácido clorídrico.

No laboratório as amostras foram separadas em duas frações, inferior a 63 μm (argila e silte) e superior à 63 μm (areia e restos orgânicos), através do uso de uma peneira, logo em seguida foram secas em estufas a 40° C. Após a secagem as amostras foram pesadas e foram calculadas a percentagem das duas frações.

Sub-amostras foram tomadas para a análise de parâmetros objetivando a caracterização das duas frações dos sedimentos superficiais: entre outros estudos estão a quantificação e composição dos diferentes minerais presentes nas duas frações dos sedimentos através de espectrometria infravermelha à transformada de Fourier (FTIR), pelo método desenvolvido por Bertaux, *et al.*

(1998), onde a quantidade de radiação absorvida é proporcional a quantidade de matéria absorvente na amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise granulométrica dos sedimentos superficiais dos Lagos da Várzea de Curuai mostra uma predominância de sedimentos finos (silte e argila) nos conjunto dos lagos. Sendo que em alguns lagos como no Lago Grande do Poção e no Lago Açaí a fração fina pode representar até 98% do total dos sedimentos. Esta distribuição granulométrica é muito similar a do material em suspensão encontrado no Rio Amazonas. O que parece indicar que nestes Lagos o Rio é a única fonte de sedimentos.

Distribuição um pouco diferente pode ser observada no Lago Curumucuri, lago de águas pretas, onde a fração grosseira (areia) representa até 20% (Tab. 1). Acredita-se que o Lago Curumucuri tenha um valor maior da fração grosseira devido ao fato de ser um lago de águas pretas (baixo valor de material em suspensão e altas concentrações de ácidos húmicos), se encontrar isolado no sistema da Várzea e receber uma influência muito grande de pequenos igarapés oriundos de terras firmes.

Tabela 1.Média das porcentagens das frações inferior (silte e argila) à 63 μm e superior (areia) à 63 μm nos sedimentos superficiais nos diferentes lagos da Várzea.

Media da percentagem das diferentes frações			
Lagos	silte-argila	areia	n
Grande	92.749	7.251	13
Santa Ninha	97.782	2.218	13
Salé	93.769	6.231	6
Grande do Poção	99.734	0.266	5
Poção	91.228	8.772	9
Curumucuri	80.927	19.073	12
Açaí	98.867	1.133	4



Os lagos Santa Ninha, Grande e Poção são os que apresentaram as maiores proporções de sedimentos finos. Isso se acredita pela proximidade do Rio Amazonas, onde, recebem um aporte maior em consideração aos outros lagos. O canal que liga o Rio Amazonas ao lago Santa Ninha, é pequeno (aproximadamente 3,5 km) e largo, possibilitando a entrada constante da água do Rio, e principalmente em época de altas águas. Causando assim nesses lagos, uma perda da velocidade, com a posterior deposição do material fino nesses lagos.

Os lagos Grande, Salé e Poção apresentam um teor de finos e grosseiros semelhantes entre si. Acredita-se, que estes lagos, por se localizarem no meio do complexo, e receberem influências diversas (recepção e transferência de águas e materiais dos lagos vizinhos,

ação de ventos) sobre uma grande superfície exposta sugerindo uma ressuspensão do material já depositado, presença e distribuição da água do Rio Amazonas em seus interiores parecem ser ambientes propícios para a deposição dos sedimentos transportados em suspensão.

Os principais minerais encontrados nas amostras de sedimentos são: caolinita, ilita, clorita, montbentonita e montmorilonita e quartzo. A quantificação dos minerais do material presente no leito da várzea, areia fina e fração inferior a 63 μ m, mostrou grande presença de montbentonita e montmorilonita dispostos no sedimento superficial para todos os lagos estudados. Esses minerais, acredita-se, que seja diretamente relacionado com o Rio Amazonas (Tab. 2).

Tabela 2. Valores percentuais referentes amostras de sedimentos superficiais inferiores a 63 μ m percentagem dos minerais e matéria orgânica referente a cada lago da Várzea

Lagos	GOETITA	ILLITA	CAOLINITA	MONT-BENTONITA	MONT-MORILONITA	OLIGOCLASIO	QUARTZ	SIAM	ALBITA	MO
Grande	0,56	14,44	10,56	21,11	17,11	1,11	0,56	10,33	3,33	18,67
Poção	1,67	13,33	8,33	18,33	16,00	0,00	2,67	12,67	3,33	22,00
Grande do Poção	0,00	7,88	10,00	26,88	23,13	0,00	2,25	12,25	0,50	17,13
Sta. Ninha	0,00	10,00	7,14	20,00	21,86	5,71	2,00	5,57	7,50	21,29
Salé	0,00	17,50	6,25	13,75	12,50	0,00	6,50	16,25	0,00	27,25
Curumucuri	0,71	11,43	14,29	20,71	15,71	0,00	1,57	13,14	2,86	19,57
Açaí	0,00	26,67	6,67	5,00	5,00	0,00	0,00	4,67	1,67	50,33

Os lagos Grande, Poção e Grande do Poção apresentam porcentagens de montbentonita e montmorilonita mais representativos do que os demais minerais. Foram encontrados altos valores percentuais de caolinita em amostra de solo coletada sob uma das margens do Lago Grande. A partir deste resultado, o percentual de caolinita presente na fração inferior a 63 μ m do sedimento, foi atribuído à fonte terrígena. Os lagos de águas brancas, que apresentaram menores valores percentuais desse mineral, são os lagos Santa Ninha e Salé. Os maiores valores percentuais foram encontrados nos lagos de águas pretas, Curumucuri e Açaí. A maior evidência de caolinita em relação aos outros minerais, montbentonita e montmorilonita, depositada no sedimento destes lagos pode estar relacionada a falta de interação direta entre os lagos e o Rio Amazonas, conectados através de canais. Uma considerável concentração de Ilita também é observada nos lagos de águas pretas. O lago do Salé, apesar de apresentar baixos valores de caolinita e mont-bentonita/montmorilonita, mostra altos valores percentuais de sílica amorfa em sua extensão. Este resultado é condizente com a alta taxa de produção primária apresentada no lago. Através da quantificação é possível determinar um alto nível de matéria orgânica e uma alta produtividade ao longo de todo complexo de lagos que compõem a várzea. O comportamento e distribuição dos minerais nos sedimentos recentes, fração inferior a 63 μ m, estão relacionados com a disposição dos lagos, quanto a sua proximidade com o Rio Amazonas ou com a área de Terra-Firme, ao sul da várzea; e estão também relacionados ao regime

hidrológico do Rio Amazonas, representando uma outra entrada de material para a Várzea.

No interior da Várzea, o lago do Salé apresenta uma pequena variação de concentração durante o ciclo. Este lago apesar da distância (aproximadamente 40 km) do Rio está permanentemente conectado. Os lagos Grande do Poção, Grande e Santa Ninha apresentam variações de concentração de MES semelhantes entre si, indicando que sejam influenciados diretamente pela hidrodinâmica local gerada pelo Rio Amazonas. Somente o Lago Grande apresenta concentração inferior aos demais lagos na época de cheia (provavelmente devido ao maior volume deste lago). Este recebe também água e material dos outros lagos, devido a hidrodinâmica local. O lago do Curumucuri, por se tratar de ser de águas pretas, apresenta baixas concentrações durante todo ciclo, porém, assim como os outros lagos, um aumento na concentração não significativo é encontrado na época de baixas águas.

CONCLUSÕES

A determinação dos minerais, caolinita e montbentonita/montmorilonita, encontrados ao longo da Várzea, podem ser tidos como indicadores de fonte de material terrígena e material proveniente do Rio Amazonas. Sua distribuição ao longo do sedimento superficial pode ser relacionada à entrada de material oriundo do rio, em época de altas águas e da lixiviação do material terrígeno carreados pela chuva. Em baixas águas o principal fator de distribuição seria



o processo de ressuspensão devido a ação do vento sobre a pequena coluna de água nesta estação do ano. Já o sedimento superficial caracterizado por uma granulometria extremamente fina e uma composição mineralógica homogênea, com exceção dos lagos de água preta, parece demonstrar que este ambiente não é tão dinâmico como poderia se esperar.

REFERÊNCIAS

- Bertaux J, Frohlich F, Ildefonse P. 1998. Multicomponent analysis of FTIR spectra: Quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. *Journal of Sedimentary Research*, vol. 68: 3. 440-447.
- Junk. WJ. 1985. The Amazon floodplain – a sink or source for organic carbon?. *Mitt. Geol. Palaont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/ UNEP Sonderbd.* 58: 267-283.
- Junk W.J., 1997. The central Amazon floodplain: ecology of a pulsing system, Springer Berlin (Junk WJ, Ed), Heidelberg, New York.
- Kosuth P., 2002. A case study of floodplains dynamics: dynamics, water balance, sediment balance of the Vázea of Lago Grande de Curuai. *Second LBA Conference*, 7-10 July, Manaus, Brazil.
- Mertes Lak, 1994. Rates of flood-plain sedimentation on the central Amazon River. *Geology* 22: 1711-174.
- Mollinier M, Guyot Jl, Callede J, Guimaraes V, Oliveira E, Filizola N. 1997. Hydrologie du basin amazonien. In *Environnement et développement en Amazonie brésilienne*, Thery H (ed.). Belin: Paris; 24-41.
- Moreira-Turcq Pf, Jouanneau B, Turcq B, Seyler P, Weber O, Guyot Jl. 2004. Carbon sedimentation at Lago Grande de Curuai, a floodplain lake in the low Amazon region: insight into sedimentation rates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 214: 27-70.
- Sioli H. 1984. The Amazon, limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. *Monographiae Biologicae*, vol. 56. Dordrecht: Junk Publisher. 763 pp.



REGISTROS GEOQUÍMICOS DE MUDANÇAS PALEOCLIMÁTICAS EM ÁREA REMOTA DA AMAZÔNIA (LAGOA DA PATA)

Cordeiro R.C.¹, Turcq, B.^{1,2}, Sifeddine, A.^{1,2}, Santelli, R.E.¹, Oliveira, E.P.¹, Moura, M.S.E¹, De Oliveira, A.P.R.¹, Monteiro, F.F.¹

1- Universidade Federal Fluminense - Instituto de Química – Departamento de Geoquímica, Outeiro de São João Batista, s/n Niterói-RJ. rcordeiro@geoq.uff.br

2 - Institute de Recherche pour le Development, 32 rue Henri Varagnat, 93143, Bondy, Cedex, France

Palavras-chave: Paleoclima, Amazônia, Lagoa da Pata.

INTRODUÇÃO

Ainda hoje, existem muitas controvérsias sobre a extensão da ocorrência de climas secos na Amazônia. Evidências de fases climáticas secas foram publicadas por diversos autores (Absy et al., 1991). Behling (2002) aponta para um aumento na biomassa dos sistemas florestais amazônicos a partir do Holoceno em relação ao último glacial máximo. Na região de São Gabriel da Cachoeira, o diagrama polínico da Lagoa da Pata (Colinvaux et al., 1996) mostrou que a vegetação de floresta permaneceu com elementos arbóreos, havendo substituição por elementos de clima frio durante o último glacial durante os últimos 40000 anos AP. Os dados palinológicos obtidos por Colinvaux et al. (1996a,b) podem ser corroborados pela interpretações das variações paleohidrológicas em Lagos de Várzea da Amazônia Central que indicam evidências contra condições de aridez e semi-aridez e sobre a persistência da cobertura florestal nas terras baixas amazônicas durante o último glacial (Müller et al., 1995). Neste trabalho serão apresentados resultados geoquímicos de dois dos quatro testemunhos analisados da Lagoa da Pata que mostram mudanças paleolimnológicas da Lagoa da Pata.

ÁREA DE ESTUDO

A estrutura denominada Morro dos Seis Lagos situa-se na região do Alto Rio Negro (Fig. 1) apresentando altitude máxima em torno de 360 metros sendo formado por uma canga laterítica com ocorrência de gnaisses, granodiorito, microgranito e rocha milonítica carbonatada, nos bordos da estrutura, brecha carbonatada e argila no seu setor central (Viegas Filho & Bonow, 1976). Da base até a topo do Morro ocorre uma transição de Floresta Ombrófila Densa, para uma vegetação do tipo aberta limitada pela ausência de solo bem formado. O clima na região é quente e úmido, sem estação seca definida (equatorial, Af de Köppen). Com um total de precipitação anual em torno de 2900 mm, a região apresenta uma diminuição das precipitações, a partir de Julho até o mês de Novembro. A Lagoa da Pata onde foi realizado o presente estudo é um lago que ocupa uma depressão originária da dissolução de rochas com profundidade em torno de 4 metros.

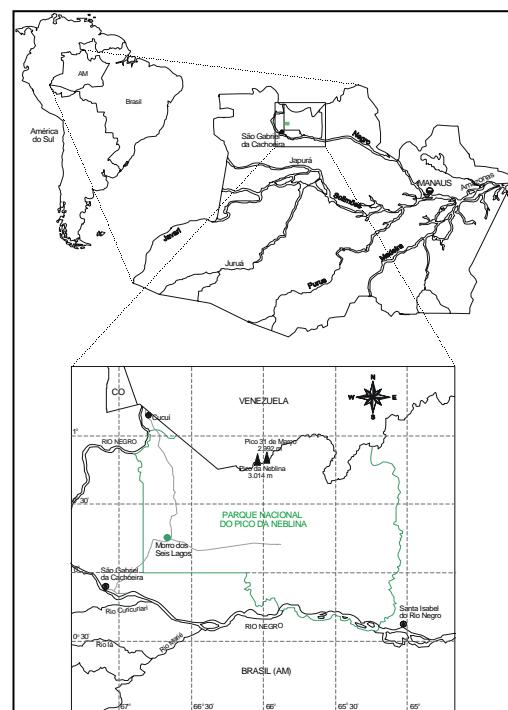


Figura 1. O Morro dos Seis Lagos situa-se na região do Alto Rio Negro distante cerca de 100 Km de São Gabriel da Cachoeira

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho são apresentados perfis sedimentares da Lagoa da Pata, onde foram integradas valores da razão C/N, distribuição dos isótopos estáveis $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, indicadores de paleoprodutividade (derivados de pigmentos vegetais), e metais. O Morro dos Seis Lagos fica a cerca de 100 Km ao Norte da cidade de São Gabriel da Cachoeira no Estado do Amazonas. Três fases relacionadas às características sedimentares orgânicas e inorgânicas podem ser observadas: Entre aproximadamente 45000 e 25000 A.P. observa-se um ambiente de baixa produtividade lacustre provavelmente associado a um baixo nível hídrico. Os sedimentos nesta



fase apresentam baixos valores de clorofila sedimentar (Fig. 3) e carbono orgânico total (Fig. 3, 4). A relação C/N é alta no testemunho LPT V em relação à fase após o último glacial máximo provavelmente devido a um aporte de material lenhoso em detrimento ao algal. Baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (ca. -32‰) sugerem aporte de matéria orgânica tipo C3 (lenhosas arbóreas). A taxa de sedimentação diminui consideravelmente em direção ao último glacial máximo como pode ser observado pelo aumento da A segunda fase observável entre pelo menos 25000 AP a 18000 A.P. sugere uma fase de mais baixa produtividade (clorofila sedimentar em torno de 0,2 UDPS) com praticamente interrupção na taxa de sedimentação no testemunho LPT IV e diminuição considerável no testemunho LPT V (Fig. 2). O carbono nesta fase apresenta-se baixo em torno de 4% em ambos os perfis. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ aumentam em ambos os perfis ficando em torno de -30 a -26‰ o que não caracteriza um aporte substancial de matéria orgânica originária de vegetação de gramínea $\delta^{13}\text{C}$ 17‰. Entretanto esta diminuição de 5‰ nos valores do $\delta^{13}\text{C}$ mostra uma mudança da qualidade da matéria orgânica depositada podendo representar uma influência de matéria orgânica do tipo C4 (gramíneas); entre 18000 AP ao atual inicia-se um incremento da produtividade lacustre com incremento de clorofila sedimentar oscilando entre 1.4 e 5.2 UDPS, e de carbono orgânico total em torno de 36%. O $\delta^{13}\text{C}$ médio de -32‰ indica material lenhoso ou fitoplanctônico, entretanto a diminuição do C/N sugere um incremento da influência fitoplancônica sobre a matéria orgânica (Fig.3, 4). Neste período o nível do lago subiu aumentando a produção primária do sistema.

corroborando os dados obtidos anteriormente para Hg (Santos et al. 1999). Os valores elevados encontrados nesta área remota devem-se provavelmente a concentração dos elementos num ambiente de baixa sedimentação.

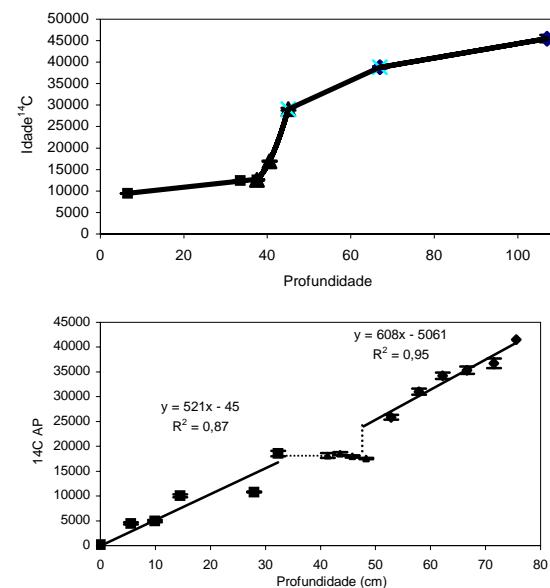


Figura 2: Idade x profundidade do testemunho LPT V e testemunho LPT IV.

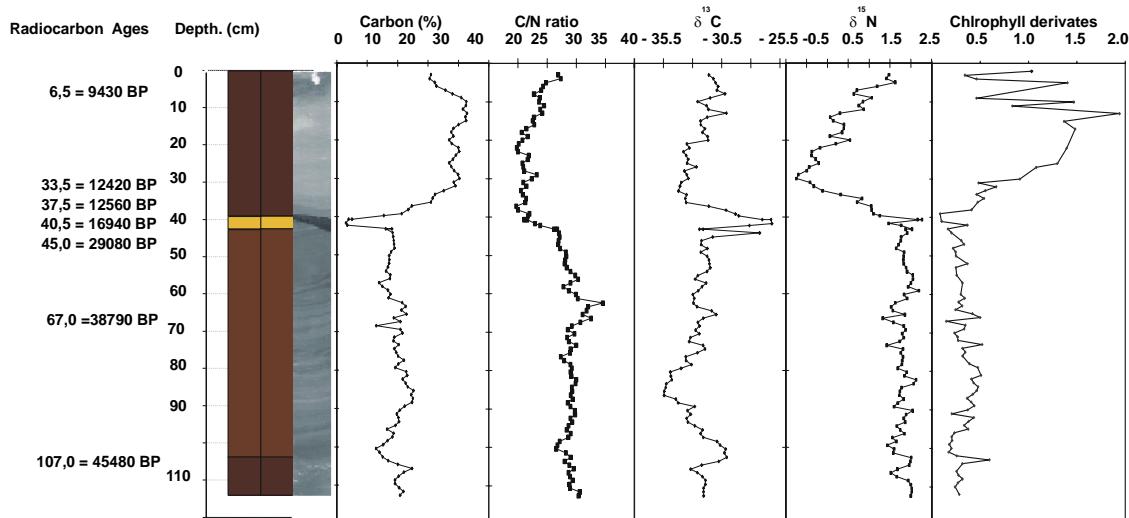


Figura 3: Variações das concentrações de carbono (%), da razão carbono/nitrogênio, delta dos isótopos estáveis ^{13}C e ^{15}N e dos derivados de clorofila (unidade de derivados de pigmentos) ao longo do testemunho LPTV.

Neste ambiente as variações das concentrações e fluxos de metais foram observadas de forma nítida, variações estas, decorrentes das variações paleoclimáticas. Valores elevados de concentrações foram encontrados para os metais Ba, Cr, Cu, Ni, V e Zn e especialmente para o Pb

destes em função das baixas taxas de sedimentação da Lagoa da Pata observadas através dos testemunhos LPT IV e LPT V. No Entretanto quando estimados os fluxos de deposição destes metais encontramos valores baixos. A



distribuição das concentrações de metais ao longo do perfil LPT IV mostra três grandes grupos separados quanto ao seu padrão de distribuição (Fig. 5 e 6), o primeiro formado pelo níquel e cromo apresenta um incremento principalmente a partir do Holoceno médio. É observado um incremento nas concentrações destes dois metais na transição para o último glacial máximo. O segundo grupo formado pelo Fe, Al, Mn e K apresenta um comportamento semelhante com incrementos correspondentes aos sedimentos do último glacial máximo com uma entrada grande de ferro principalmente no início desta fase e a partir do meio desta ocorrendo um incremento de alumínio, manganês e potássio quando os indicadores orgânicos apontam para um baixo nível lacustre (Fig. 6). O ferro encontra-se com suas maiores concentrações no início da fase de intensa entrada de material clástico da bacia da Lagoa da Pata proveniente da entrada do material ferralítico que cobre o relevo que apresenta cerca de 53% de ferro na Canga, (Viegas Filho e Bonow, 1976). O K apontado por Bush et. al (2004) como indicador de paleoprodutividade na Lagoa da Pata mostrou-se com boa correlação com o Al ($r = 0,71$, $n = 27$, $p < 0,05$) e o Fe ($r = 0,80$, $n = 27$, $p < 0,05$) indicando uma associação com os processos de entrada de material proveniente da canga ferralítica durante o último glacial máximo em 18000 anos A.P. O terceiro grupo representado pelos elementos selênio, vanádio, arsênio, Titânio, Cobre e Bário apresenta um aumento destacado no fim do último glacial máximo e durante o Holoceno.

CONCLUSÕES

Os registros geoquímicos orgânicos e inorgânicos da Lagoa da Pata associados à cronologia pelo radiocarbono mostraram pelo menos três grandes fases relacionados aos processos autóctones e alóctones do sistema lacustre da Lagoa da Pata. A primeira fase que corresponde ao período entre ca. de 40000 anos A.P. até 25000 anos A.P. caracterizou-se por um decréscimo no nível do lago. A sedimentação da Lagoa da Pata teve seu registro interrompido no ponto correspondente ao testemunho LPT IV e uma diminuição considerável das taxas de sedimentação na área correspondente ao testemunho LPT V. entre ca. de 25000 a 18000 AP. Em 18000 AP evidenciou-se um evento de entrada abrupta de material correspondendo ao fim do último glacial máximo. Entre 18000 AP até o presente um incremento no nível do lago é observado. Flutuações importantes nas concentrações de metais traço sugerem que o Holoceno nesta região apresentou processos climáticos variáveis. Altas concentrações de metais estão ligadas a baixas taxas de acumulação de sedimentos na lagoa da Pata em função de sua baixa produtividade e baixa entrada de material litogênico proveniente da canga laterítica de sua bacia.

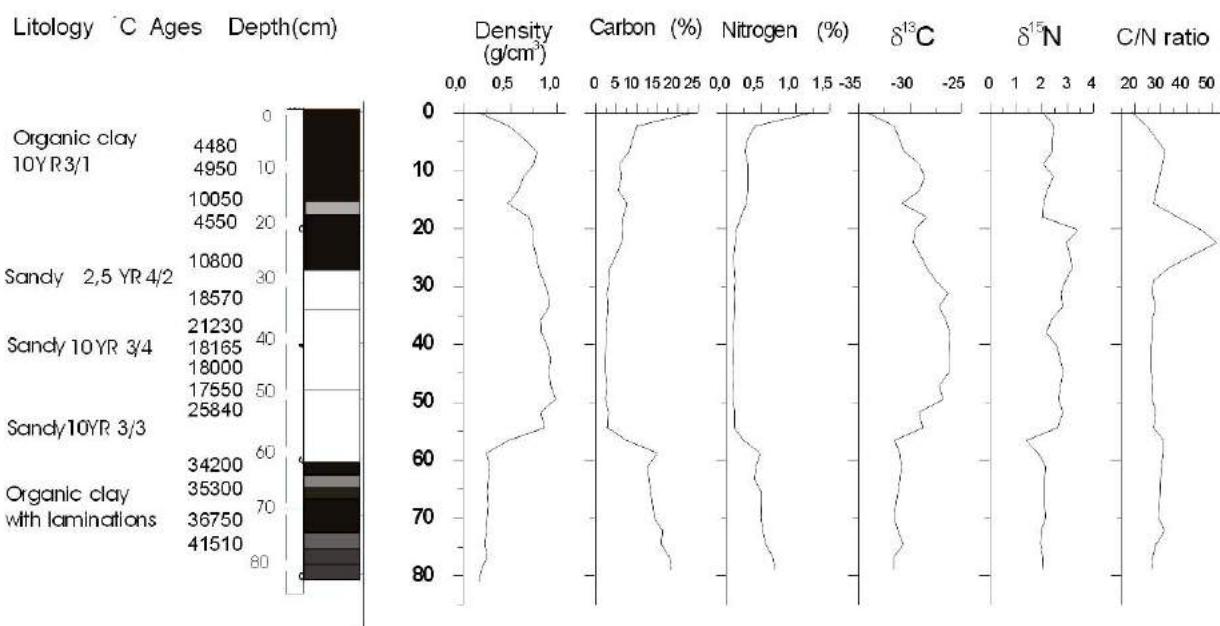


Figura 4: Perfis de distribuição da densidade aparente (g/cm^3), carbono orgânico total (%), nitrogênio total (%), delta dos isótopos estáveis ^{13}C e ^{15}N e relação carbono/ nitrogênio no testemunho LPT IV.

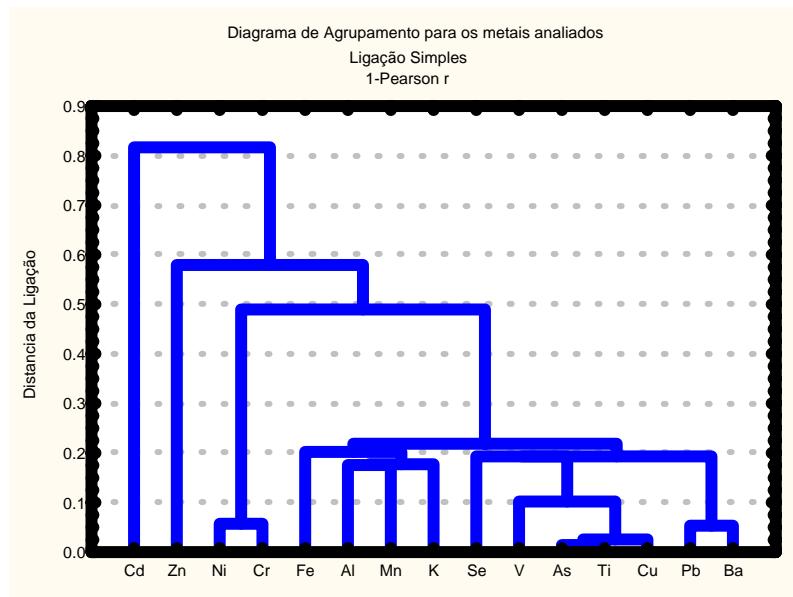


Figura 5: Dendrograma de agrupamento da distribuição dos metais em função da profundidade no testemunho LPT IV coletado na Lagoa da Pata. Pode-se observar a separação de três grandes grupos.

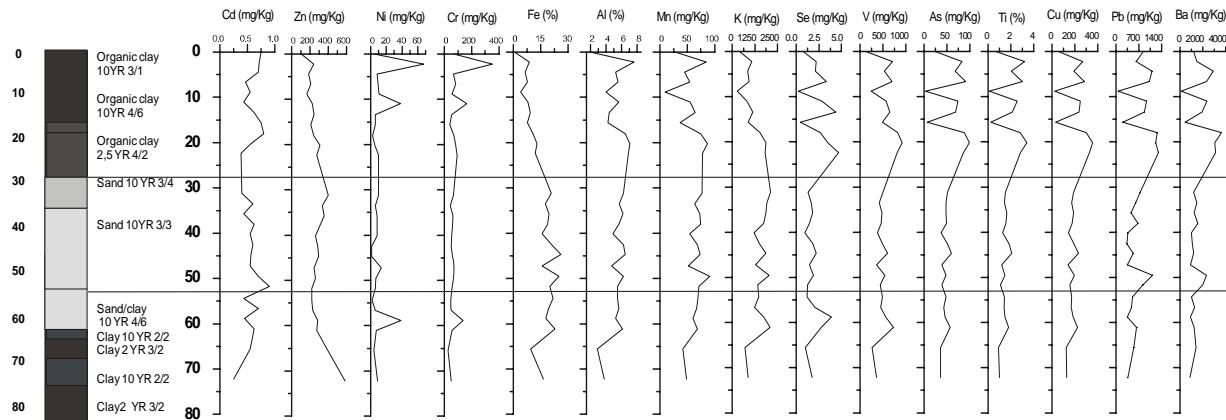


Figura 6: Distribuição dos metais ao longo do testemunho LPT IV dispostos na mesma ordem dos padrões de agrupamento identificados no diagrama da figura 5.

REFERÊNCIAS

- Behling, H., 2002, Carbon storage increases by major forest ecosystems in tropical South America since the Last Glacial Maximum and the early Holocene. *Global and Planetary Change*, 33, 107-116.
- Bush, M.B., de Oliveira, P. E., Colinvaux, P.A., Miller, M.C., Moreno, J.E. 2004. Amazonian paleoecological histories: one Hill, three watersheds. *Paleogeography, Paleoceanography, Paleoclimatology, Paleoecology* 214, 359-393.
- Colinvaux, P.A., de Oliveira, P.E., Moreno, J.E., Miller, M.C., BUSH, M.B. A Long Pollen Record from Lowland Amazonia Forest and Cooling in Glacial Times. *Science*. 274, 85-88. 1996.
- Meyers, P. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*. V.34. 261-289
- Müller, J.; Irion, G.; Nunes de Mello, J.; JunK, W. 1995. Hydrological Changes of the Amazon During the last Glacial-Interglacial Cycle in Central Amazônia Brazil). *Naturwissenschaften*, v. 82, p. 232-235.
- Santos, G., Cordeiro, R. C., Silva Filho, E. V., Turcq, B., Fifield, L. K., Gomes, P. R. S., Hausladen, A. e Sifeddine, A., 2001. Chronology of atmospheric mercury in Lagoa da Pata basin, upper rio negro region of brazilian amazon. *Radiocarbon*, Vol 43, Nr 2B, p 801-808.
- Sifeddine, A., Bertrand, P., Fournier, M., Martin, L., Servant, m., Soubies, F., Suguio, K., Turcq, B. La sédimentation organique lacustre en milieu tropical humide (Carajás, Amazônia orientale, Brésil): relation avec les changements climatiques au cours des 60 000 dernières années. *Bull. Soc. geol. France*, t.165, n° 6, pp. 613-621. 1994.
- Viégas Filho, J.R. e Bonow, C.W. Projeto Seis Lagos. Relatório Final. Vol.1. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral. 1976.

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





ESTUDO SOBRE A QUALIDADE AGRÍCOLA DOS SEDIMENTOS DEPOSITADOS NO RESERVATÓRIO DE SANTANA, RIO DE JANEIRO, BRASIL.

Santos, A. L. P. dos ¹; Polivanov, H. ² & Silva, M. de M. ³

1. Georesearch do Brasil, anlupio@uol.com.br
2. Depto. de Geologia, UFRJ, Brasil. helena@acd.ufrj.br
3. Pós-Graduação da Geologia, UFRJ; FGEL/UERJ, Brasil. marilums@uerj.br

Palavras-chave: Lagos Artificiais, Sedimentos Lacustres, Rio de Janeiro

INTRODUÇÃO

O represamento de rios evita que os sedimentos e outros materiais sólidos transportados por estes sejam levados pela correnteza até o seu deságüe no mar.

O enriquecimento em quantidades substanciais de materiais particulados no meio aquoso altera a natureza do substrato de reservatórios, sempre no sentido de incrementar a fração fina e dos colóides em seu interior.

Devido à diversidade de materiais lançados e carreados na massa aquática destes lagos, observa-se que estes sempre encerram: 1) uma fração de natureza argilosa-siltosa, isto é, formada por argilominerais e misturas de hidróxidos, óxidos, silicatos, carbonatos, metais alcalinos e alcalino-terrosos em associação com o ferro e o alumínio, e; 2) uma fração orgânica na qual os metais se ligam por processos de quelação/insorção. Esta composição química e orgânica, é a mesma que constitui os componentes primordiais de um solo, independente de seu nível de fertilidade.

Como resultado se tem um sedimento enriquecido em nutrientes devido:

a) a capacidade redutora destes meios, caracterizada por um potencial redox propício à acumulação destes metais, e;

b) o fato de as represas constituírem os últimos receptáculos de descarga destes elementos nos ambientes aquáticos.

Quando estes sedimentos se depositam, estes podem sofrer transformações mineralógicas e químicas muito complexas, dadas as condições muito particulares destes meios, caracterizados por baixo hidrodinamismo, estratificação térmica, elevada temperatura e, principalmente, por condições redutoras.

Considerando que durante os processos de transformação ocorrem vários estágios que dependem principalmente da natureza do material de origem e da relação água/rocha condicionada pelo clima, foram estudados os sedimentos depositados no Reservatório de Santana, ao sul do Estado do Rio de Janeiro por apresentar vários fatores condicionantes do seu progressivo grau de assoreamento, tais como:

a) está situado numa área sob condições climáticas do tipo subtropical, onde os efeitos de diferentes regimes de meteorização-erosão influenciam de sobremaneira o índice de fertilidade dos sedimentos recém-depositados;

b) localiza-se numa área com intenso movimento de massa, onde o fator geomórfico é fortemente condicionante;

c) Situa-se numa região onde o armazenamento hídrico superficial é um processo essencial para assegurar a disponibilidade de água para a população metropolitana do Rio de Janeiro;

d) os solos do entorno do reservatório apresentam o horizonte superficial pouco desenvolvido e pobre em matéria orgânica, associados a teores de óxido de ferro III relativamente baixos e Ki inferior a 1,5 (Camargo *et al.*, 1987 e EMBRAPA, 1988), além de baixos teores de bases e elevada saturação com alumínio.

Sendo assim, o presente trabalho visou avaliar a disponibilidade destes rejeitos de fundo se comportarem como solo propriamente dito ou como condicionante agrícola, de modo a minimizar a poluição ambiental destes lagos criados artificialmente.

METODOLOGIA

A coleta de sedimentos nos pontos de amostragens foi realizada até 30cm de profundidade abaixo da superfície de fundo. Em todas as amostras foram realizados ensaios físicos, químicos e mineralógicos.

ANÁLISES FÍSICAS

Composição granulométrica: para a realização dos ensaios físicos, foram adotados os procedimentos sugeridos pela NBR 7181 (ABNT, 1984) para classificação das variações das classes texturais.

ANÁLISES QUÍMICAS

Elementos Nutritivos: foram analisados os principais elementos utilizados na avaliação da fertilidade de um solo (EMBRAPA, 1997), tais como:

- a) teor de matéria orgânica;
- b) nitrogênio de Kjeldahl;
- c) Constituintes primários (P e K) e secundários (Ca e Mg);
- d) teor de micronutrientes assimiláveis: Fe, Mn, Zn, Cu,;
- e) capacidade de troca catiônica (CTC); f) determinação do pH: medido em suspensão sedimento-água.

ANÁLISE DE METAIS PESADOS

Os seguintes metais foram quantificados: cádmio (Cd), Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Arsênio (As) no Laboratório LAMIN, da CPRM. A análise do elemento mercúrio (Hg) foi realizado no Laboratório da FEEMA. Todos os elementos acima descritos foram analisados em sua forma total.



ANÁLISES MINERALÓGICAS

A determinação e identificação dos minerais cristalinos ocorreram através de difração de Raios-X.

Os procedimentos adotados na preparação prévia do material para a análise difratométrica envolveu certos processos seqüenciais devido a sua complexidade, como: (1) Purificação das amostras; (2) Eliminação da matéria orgânica; (3) Remoção de sais, e; (4) Extração de carbonatos, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (Jackson, 1974).

Concluídas estas etapas, as amostras foram colocadas para secagem à temperatura ambiente, sendo posteriormente submetidas à atmosfera com etileno-glicol e aquecidas à 550°C.

As amostras foram analisadas por difração de Raios-X nas três etapas descritas: a primeira, no estado natural (seca a temperatura ambiente), a segunda, contendo etileno-glicol e a terceira na amostra aquecida.

Tabela 1: Valores orientadores de concentrações naturais e aparentemente não prejudiciais aos solos em geral e comparação com os valores obtidos nos rejeitos de fundo.

Parâmetro	Limite de Interpretação ⁽¹⁾	Média ⁽²⁾
M.O (g/kg)	2,01 – 4,00 (Médio)	2,80
N (g/kg) ⁽³⁾	0,02 – 0,25 ⁽³⁾ (Ideal)	1,69
pH	5,5 – 6,0 (Bom)	5,56
K ass. (mg/dm ³)	71,0 – 120,0 (Bom)	100,7
P Ass. (mg/dm ³)	≥ 30,0 (Muito Bom)	34,5
CTC (cmol _c /kg)	8,61 – 15,00 (Bom)	13,4
V(%)	60,1 – 80,0 (Bom)	61,8
Al ³⁺ (cmol _c /kg)	0,021 – 0,50 (Baixo)	0,05

Fonte: Alvarez *et al.*, (1999). (1) Classificação segundo o autor citado – (2) Teor Médio obtido para o elemento neste estudo. (3) Segundo Bear (1964)

Comparando os valores obtidos para o fósforo assimilável nos rejeitos de fundo com o limite de interpretação sugerido por Alvarez *et al.*, (1999), que relacionam o teor da fração argila com a disponibilidade de fósforo assimilável presente em solos brasileiros, pode-se concluir que estes materiais estão com uma

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em relação à granulometria dos sedimentos do reservatório, observou-se um acentuado conteúdo de elementos finos, formados principalmente por siltos (40,2%) secundado por argila (36,3%) do total de sedimentos analisados. Sob o ponto de vista de fertilidade, o domínio de materiais de fina granulometria é extremamente importante, na medida em que constitui a parte quimicamente mais reativa de qualquer sistema, ao favorecerem a acumulação de nutrientes.

A tabela 1 demonstra que os valores de nitrogênio estão dentro da média normal sugerida para a globalidade dos solos (Bear, 1964), onde o teor médio alcançado nestes rejeitos foi de 0,17g/kg, valores estes muito mais elevados do que o previsto para solos de regiões úmidas, que são respectivamente, 0,15g/kg (Brady, 1974).

disponibilidade para o elemento em níveis “elevados” (Tab. 02), pois apresentam teor de fósforo superior a 12 mg/kg, considerada como concentração adequada. As concentrações do potássio disponível, CTC, saturação de bases e pH se encontram dentro dos limites considerados adequados a satisfazer as condições dos vegetais (Tab. 1).

Tabela 2: Limites de interpretação de fósforo assimilável com base no teor de argila.

Parâmetro	Fósforo Assimilável			
	Teor Argila	Baixo	Médio	Adequado
60 - 100%	5,5	5,6 - 8,0	8,0	
35 - 60%	8,1	8,1 - 12,0	12,0	
15 - 35%	12,1	12,1 - 20,0	20,0	
0 - 15%	20,1	20,1 - 30,0	30,0	

Fonte: Alvarez *et al.*, (1999).

As concentrações de alumínio trocáveis situam-se em valores considerados “baixos” (Tab. 1), o que torna sua utilização como excelente condicionante para solos brasileiros, haja vista que, um dos fatores preponderantes

da baixa fertilidade destes solos, são as elevadas concentrações de alumínio em solução (Wambeke, 1976).

Os teores de matéria orgânica presente nestes rejeitos de fundo não ultrapassaram a concentração tida como média conforme evidenciado na tabela 1.

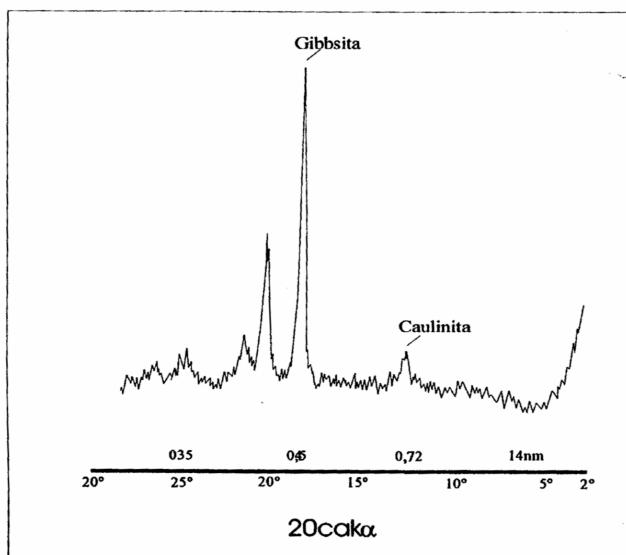


Observa-se (Fig. 1) que os minerais da fração argila mais comum encontrados nestes rejeitos de fundo são, os sesquióxidos de ferro e alumínio, além de presença de caulinita. Estes resultados já eram de ser esperar uma vez que os óxidos de ferro, tal como a geothita, são minerais muito comuns em ambientes de alteração em climas

tropicais e subtropicais (Gasser *et al.*, 1996).

A ocorrência destes minerais da fração argila nos sedimentos de fundo do Reservatório de Santana, é decorrente de sua localização geográfica, onde o tipo de clima secundado pelos intensos processos intempéricos, conduz a formação destas fases mais evoluídas.

Figura 1: Difratograma de raios-X de uma amostra representativa dos sedimentos do reservatório no estado natural.



Os micronutrientes analisados apresentam valores extremamente elevados (Tab. 3). Somente os teores de ferro disponível acham-se acima de 1.000 mg/kg, que segundo Donahue *et al.*, (1983), são tidos como tóxicos. Entretanto, quando estes materiais forem extraídos do fundo deste reservatório, as formas oxidadas dos

compostos de ferro serão, em geral, pouco solúveis quando comparadas as suas formas redutoras, o que diminuirá naturalmente a sua disponibilidade para as plantas, uma vez que a forma Fe (III) é insolúvel aos vegetais.

Tabela 3: Interpretação de micronutrientes do solo para fins agronômicos e comparação com os valores obtidos nos rejeitos de fundo.

Parâmetro	Limite de interpretação ⁽¹⁾	Média ⁽²⁾
Zn (mg/dm ³)	≥ 2,2 (Muito Bom)	73,3
Fe (mg/dm ³)	≥ 45,0 (Muito Bom)	1222,8
Mn (mg/dm ³)	≥ 12,0 (Muito Bom)	323,4
Cu (mg/dm ³)	≥ 1,80 (Muito Bom)	25,2

Fonte: Alvarez *et al.* (1999). (1) Classificação segundo o autor citado;
(2) Teor Médio obtido para o elemento neste estudo.

O que tornará estes rejeitos num excelente contribuinte para fins de fertilidade na camada arável dos solos.

Os elementos designados no seu conjunto por elementos tóxicos (Tab. 4), têm teores situados bastante abaixo dos limites superiores dos intervalos considerados comuns em solos minerais. Exceção feita ao mercúrio que

se encontra em teores acima dos valores sugeridos para a globalidade dos solos. Entretanto, comparando o seu teor com os limites atribuídos para o elemento com base nos padrões estabelecidos pela CETESB (2001), o elemento ainda não representa perigo à flora, uma vez que seus teores estão em níveis abaixo do valor considerado de alerta, que é de 0,50 mg/kg.



Tabela 4: Interpretação de elementos anti-nutricionais presente nos solos com concentrações aparentemente não prejudiciais utilizados para fins agronômicos e comparação com os valores obtidos nos rejeitos de fundo.

Parâmetro	Limite de Interpretação ⁽¹⁾	Média ⁽²⁾
Hg ⁽³⁾ (mg/kg)	0,06 – 0,09	0,20
Pb (mg/kg)	2,0 – 200,0	12,38
Cd (mg/kg)	0,01 – 7,0	1,00
As (mg/kg)	1,0 – 50,0	1,98
Cr (mg/kg)	5,0 – 1.000,0	96,20

Fonte: Bohn *et al.*, (1985). (1) Classificação segundo o autor(es) citado(s). (2) Teor Médio obtido para o elemento neste estudo. (3) Segundo Sparks (1995).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo, mostram claramente a boa qualidade da generalidade dos sedimentos para uso agrícola.

As maiores vantagens destes sedimentos de fundo serem empregados para fins agronômicos são:

- 1) Baixíssimos teores de íons ativos de Al³⁺ na solução do sedimento;
- 2) Boa capacidade de troca catiônica;
- 3) Médio conteúdo orgânico em sua composição.

REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. 1984. Solo: Análise Granulométrica. NBR 7181.
- Alvarez, V. V. H.; Novaes, R. F.; Barros, N. F.; Cantarutti, R. B. & Lopes, A. S. 1999. Interpretação dos resultados das análises de solo. In: Ribeiro, A. C.; Guimarães, P. T. G.; Alvarez, V. V. H. (Eds.). Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais., 5 Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais., p.: 25-32.
- Bear, F. 1964. Chemistry of the Soil. 2nd Edition., International Student Editions., 520 p.
- Bohn, H.; McNeal, B. & O'connor, G. 1985. Soil Chemistry. Second Edition., John Wiley & Sons., 341p.
- Brady, N. C. & Buckman, H. O. 1974. Natureza e propriedades dos solos: compêndio universitário sobre edafologia. 3 Ed., Rio de Janeiro., Livraria Freitas Bastos, 594p.
- Camargo, M. N.; Klamt, E.; Kauffman, J. H. 1987. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Boletim Informativo da Soc. Brás. Ciência do Solo., Campinas, 12(1): 11 – 33.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo., (Série Relatórios Ambientais. Disponível no site: <http://www.cetesb.sp.gov.br>
- Donahue, R. L.; Miller, R. W. & Schickluna, J. C. 1983. Soils: An introduction to soils and plant growth. Ed. J. Miller. 5th Ed. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 667p.
- Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA. 1988. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Definição e notação de horizontes e camadas do solo. Rio de Janeiro (EMBRAPA - SNCLS, Documentos, 3), 54p.
- Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA. 1997 Manual de Métodos de Análise de Solo. CNPS. Rio de Janeiro, 1997. 2 ed., 212 p.
- Gasser, U.G.; Jeanroy, E.; Mustin, C.; Barres, O.; Nüesch, R.; Berthelin, J. & Herbillon, A.J. 1996. Properties Of Synthetic Goethites With Co For Fe Substitution. Clay Minerals. Journal Of The European Clay Groups, Mineralogical Society, 31 (4), p.. 465 – 476.
- Jackson, M. L. 1974. Soil Chemical Analysis. Advance course, 2ed. Madison, University of Wisconsin. 835p.
- Sparks, D. L. 995). Environmental Soil Chemistry. Academic Press Inc., San Diego., Califórnia., EUA., 267p.
- Wambeke, A. V. 1976. Formation, distribution and consequences of acid soil in agricultural development. In: Wright, M. J. (Ed.). Plant adaption to mineral stress in problems soils. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press., pp.: 15 – 24.



DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SEDIMENTOS DA SALINA DO MEIO, PANTANAL DA NHECOLÂNDIA, MS

Favarro D. I. T.¹, Damatto, S. R.², Silva P. S. C.², Sakamoto A. Y.³, Mazzilli B. P.²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), Centro do Reactor de Pesquisa, Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica/LAN, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, defavarro@ipen.br

²Centro de Metrologia das Radiações, Divisão de Radiometria Ambiental, IPEN, damatto@ipen.br

³DCH/CPTL, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Três Lagoas, MS, sakamoto@ceul.ufms.br

Palavras-chave: Sedimentos, Elementos Terras Raras, Ativação Neutrônica, Pantanal

INTRODUÇÃO

Os ETRs têm sido largamente usados como indicadores geoquímicos em sedimentos. Esses elementos apresentam pequenas diferenças em suas propriedades químicas, permitindo somente um fracionamento limitado durante o intemperismo e sedimentação. Dentre eles, somente o Ce e Eu apresentam dois estados de oxidação sendo então, indicadores sensíveis das condições redox no ambiente deposicional (Oliveira *et al.*, 2003).

O Pantanal Mato-grossense, situado no centro geográfico da América do Sul, é reconhecido como a maior e mais complexa zona úmida contínua de água doce do planeta. A região é uma planície aluvial influenciada por rios que drenam a bacia do Alto Paraguai, onde se desenvolve uma fauna e flora de rara beleza e abundância. A maior parte dos solos do Pantanal é arenosa e suportam pastagens utilizadas pelos herbívoros nativos e pelo gado bovino, introduzido pelos colonizadores da região (Alho *et al.*, 1988).

O rio Paraguai e seus afluentes percorrem o Pantanal e devido à baixa declividade da planície no sentido norte-sul e leste-oeste, a água que cai nas cabeceiras do rio Paraguai chega a gastar quatro meses ou mais para atravessar todo o Pantanal, formando diversos tipos de ecossistemas como campos inundáveis e ambientes aquáticos, com lagoas de água doce ou salobra, rios, vazantes, etc. Cerca de 30% da superfície do Pantanal é inundada na estação chuvosa, quando as águas do Rio Paraguai podem subir mais de 4 metros acima do nível da estação seca. A evaporação é elevada durante o ano todo.

Segundo a EMBRAPA, o Pantanal Mato-Grossense é dividido em 11 pantanais (sub-regiões), cada um com características próprias de solo, vegetação e clima e, entre eles encontra-se o Pantanal da Nhecolândia, que representa 17,8% da área do Pantanal. (<http://www.cpap.embrapa.br/unidade.html>).

A hidrografia da Nhecolândia é caracterizada pela presença de milhares de lagoas, às vezes salinas, relacionadas à uma topografia extremamente suave e à distribuição da vegetação, compondo dois sistemas “Cordilheira/Salina” e “Vazante/Baia”. As cordilheiras são cordões alongados, arenosos, com 4 a 6m de altura, recobertos por uma vegetação arbórea densa. Nas últimas décadas, toda a região do Pantanal vem sofrendo agressões pelo homem, pela ausência de um planejamento de ocupação do solo, pela implantação de projetos continentais de desenvolvimento, pela expansão

da agricultura e da pecuária, pela utilização excessiva de agrotóxicos e fitosanitários, pela poluição urbana, pela exploração de ouro e diamante, pelo turismo não controlado etc (Sakamoto *et al.*, 1997).

Apesar da importância do Pantanal e do grande número de pesquisas já realizadas, ele continua sendo um meio pouco conhecido o que aumenta a possibilidade de sua degradação decorrente de ocupação e usos inadequados.

O presente trabalho é parte de um projeto maior que visa conhecer o funcionamento do ecossistema da Nhecolândia, uma sub-região do Pantanal (Barbério *et al.*, 2000, Queiroz Neto *et al.*, 2000) e tem como objetivo apresentar dados de concentração para os elementos terras raras de dois testemunhos coletados na Salina do Meio e um no Banhado, Pantanal da Nhecolândia.

MATERIAL E MÉTODOS

AMOSTRAGEM

Foram coletados manualmente 2 testemunhos em novembro/2001 na Salina do Meio, um na área marginal e outro no centro, com lâmina d'água de cerca de 70cm, usando-se um tubo de PVC de uma polegada de diâmetro. O testemunho da margem da salina foi identificado como SM1 (57cm de profundidade) e o do centro da salina como SM2 (44cm). Outro testemunho (81cm) foi coletado na baía (B5), lagoa temporária de água doce. Os testemunhos foram seccionados a cada dois centímetros, resultando em 29 amostras para o testemunho SM1, 23 para o SM2 e 41 para o testemunho B5. As amostras foram pesadas e secas em estufa a 60°C e peneiradas em malha 0,090mm (170 mesh) com água desmineralizada, secas e finalmente homogeneizadas em almofariz de ágata.

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Os elementos terras raras (ETR) foram determinados pela técnica de ativação neutrônica instrumental (AANI), para os testemunhos SM1, SM2 e B5. Para a análise, cerca de 200 mg das amostras de sedimentos (duplicatas), 150 mg dos materiais de referência e padrões sintéticos dos elementos de interesse, foram submetidos à irradiação por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no reator de pesquisas do IPEN. Para validação dessa metodologia, foram usados materiais de referência BEN (Basalt) e Soil-7 (IAEA) (Larizzatti *et al.*, 2001).



RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 apresenta os valores da razão ETR leves/ETR pesados (ETRL/ETRP), para os três testemunhos analisados.

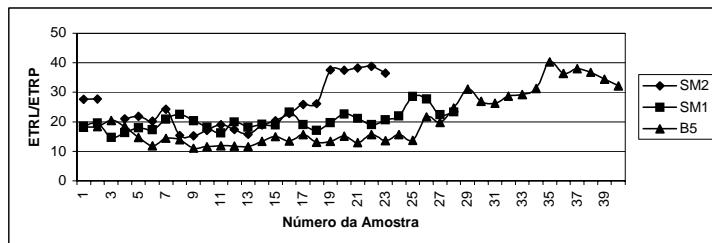


Figura 1. Razões ETR leves/ETR pesados obtidas com os dados dos testemunhos B5, SM1 e SM2.

A figura 2 apresenta os resultados das análises de agrupamento para os ETRs, nos 3 testemunhos analisados. Para o testemunho B5, a análise de agrupamento permitiu a separação das amostras em 2 grupos distintos: grupo 1, composto pelas amostras B5-01 a B5-25 e o grupo 2, pelas amostras B5-26 a B5-41. Para

Observa-se um enriquecimento das ETRs leves com o aumento da profundidade, para os testemunhos SM2 e B5.

as amostras do testemunho SM1, também foi possível a separação em 2 grupos: grupo 1 contendo as amostras de 01 a 12 e o grupo 2, de 13 a 29. Já para o testemunho SM2, a análise de agrupamento permitiu a separação em 3 grupos distintos: grupo 1 (SM2-01 a 24), grupo 2 (SM2-26 a 34) e finalmente o grupo 3 (SM2 36 a 44).

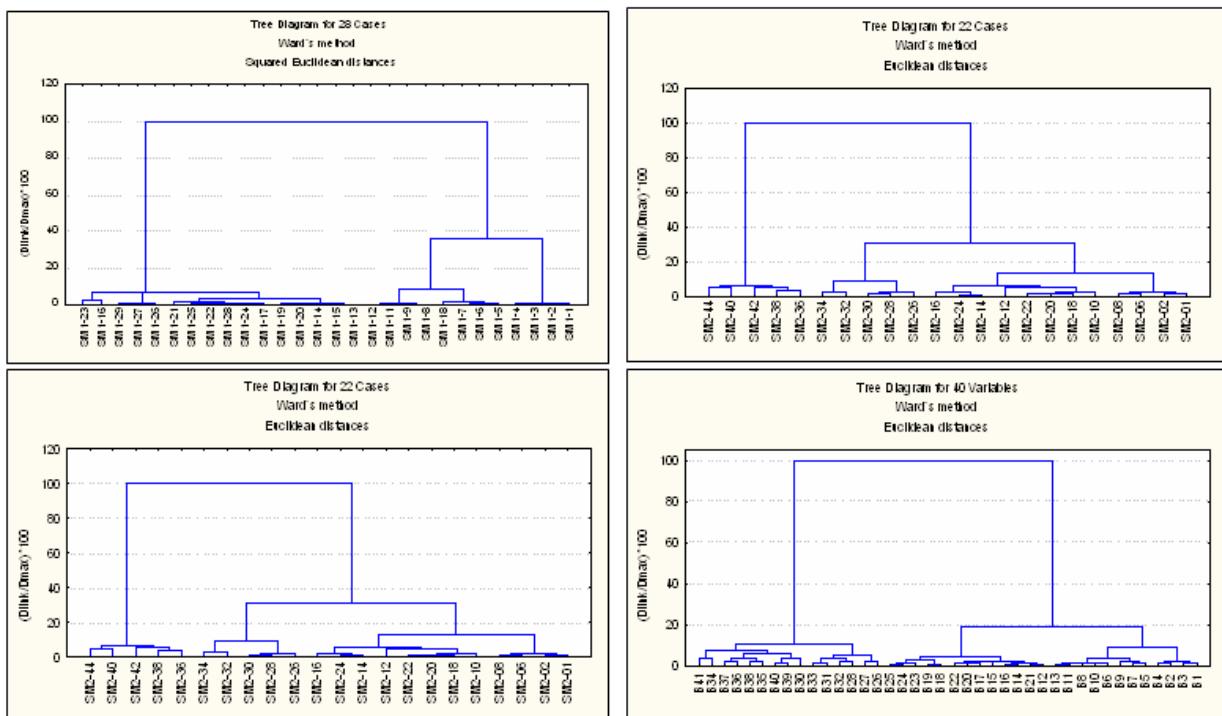


Figura 2. Análise de Agrupamento para os ETR, nos 3 testemunhos analisados B5, SM1 e SM2.

A tabela 1 apresenta os valores de concentração médios para os ETRs, nos grupos identificados pela análise de agrupamento. Observa-se que há uma grande variação de concentração para os ETRs (Σ ETR) com o aumento da profundidade, em todos os 3 testemunhos analisados. Mostra, também, os valores de (Σ ETR), $(La/Sm)_N$, $(La/Yb)_N$, $(ETRL/ETRP)$ e Ce/Ce^* . Para o

procedimento de normalização, utilizaram-se os valores de concentrações médios dos ETRs do NASC (North American Shale Composite) (Taylor & McLennan, 1985): $La = 32 \text{ mg kg}^{-1}$, $Ce = 73 \text{ mg kg}^{-1}$, $Nd = 33 \text{ mg kg}^{-1}$, $Sm = 5,7 \text{ mg kg}^{-1}$, $Eu = 1,24 \text{ mg kg}^{-1}$, $Tb = 0,85 \text{ mg kg}^{-1}$, $Yb = 3,1 \text{ mg kg}^{-1}$, $Lu = 0,48 \text{ mg kg}^{-1}$.



Tabela 1. Concentração média (mg kg^{-1}) dos ETRs nos sedimentos e os valores normalizados pelo NASC, para os grupos obtidos a partir da análise de agrupamento

Amostras	B5		SM1		SM2		
	01- 25 cm	26 - 41 cm	01 - 12 cm	13 - 29 cm	01 - 24 cm	26 - 34 cm	36 - 44 cm
La	8,3	16,1	5,7	9,7	9,7	17,1	28,1
La(N)	0,29	0,76	0,18	0,30	0,30	0,54	0,88
Ce	21,0	55,3	14,0	23,5	24,2	45,6	86,9
Ce(N)	0,17	0,49	0,19	0,32	0,33	0,62	1,19
Nd	5,5	16,3	5,7	9,4	11,0	15,1	30,9
Nd(N)	0,27	0,53	0,17	0,28	0,33	0,46	0,94
Sm	1,52	3,02	1,15	1,68	1,70	3,06	5,56
Sm(N)	0,29	0,61	0,20	0,29	0,30	0,54	0,98
Eu	0,35	0,76	0,27	0,36	0,40	0,65	1,55
Eu(N)	0,33	0,59	0,22	0,29	0,32	0,53	1,25
Tb	0,28	0,50	0,21	0,30	0,31	0,48	0,77
Tb(N)	0,63	0,71	0,25	0,36	0,37	0,56	0,90
Yb	1,96	2,19	1,81	2,53	1,80	2,61	2,85
Yb(N)	0,72	0,76	0,58	0,82	0,58	0,84	0,92
Lu	0,35	0,36	0,29	0,44	0,31	0,46	0,44
Lu(N)	0,72	0,76	0,61	0,91	0,31	0,46	0,44
Σ ETR	39	95	29	48	25	40	71
(La/Sm)N	1,01	1,26	0,89	1,08	1,10	1,00	0,94
(La/Yb)N	0,41	1,03	0,31	0,37	0,53	0,63	0,96
ETRL/ETRP	13,7	16,3	10,2	12,2	8,3	8,5	11,7
Ce/Ce*	1,27	1,52	2,44	2,46	1,07	1,22	1,33

A anomalia de Ce foi calculada pela equação:
 $\text{Ce/Ce}^* = 3(\text{Ce/Ce}_N)/(2(\text{La/La}_N) + (\text{Sm/Sm}_N))$; N representa a concentração do elemento no NASC.

A figura 3, apresenta o padrão de distribuição dos valores de ETR normalizados pelos condritos, para os 3 testemunhos analisados. Os padrões de distribuição dos ETR entre os três testemunhos é semelhante para as terras raras leves, no entanto pode-se observar (Fig. 3) que nos testemunhos B5 e SM1, que foram coletados em regiões sujeitas a períodos de estiagem, a remoção dos ETRP é menos efetiva que no testemunho SM2, que é menos afetado por períodos de seca. Observa-se também uma anomalia positiva de Ce nos três testemunhos (Tab. 1).

Os resultados indicam que se trata de um ambiente redutor que favorece a remobilização de argilas por processos hidromórficos que, segundo Sakamoto et al. (1997), é uma condição característica do Pantanal da Nhecolândia. A razão dos somatórios ETRL/ETRP aumenta com a profundidade indicando que nas camadas superficiais ocorre lixiviação preferencial dos ETRL.

A variação das concentrações em função da profundidade mostra uma divisão do caráter redox e da atuação dos processos de remobilização dos elementos

analizados nos sedimentos. No ponto B5, em profundidades superiores a 25cm ocorre um aumento significativo nas concentrações de todos os elementos e um enriquecimento preferencial em ETRL, como pode ser observado pela razão $(\text{La/Yb})_N$ (Tabela 1). No testemunho SM1 observa-se um comportamento semelhante, enquanto que no testemunho SM2 pode-se identificar uma zona de transição, de 26 a 43 cm, onde as concentrações, o somatório dos ETRL e a razão La/Yb apresentam valores intermediários entre o topo e o fundo do testemunho, provavelmente, devido à influência da coluna de água permanente.

CONCLUSÕES

O padrão de distribuição dos ETRs pode ser utilizado como indicador geoquímico em sedimentos. Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que as condições redutoras dos ambientes estudados favorecem a remobilização das terras raras leves devido a processos hidromórficos.

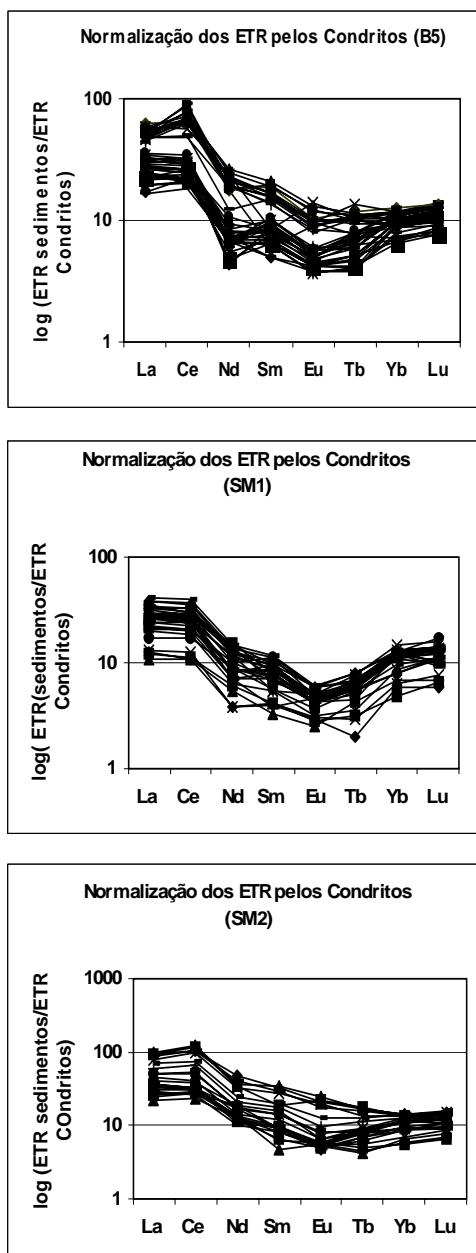


Figura 3. Normalização dos valores de ETR em relação aos Condritos

REFERÊNCIAS

- Alho, C.J.R., Lacher, T.E., Gonçalves, H.C. (1988). Environmental degradation in the Pantanal ecosystem. *Bioscience* 38(3): 164-171.
- Barbiero, L., Queiroz Neto, J. P., Ciornei, G., Sakamoto, A., Capellari, B. (2000). Geoquímica das águas de superfície e dos lençóis freáticos da Nhecolândia, Pantanal de Mato Grosso (MS, Brasil). III Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal. Os desafios do novo Milênio. Corumbá, MS. Embrapa – CPAP/UFMS/Campus de Corumbá, 27 a 30 de novembro.
- Larizzatti, F.E.; Fávaro, D.I.T.; Moreira, S.R.D.; Mazzilli, B.P.; Piovano, E.L. (2001). Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates using Pb-210 Dating Method at Laguna Del Plata, Córdoba, Argentina. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249(1), 263-268.
- Oliveira, S.M.B. Larizzatti, F.E.; Fávaro, D.I.T.; Moreira, S.R.D.; Mazzilli, B.P.; Piovano, E.L. (2003). Rare earth element patterns in lake sediments as studied by NAA. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258(3), 531-535.
- Queiroz Neto, J.P., Lucati, H.M., Sakamoto, A.Y. (2000) Granulometria dos solos arenosos da lagoa do Meio (Fazenda Nhumirim, Emprapa Pantanal). III Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal. Os desafios do novo Milênio. Corumbá, MS. Embrapa – CPAP/UFMS/Campus de Corumbá, 27 a 30 de novembro.
- Sakamoto, A. Y., Fernandes, E., Queiroz Neto, J.P., Lucati, H.M., Capellari, B. Configuração e Dinâmica Hidrológica do pantanal da Nhecolândia (MS). (1997) VII Simpósio Brasileiro de Geografia Aplicada, Curitiba, PR de 11 a 16 de outubro.
- Taylor, S.R. & MC Lennan, S.M. (1985). The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca., p. 25-27.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v.72, p.175-191.



GEOQUÍMICA DOS MINERAIS NO PROCESSO DE FOSSILIZAÇÃO EM UM ICTIÓLITO DA FORMAÇÃO SANTANA

Lima, E.A.M.¹, Moraes, A.S.², Lima, M.M.R.B.¹, Menor, E.A.¹

1-Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Geologia, Av. Acadêmico Hélio Ramos, S/N, Recife – PE,
CEP 50740-530, e-mail: enjolras@re.cprm.gov.br

2-Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Química Fundamental, Av. Prof. Luiz Freire S/N, Recife – PE,
CEP 50740-540, e-mail: geochemistry@brazil.com

Palavras-chave: Modelagem geoquímica, processo de fossilização..

RESUMO

Objetivando elaborar um modelo para o processo de fossilização de um espécime em bom estado de preservação, utilizou-se um ictiólito do Membro Romualdo da Formação Santana, que foi seccionado de forma que ficasse evidente a evolução mineral das partes envoltórias do nódulo calcário. Dessa forma, foi efetuada uma perfuração testemunhada de aproximadamente cinco milímetros de diâmetro e 40 milímetros de extensão, que atravessou todo o sedimento carbonático envolvente. No testemunho foram selecionadas seis amostras em diferentes níveis de profundidade, desde a parte mais externa até a nadadeira caudal de um espécime preservado do gênero *Dastilbe*. Com isso, foram elaborados difratogramas de raios-X em cada uma das amostras, e posteriormente calculados os teores relativos dos minerais mais abundantes em cada camada.

Os gráficos de difratometria mostram que existe uma evolução linear na razão entre os teores de calcita e apatita, sugerindo que a dispersão desses minerais segue uma tendência única, ou seja, a presença deles é originada de uma mesma fonte doadora de fósforo. No centro do nódulo, na parte preservada do fóssil, os teores de apatita são máximos, e evoluem para um teor desprezível na parte mais externa. Para a calcita, o comportamento não é uniforme, seu teor máximo se encontra na camada mais externa do ictiólito, decresce até onde o teor da apatita se extingue e volta a crescer à medida que se aproxima do fóssil.

Tal comportamento geoquímico mostra a competição existente na dispersão dos dois minerais durante a fossilização, evidenciando o raio de atuação da matéria orgânica nas reações físico-químicas durante sua maturação em função do pH. Assim, com essa evidência, é possível traçar alternativas para uma modelagem geoquímica do paleoambiente durante a formação do fóssil, pelo tamanho do raio de atuação da área que sofreu carbonização, ou seja, da influência do carbono orgânico. Tais frações analisadas sugerem possuir dinâmica diferenciada para os compostos de fósforo e demais constituintes da matéria orgânica.

INTRODUÇÃO

Um dos mais famosos e importantes depósitos paleontológicos brasileiros é formado pelas rochas sedimentares do Membro Romualdo, unidade estratigráfica superior da Formação Santana da Bacia do

Araripe, situada no Nordeste do país. Tendo sido depositadas durante o Aptiano-Albiano (Cretáceo Inferior), estas camadas contêm nódulos calcários que preservam uma grande quantidade de fósseis pertencentes a diversos grupos de organismos, tais como plantas (folhas, troncos, pinhas com sementes), invertebrados (moluscos, caranguejos, gastrópodos, ostracodes) e, sobretudo, vertebrados (peixes e répteis) (Kellner, 1999). Esta preservação é, na maioria dos casos, excepcional, o que tornou o material paleontológico conhecido a nível nacional e internacional (Maisey, 1991). A quantidade e qualidade destes exemplares criaram um problema: a exploração desordenada de fósseis. Conhecido há aproximadamente 170 anos, houve um gradativo aumento na coleta ilegal neste depósito fossilífero, sobretudo nas três últimas décadas e, apesar de algumas medidas legais terem sido tomadas esta atividade encontra-se em expansão nos dias de hoje.

A evolução do processo mineralógico pode esclarecer questões quanto ao tipo de processo que o espécime foi submetido, desde sua morte até sua preservação definitiva, passando por várias fases de adaptação às condições físico-químicas do meio em que esteve inserido (Carvalho, 2000).

METODOLOGIA

As amostras foram coletadas observando a delgada estratificação existente no interior do ictiólito (Figura 1), onde foi elaborado um perfil de aproximadamente 5 milímetros de diâmetro e 40 milímetros de extensão, com o auxílio de uma broca capaz de testemunhar os diversos níveis de interesse (Figura 2). Em cada amostra indicada foram realizados difratogramas de raios X e seus dados foram utilizados para modelagem geoquímica, através do software CHESS (Albarède, 1995).

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os difratogramas (Figuras 3a e 3b) mostram os resultados quantitativos da calcita e da apatita presentes no ictiólito, em cada nível analisado.

Pode-se observar que a existência da evolução mineralógica no sentido do centro para a seção mais externa do fóssil, segue uma competição entre a calcita e apatita, ou seja, o mecanismo de substituição desses minerais é progressivo e praticamente linear, como é verificado no gráfico da razão dos teores entre calcita/apatita (Figura 4).

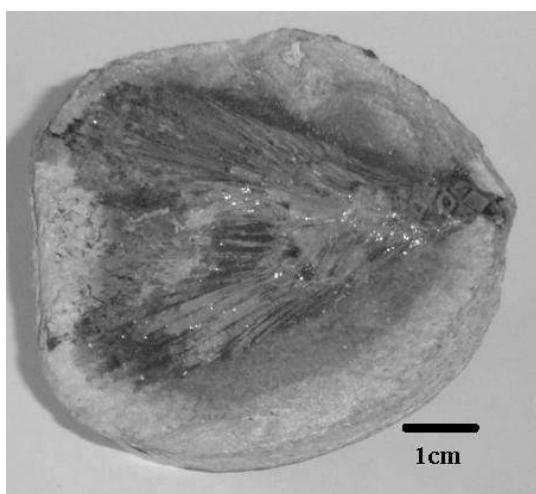


Figura 1. Ictiólito contendo parte da estrutura preservada do fóssil.

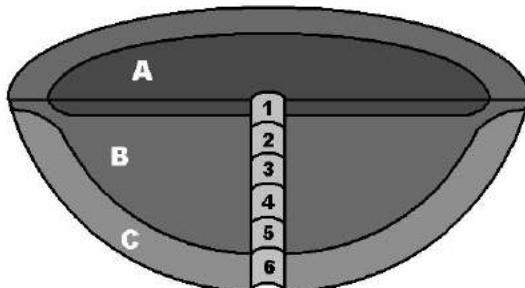


Figura 2. Representação do ictiólito em seção vertical.
A – fóssil, B – dispersão da parte escura que envolve o fóssil, C – camada sedimentar mais externa.

Quanto aos teores dos minerais analisados (Figura 5), verifica-se a existência de um limite de dispersão da apatita. Da mesma forma, nesse mesmo limiar de redução, ocorre uma mudança na preservação da calcita. Tal fato sugere que a partir do nível 3, a apatita é quase suprimida, e que, nesse mesmo ponto, o teor de calcita inicia seu aumento gradativo. Esse comportamento pode ser evidenciado pela evolução da razão apatita/calcita, em que a dispersão da matéria orgânica favorece a preservação da apatita, mas dentro de um raio de ação limitado. Logo, o crescimento dos teores de calcita, está relacionado com o final do processo de carbonização do fóssil, que pode ser medido com a evolução mineralógica.

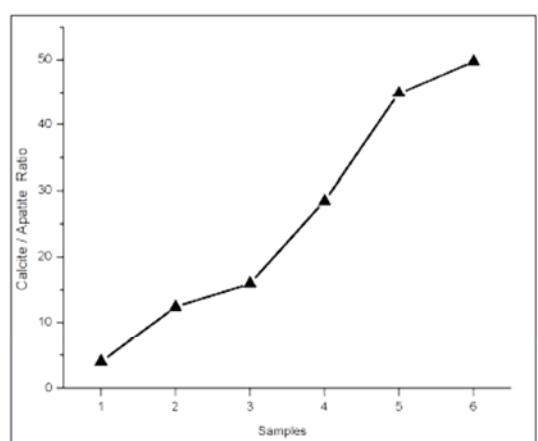


Figura 4. Razão calcita/apatita.

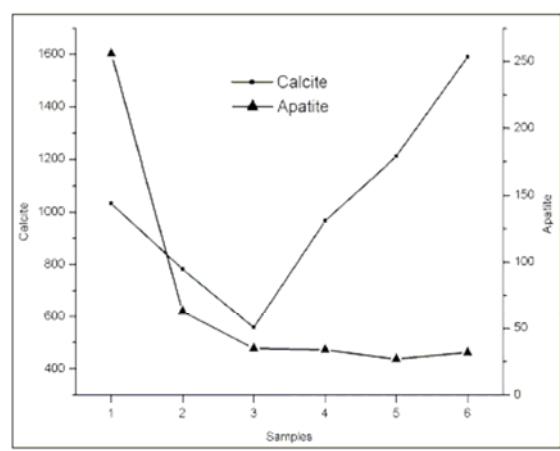
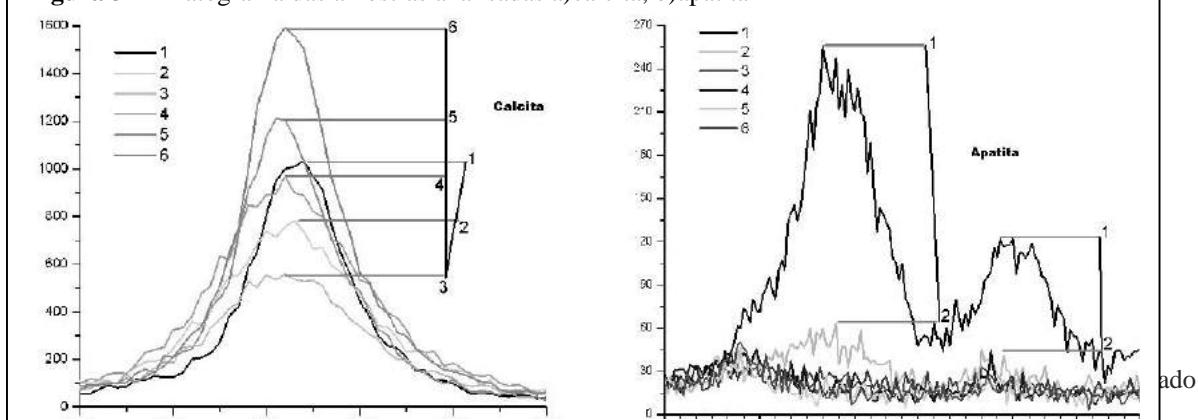


Figura 5. Conteúdo mineralógico do fóssil.

O processo de substituição entre a calcita e a apatita certamente proveniente dos ossos do animal, sugere que a existência da competição está diretamente ligada à degradação da matéria orgânica, que por sua vez, está submetida às condições físico-químicas do meio em que estava depositado o espécime.

Segundo o gráfico obtido por modelagem geoquímica (Figura 6), verifica-se a interdependência da solubilidade e precipitação dos minerais envolvidos, bem como a presença da matéria orgânica (MO) com as condições paleoambientais de pH. Figura 5. Conteúdo mineralógico do fóssil.

Figura 3- Difratograma das amostras analisadas a)calcita, b)apatita





o processo de decomposição da matéria orgânica, é gerado um ambiente proximal ácido, devido à liberação de íons H^+ , que propicia precipitação da apatita proveniente dos ossos. A calcita por sua vez, começa a precipitar a medida em que o pH se torna alcalino, ou seja, fora do raio de ação da matéria orgânica nos níveis mais afastados do fóssil.

REFERÊNCIAS

- Albarède, F. 1995. Introduction to Geochemical paleontology in Brazil - a review. *Episodes*, 22(3): Modeling. Cambridge University Press. 543p. 238-251.
- Carvalho, I. S. (ed) 2000. Paleontologia. Rio de Janeiro: Maisey J. G. (ed.) 1991. Santana fossils: an illustrated Janeiro: Interciênciencia.628p. atlas.Neptune: T. F. H. 459 p .

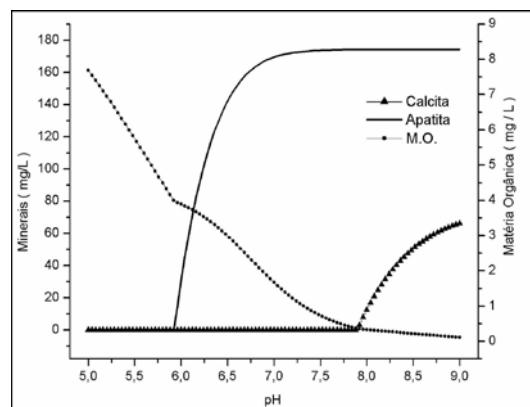


Figura 6. Modelagem geoquímica do comportamento dos minerais e da matéria orgânica, em função do pH.



ENRIQUECIMENTO DE METAIS EM SEDIMENTOS DE PRAIA (SW PORTUGAL)

Jesus C.¹, Inácio, M.², Ferreira da Silva E.², Oliveira, A.³ e Rocha, F.¹

1. Unidade de Investigação Minerais Industriais e Argilas (MIA), Universidade de Aveiro – cjesus@geo.ua.pt

2. Unidade de Investigação ELMAS, Universidade de Aveiro

3. Div. Geologia Marinha, Instituto Hidrográfico, Lisboa

Palavras-chave: Metais, Fracção Finas, Sedimentos, Praia, Portugal.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos costeiros e marinhos de zonas densamente habitadas e industrializadas têm sido objecto de estudos de investigação nas últimas décadas, uma vez que correspondem aos maiores reservatórios, e potenciais fontes de contaminantes metálicos no meio marinho. A variação espacial da concentração de metais, em sedimentos costeiros das referidas regiões é usualmente atribuída à mistura de sedimentos com diferentes origens naturais e antrópicas.

Em Portugal, um dos estuários mais bem estudados relativamente à contaminação por metais pesados é o estuário do Sado (Quevauviller, *et al.*, 1988; Cortesão & Vale, 1995). No entanto, o mesmo não acontece com o troço litoral adjacente, do qual muito pouco se conhece relativamente à distribuição de metais pesados, constituindo por isso o objecto de estudo do presente trabalho.

A zona de estudo corresponde ao segmento costeiro que se desenvolve entre Tróia e o Cabo de Sines (Fig.1).

Dotado de uma configuração plana arqueada, o litoral Tróia-Sines estende-se ao longo de cerca 65Km, sendo limitado a Norte pela embocadura do estuário do Sado, cuja margem direita é controlada pelo maciço da Arrábida e a Sul pelo complexo sub-vulcânico de Sines. Toda a faixa costeira é constituída por uma praia contínua que se encontra bordejada a Leste por arribas Miopliocénicas, especialmente na zona central do arco litoral, ou por dunas em diferentes estádios de desenvolvimento, maturação ou degradação.

Neste trabalho pretendemos determinar as concentrações e distribuições espaciais dos metais analisados (Fe, Al, Mg, Pb, Zn, Cd, Cu, As, Cr, Ni, Co, Sr, Ag e Mn) nos sedimentos de praia. A determinação destas características químicas permitirá (1) a identificação de zonas potencialmente contaminadas, bem como dos agentes contaminantes responsáveis; (2) uma melhor definição das fontes de sedimentos que actuam sobre a área de estudo.

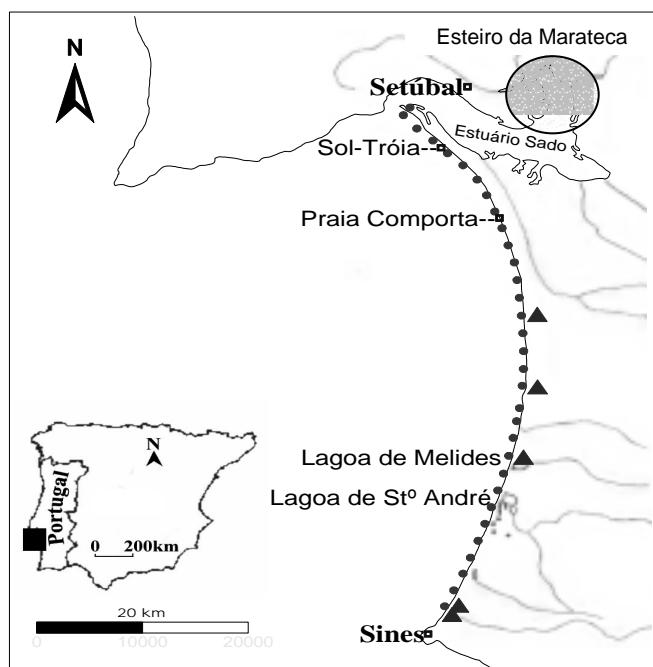


Figura 1. Localização da área de estudo e dos locais de amostragem: (●) perfil amostrado e (▲) arriba amostrada.



MATERIAIS E MÉTODOS

Foram seleccionadas 64 amostras distribuídas por 32 perfis espaçados de 2km ao longo do troço litoral Tróia – Sines. Em cada perfil foram colhidas duas amostras: na face de praia (a meia altura de maré) e na berma (meia largura da maior berma). Foram ainda colhidas 5 amostras de sedimentos de arribas ao longo do litoral estudado (Fig.1).

No laboratório, todas as amostras foram peneiradas por via húmida, após tratamento por ultra-sons (1 minuto), de modo a obter a fracção $<63\mu\text{m}$. As amostras de sedimentos foram analisadas para Fe, Al, Mg, Pb, Zn, Cd, Cu, As, Cr, Ni, Co, Sr, Ag e Mn por Espectrometria de Emissão de Plasma (ICP-MS OPTIMA) num laboratório internacionalmente acreditado (ACME Analytical Laboratories Ltd – ISSO-9002 Accredited Co). O método utilizou 0.25g de amostra submetida a uma decomposição ácida com HCl – HNO_3 – HF – HClO_4 .

Os mapas foram construídos com recurso ao software Surfer 7.0 (Keckler, 1999).

RESULTADOS

Após a análise das distribuições espaciais dos metais analisados na área de estudo, estas foram resumidas em quatro tipos essenciais: tipo I [Al (Fig.2a), Fe, Pb, Mg e Co] - os teores do elemento são mais elevados nos extremos do arco litoral, com algum incremento na zona central; tipo II [As (Fig.2b), Ni e Cr] - as maiores concentrações localizam-se na zona central do arco litoral; tipo III [Sr (Fig.2c) e Cd] - os teores dos elementos são mais elevados na zona norte da área de estudo; tipo IV [Cu (Fig.2d), Mn, Zn e Ag] – os teores do elemento apresentam incrementos localizados, por exemplo na praia de Tróia, na praia de Comporta e nas praias associadas às lagunas de St. André e Melides.

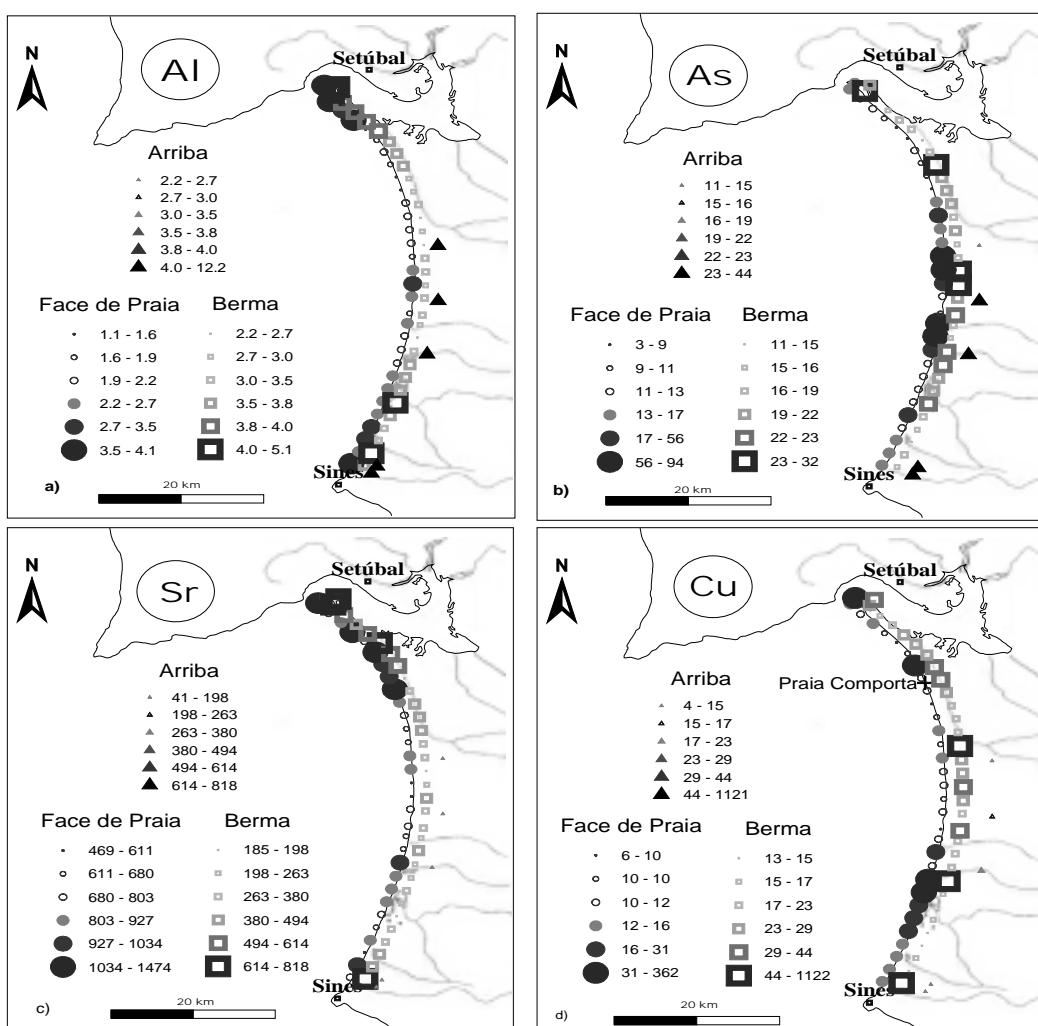


Figura 2. Variação dos teores de Al (a) em % e As (b), Sr (c) e Cu (d) em ppm ao longo do arco litoral Tróia-Sines em dois sub-ambientes de praia: face de praia (●) e berma (■); e nas arribas costeiras (▲). A divisão das classes foi feita usando os percentis: [Min-P10[; [P10-P25[; [P25-P50[; [P50-P75[; [P75-Max]. Foi utilizada a mesma escala entre a berma e as arribas para se poder estabelecer a comparação entre os ambientes mais facilmente.



Para se determinar a influência antropogénica sobre os sedimentos de praia efectuou-se a normalização dos dados uma vez que os metais também ocorrem naturalmente na fracção fina dos sedimentos. Deste modo, utilizamos os traçadores conservativos Al e Fe como normalizadores, pois ambos apresentam boas

correlações com a maioria dos elementos analisados (Tab. 1). Como os elementos Cd, Ni, Cr, Mg e Ag não apresentam forte correlação com os elementos normalizadores, os métodos seguintes terão uma aplicabilidade limitada na determinação do enriquecimento dos referidos elementos.

Tabela 1. Correlações de Pearson entre os diferentes metais e os normalizadores ($p < 0.05$). Os dados foram transformados de modo a apresentarem distribuições normais, testadas pelo método W de Shapiro-Wilk's.

	$\sqrt{\text{Fe}}$	$\sqrt{\text{Al}}$
$\sqrt{\text{Fe}}$	1.00	0.80
$\sqrt{\text{Al}}$	0.80	1.00
Log(Pb)	0.83	0.86
Log(Zn)	0.57	0.51
Log(Co)	0.76	0.64
Log(Mn)	0.82	0.63
Log(As)	0.46	-
$\sqrt{\text{Sr}}$	-0.64	-0.51
Log(Cd)	-	-
Log(Cr)	-	-
Log(Ni)	-	-
Log(Mg)	-	0.55
Log(Cu)	0.63	0.45
Log(Ag)	-	-

A técnica de normalização usada no presente estudo refere-se à construção de índices de enriquecimento multielemento (IE) utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{IE} = \frac{(\text{Zn}/\text{N}) + (\text{Cu}/\text{N}) + (\text{Pb}/\text{N}) + (\text{Mn}/\text{N}) + (\text{Co}/\text{N})_{\text{amostras}}}{(\text{Zn}/\text{N}) + (\text{Cu}/\text{N}) + (\text{Pb}/\text{N}) + (\text{Mn}/\text{N}) + (\text{Co}/\text{N})_{\text{F.G.}}}$$

N – normalizador (Al ou Fe)

F.G. – fundo geoquímico

Foram utilizados os elementos que apresentam boa correlação com os normalizadores (correlação > 0.50). Como valores de fundo utilizaram-se os teores de metais determinados nos sedimentos de fundo do Esteiro da Marateca (Fig.1), zona do Estuário do Sado

que segundo Cortesão (2002) apresenta menor influência antropogénica. Os valores supracitados foram determinados utilizando o mesmo método do presente estudo e gentilmente cedidos pela referida autora.

A figura 3 representa a distribuição dos índices de enriquecimento quando os dados são normalizados com o Al. Estão apenas representados os locais onde o índice é superior a 1 e que significa que existe algum enriquecimento relativamente ao Esteiro da Marateca. Os locais evidenciados são assim a praia de Tróia, a praia associada ao complexo turístico Sol-Tróia, praia de Comporta e praias associadas às lagunas de St André e Melides.

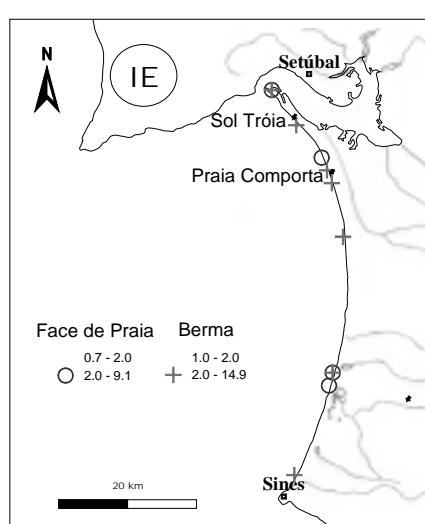


Figura 3. Distribuição espacial do índice de enriquecimento multielemento, na área de estudo, utilizando o Al como normalizador; os elementos intervenientes são Zn, Cu, Pb, Mn e Co.



A figura 4 mostra a distribuição dos índices de enriquecimento quando os dados são normalizados com o

Fe. Curiosamente neste caso são apenas destacadas as praias associadas às lagunas de St. André e Melides.

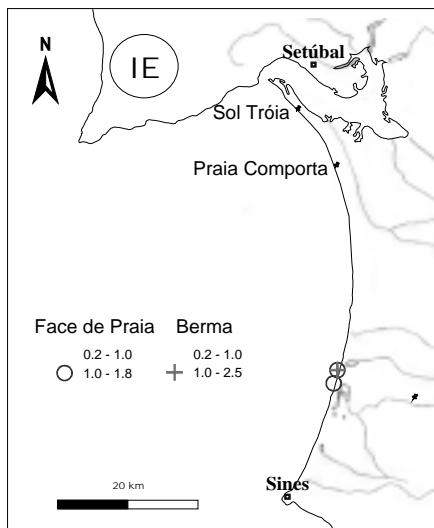


Figura 4. Distribuição espacial do índice de enriquecimento multielemento, na área de estudo, utilizando o Fe como normalizador; os elementos intervenientes são Zn, Cu, Pb, Mn e Co.

Com o intuito de fundamentar melhor os resultados obtidos para os índices anteriores foi também construído um outro índice de enriquecimento usando os valores de fundo para os solos de Portugal determinados por Inácio (2004). Este índice, obtém-se calculando a média do somatório das razões entre a concentração pontual de um elemento químico e o valor de fundo para esse elemento. Este índice fornece uma ideia global da concentração de um conjunto de elementos dentro de uma amostra particular e foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$IE = \frac{(Co/8 + Cu/16 + Pb/21 + Zn/55 + Mn/394)}{5} \quad (2)$$

Consideraram-se os cinco elementos (Co, Zn, Pb, Cu, Mn) utilizados na construção dos índices anteriores. Desta forma, podemos comparar as três distribuições espaciais obtidas, tendo em conta que este último índice não corresponde a uma normalização.

A figura 5 representa a distribuição espacial obtida quando se aplicada o índice representado pela fórmula (2). A distribuição espacial do referido índice é sensivelmente idêntica aos resultados obtidos quando se usa o Al como normalizador, identificando os mesmos locais como enriquecidos.

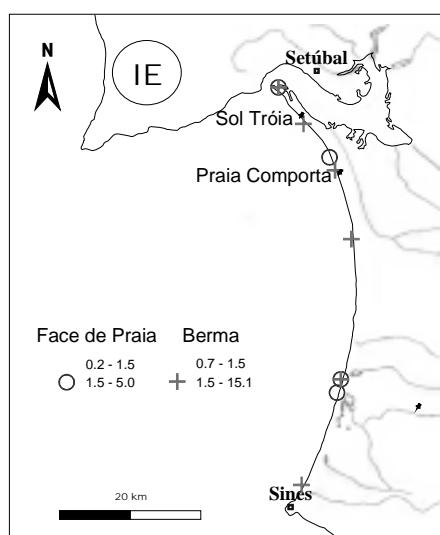


Figura 5. Distribuição espacial do índice de enriquecimento multielemento, na área de estudo, utilizando os valores de fundo para os solos de Portugal (Inácio, 2004).



CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo mostra que o Fe e o Al podem ser utilizados como elementos referência para normalizar as concentrações da maioria dos metais estudados em sedimentos de praia. Estes elementos parecem ser importantes constituintes de um ou mais transportadores de metais nos sedimentos finos (<63µm) da área de estudo.

Através da utilização de técnicas de normalização verificamos a existência de zonas com algum enriquecimento em metais, nomeadamente:

(1) Praia de Tróia (Co, Mn, Pb e Zn). A explicação mais plausível para a origem destes elementos será o estuário do Sado. Segundo Cortesão & Vale (1995) o referido estuário encontra-se enriquecido nos metais evidenciados para a praia de Tróia e também em Cd, Cr, Ni e Cu. Desde há muito se sabe que os padrões de resuspensão-deposição do Mn afectam a mobilização de outros elementos (Shaw *et al.*, 1990; Huerta-Díaz & Morse, 1992) e sabe-se também que quando as condições oxidantes predominam, o Mn está presente na fase sólida que é retida na coluna sedimentar (Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001). Deste modo, com o aumento do potencial redox à medida que os elementos se aproximam da embocadura do estuário, será de esperar que elementos como o Mn passem da fase aquosa à fase sólida (óxidos de Mn), controlando desta forma a precipitação de outros elementos, nomeadamente os elementos que se encontram enriquecidos na praia de Tróia.

(2) A praia do Complexo Sol Tróia (Cr, Ni, Pb) e a praia da Comporta (Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Cu, Zn). O enriquecimento destas praias está provavelmente relacionado com a exploração turística destas duas praias. Esta hipótese é apoiada pelo facto do enriquecimento ser especialmente verificado ao nível da berma, o que leva a supor numa origem “continental” destes elementos.

(3) Praias associadas às lagunas de St. André e Melides (Ni, Mn, Cu, Pb). Nestas praias o enriquecimento nos referidos metais é devido a processos naturais resultantes da drenagem de rochas paleozóicas xistosas, existentes nas pequenas bacias de drenagem das lagunas, especialmente na planície aluvial sul da laguna de St. André, onde por exemplo os valores de Mn atingem teores de 2500 ppm (Piedade *et al.*, 2004).

Os elementos Ni e Cr são referidos como enriquecidos nas praias de Sol-Tróia, Comporta e praias associadas às lagunas (apenas Ni) muito embora não tenham entrado na construção dos índices para este estudo. No entanto, quando construímos os índices de enriquecimento para estes elementos eles mostram uma distribuição muito semelhante às dos elementos bem correlacionados com os normalizadores.

A distribuição de metais nos sedimentos estudados evidencia a importância do estuário do Sado e das arribas costeiras como fontes sedimentares activas no sistema costeiro. Realça também que as lagunas de St. André e Melides têm alguma influência sobre os sedimentos de praia associados a estas, mesmo que a sua comunicação com o mar seja feita de uma forma esporádica e artificial.

REFERÊNCIAS

- Cortesão, C. & Vale, C., 1995. Metals in Sediments of Sado Estuary, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 30, 34-37.
- Cortesão, C., 2002. Distribuição e Reactividade do Cádmio, Cobre, Crómio, Níquel e Cobalto no Estuário do Sado. Dissertação de Doutoramento, não publicada, Universidade de Ciências da Universidade de Lisboa. 340p.
- Huerta-Díaz, M.A. & Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2681-2702.
- Keckler, D.; 1999. *Surfer for Windows Version 7, User's Guide*. Golden Software, Inc., USA.
- Inácio, M.M., 2004. Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade. Dissertação de Doutoramento, não publicada, Universidade de Aveiro. 286p.
- Piedade, M.; Cruces, A.; Freitas, M.C.; Araújo, M.F.; Andrade, C.; Munhá, J., 2005. Caracterização Geoquímica dos Sistemas Fluviais e Lagunar de Santo André (Litoral SW Alentejano). *Proceedings do VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*. 567-570.
- Quevauviller, P., 1988. *Étude geomorphologique, sedimentologique et geoquimique du littoral de Galé et de l'estuaire du Sado (Portugal)*. Thèse, Univ. Bordeaux, 255p.
- Shaw, T.J.; Gieskes, J.M. & Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environment: the response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1233 – 1246.
- Soto-Jiménez, M.F. & Páez-Osuna F. 2001. Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 53, 259-27.



CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO METAMORFISMO DE CONTATO DE SILLS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL SOBRE ROCHAS DO GRUPO PASSA DOIS NA REGIÃO LESTE DA BACIA DO PARANÁ

Castro, A.B. ¹; Vasconcellos, E.M.V. ²; Fernandes, L.A. ²

(1) Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, alicebonatto@yahoo.com.br;

(2) Departamento de Geologia, UFPR, Centro Politécnico, Jardim das Américas, CP 19.001, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil,
eleonora@ufpr.br; lufernandes@ufpr.br;

Palavras chave: 1. Metamorfismo de contato; 2. Grupo Passa Dois; 3. Sill básico; 4. Formação Serra Geral.

INTRODUÇÃO

A Formação Irati - Permiano Superior - na região leste da Bacia do Paraná é formada principalmente por folhelhos, folhelhos pirobetuminosos e subordinadamente rochas carbonáticas, as quais se encontram intrudidas por soleiras e diques de rochas básicas associadas à Província Magmática do Paraná (Formação Serra Geral) - Juro-Cretáceo (Milani, 2004).

O objetivo principal deste estudo é analisar as alterações mineralógicas e termais provenientes da

intrusão dos sill da Fm. Serra Geral sobre as rochas encaixantes do Grupo Passa Dois na região leste do Estado do Paraná, município de Reserva (Fig. 01). Tais reflexos foram analisados por meio da caracterização preliminar do metamorfismo de contato gerado pela intrusão dos sills, pretendendo-se futuros estudos acerca da amplitude da influência térmica e especulações desses efeitos sobre o sistema petrolífero Irati - Rio Bonito/Pirambóia.

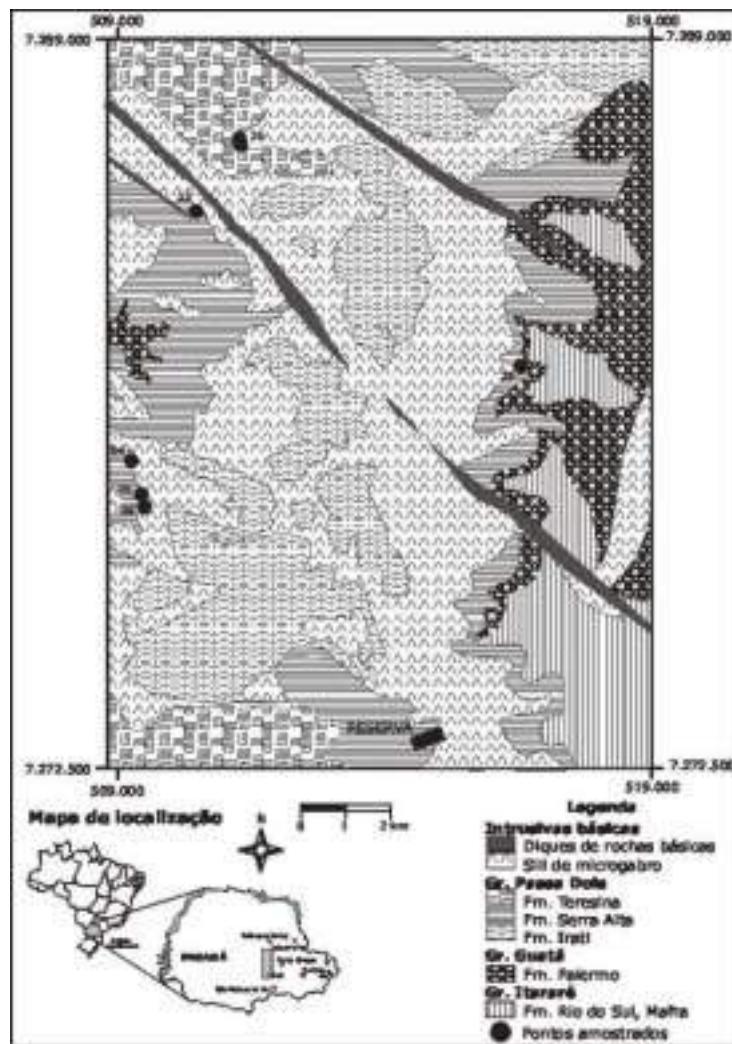


Figura 1. Mapa de localização e geológico simplificado da área de estudo.



Os sills na região leste da Bacia do Paraná são caracterizados predominantemente por basaltos, microgabros, gabros, traquiandesitos e traquiandesitos basálticos (Vasconcellos *et al.*, 2003). Na região de Reserva o sill principal apresenta espessura de mais 240 metros (Araújo *et al.*, 2000), sendo que a maior espessura observada em campo foi de cerca de 100 metros, ocorrendo também porções com espessuras variando de métricas a decamétricas.

As rochas encaixantes do sill de Reserva são folhelhos com laminação plano-paralela e lentes milimétricas de silte; siltitos com laminação plano-paralela, laminação cruzada acanalada, laminação cruzada tangencial na base, lentes milimétricas de silte ou argila e intraclastos de rochas carbonáticas; e arenitos muito finos com laminação plano-paralela, laminação cruzada acanalada, laminação cruzada tangencial na base, das formações Irati, Serra Alta e Teresina, Grupo Passa Dois.

Além dos sills, a atividade ígnea intrusiva da Fm. Serra Geral também se manifesta sob a forma de diques de natureza toleítica do enxame do Arco de Ponta Grossa (Marques *et al.*, 2004). Na região estudada os diques apresentam espessuras que variam de métricas até cerca de 200 metros. É importante ressaltar que as amostras analisadas não foram coletadas próximas aos diques.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente em campo foram percorridas as áreas de contato entre o sill e as rochas encaixantes na região de Reserva, sendo coletadas amostras dos hornfels a distâncias do contato que variam entre zero e 8 metros e, também, amostras de rochas sedimentares não afetadas mineralógica ou termalmente pelas intrusões. No total foram analisadas 21 amostras de rochas metamorfisadas e 3 amostras de rochas não afetadas pelas intrusivas.

As análises foram obtidas por meio de petrografia ótica, realizada no Laboratório de Estudos Sedimentológicos e Petrografia Sedimentar (LabSed), e difratometria de raios-X, no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), sendo utilizado o equipamento Philips Analytical X-Ray BV para a leitura das amostras e o software High Score para a

interpretação, ambos os laboratórios da Universidade Federal do Paraná.

RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

Em avaliações de campo foi observado que a auréola de contato do sill sobre as sedimentares encaixantes varia de centimétrica a, no mínimo, 6,0 metros, apresentando uma média de 5,0 metros.

As amostras foram coletadas principalmente na porção oeste do sill de Reserva, em afloramentos ao longo da ferrovia Apucarana – Paranaguá, nas proximidades do município de Reserva. No afloramento mais expressivo é possível observar o contato superior e o inferior do sill, este apresentando espessura de 15 metros. As amostras foram coletadas de 0 a 3,2 metros de distância do contato superior do sill e de 0 a 3,1 metros de distância do contato inferior. Em ambos os casos não foram coletadas amostras a maiores distâncias devido à ausência de afloramentos.

As amostras de rochas sedimentares não afetadas pelo metamorfismo de contato ou pelo halo térmico da soleira são caracterizadas por folhelhos e siltitos compostos predominantemente por quartzo, ilita, plagioclásio e vermiculita.

Analizadas por meio de petrografia ótica e de difratometria de raios-X, nas amostras coletadas (Tabela 1) no contato superior do sill com a encaixante (0 a 10 cm) foram identificados quartzo, diopsídio, albita, calcita, stilbita e montmorillonita (Tab. 1). Em campo foram observadas fraturas preenchidas por calcita e em lâminas delgadas há ocorrência de intraclastos com fragmentos carbonáticos (microfósseis e oólitos). A cerca de 30 a 40 centímetros do contato superior do sill foram identificados quartzo, diopsídio, albita, calcita, muscovita, biotita e montmorillonita. E nas amostras coletadas a 3,20 metros do contato superior do sill foram identificados quartzo, plagioclásio, epidoto, muscovita e montmorillonita. Apesar da recristalização e da neoformação de minerais como quartzo, diopsídio, biotita e muscovita, as amostras apresentam as estruturas sedimentares preservadas, como laminação plano-paralela, lentes de areia muito fina e intraclastos.

Tabela 1. Relação entre a mineralogia e a distância do contato para as amostras analisadas.

Distância Acima	Qz	Mu	Pla	Dio	San	Epi	Bio	Mo	Cal
0 cm									
30 cm									
3,20 m									
Distância abaixo	Qz	Mu	Pla	Dio	San	Epi	Bio	Mo	Cal
0 cm									
3,10 m									

Qz = quartzo; Mu = muscovita; Plag = plagioclásio; Dio = diopsídio; San = sanidina; Bio = biotita; Mo = montmorillonita; Cal = calcita.



Nas análises realizadas nas amostras coletadas no contato inferior do sill com a encaixante (0 a 15cm) foram identificados quartzo, sanidina, albita e montmorillonita. E nas amostras coletadas a 3,10m do contato inferior do sill foram identificados quartzo, albita, biotita e epidoto. Em amostras de mão e em seção delgada é possível observar que as rochas apresentam as estruturas sedimentares preservadas, independente do grau metamórfico atingido.

Examinando-se as paragêneses dos hornfels acima do contato com o sill, é possível definir que do contato a cerca de 30-35cm acima do sill, as rochas encaixantes foram elevadas às condições de metamorfismo da fácie piroxênio-hornfels, indicada pela paragênese (quartzo+diopsídio+plagioclásio+biotita) (Fig. 02) e que em cerca de 3,20m de distância as rochas foram elevadas às condições metamórficas da fácie albita-epidoto hornfels, indicada pela paragênese (quartzo+albita+epidoto; Fig. 02).

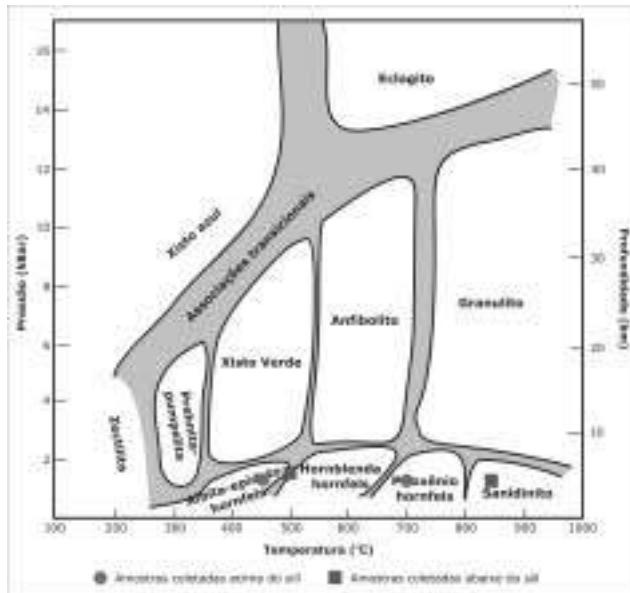


Figura 02. Diagrama de classificação de fácies metamórficas, com a indicação das rochas analisadas.
Fonte: Turner (1981).

A mesma análise das paragêneses foi feita para os hornfels abaixo do sill, é possível indicar que do contato em cerca de 30 centímetros abaixo do contato com o sill as rochas encaixantes foram elevadas às condições de metamorfismo da fácie sanidinito, indicada pela paragênese (quartzo + sanidina + plagioclásio) (Fig. 02) e que em cerca de 3,40 metros de distância do contato abaixo do sill as rochas foram elevadas às condições de transição entre as fácies hornblenda-hornfels e albita-epidoto hornfels, indicada pela paragênese (quartzo + albita + biotita + epidoto) (Fig. 02).

Devido à ausência de afloramentos a distâncias controladas maiores do que as das amostras coletadas, a espessura mínima das auréolas de contato foi estimada pela variação da graduação das fácies metamórficas indicadas pelos minerais observados em análises de laboratório. A partir da observação dos resultados obtidos foram relacionados os minerais índices com as distâncias dos contatos (Fig. 3). Disso estima-se que a espessura da auréola de contato para o sill de 15 metros é de cerca de 4 a 5 metros acima da intrusão e de cerca de 5 a 6 metros abaixo da intrusão.

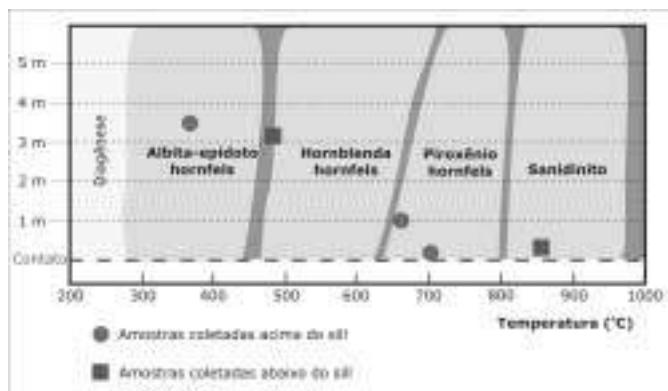


Figura 3. Diagrama de classificação de fácies metamórficas x distância do contato.



CONCLUSÕES

A partir da comparação entre as paragêneses minerais e das fácies metamórficas das rochas acima e abaixo do sill observa-se que com relação às condições impostas às encaixantes pelo evento intrusivo causaram efeitos diferenciados nas rochas acima e abaixo do sill, como verificado pelas fácies metamórficas e pelas espessuras diferenciadas das auréolas de contato.

As rochas acima da intrusão foram submetidas a metamorfismo de contato que varia da fácie piroxênio-hornfels à fácie albita-epidoto hornfels. Abaixo do sill, as rochas foram submetidas a metamorfismo que varia da fácie sanidinito à hornblenda-hornfels. Estima-se que as espessuras das auréolas de contato sejam de no mínimo 4 metros acima e de no mínimo 5 metros abaixo da intrusão.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer à Fundação Araucária pelo financiamento do projeto intitulado Evolução térmica de sills da Formação Serra Geral e sua influência sobre as rochas sedimentares da Bacia do Paraná, protocolo número 6085, ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) pelas análises por difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X, ao Laboratório de Laminação Petrográfica (LAMIN) pela confecção das

seções delgadas e ao Laboratório de Estudos Sedimentológicos e Petrografia Sedimentar (LABSED) pela seção de microscópio ótico para descrição e captura de imagens.

REFERÊNCIAS

- Araújo, L.M.; Cerqueira, J.R.; Trigüis, J.A.; Freitas, L.C.S. 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M.R.; Katz, B.J. Petroleum systems of South Atlantic: AAPG Memoirs, 73, p: 377 – 402.
- Marques, L.S.; Ernesto, M. 2004. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Coord. Mantesso Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Neves, B.B.B. São Paulo, Ed. Beca, p. 245-264.
- Milani, E.J. 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da bacia do Paraná. In: Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Coord. Mantesso Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Neves, B.B.B. São Paulo, Ed. Beca, P. 265-280.
- Turner, F.J. 1981. Metamorphic Petrology. Ed. McGrawHill.
- Vasconcellos, E.M.G.; Petersohn, E.; Barbosa, M.A.D.; Vanzela, G.A.; Mancini, F.; Pinece, J.P.P.; Candido, A.G. 2003. Estudo petrográfico e geoquímico dos sills encaixados nas rochas sedimentares da Formação Iratí no estado do Paraná. In: Anais do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém, p: 642-644.



DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DO ZINCO, NIQUEL E COBALTO NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA PLATAFORMA CONTINENTAL AMAZÔNICA – NORTE DO BRASIL

Siqueira, G.W¹; Lima, W.N¹; Pereira, S.F.P¹; Mescouto, C.S.T¹; Silva, E¹; Chagas, W.R.L¹ & Aprile, F.M²

1-Laboratório de Química Analítica e Ambiental, Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará. Av. Augusto Corrêa n^o 1, Campus Universitário do Guamá, CEP: 66075-100, Belém-Pará-Brasil.
E-mail: gilmart@ufpa.br

2-Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), Coordenação de Pesquisas em Biologia Aquática (CPBA). Av. André Araújo n^o 2936, CEP: 69060-001, Manaus-Amazonas-Brasil. E-mail: aprilefm@hotmail.com

Palavras-chave - geoquímica marinha, metais traço, plataforma continental amazônica.

INTRODUÇÃO

A região da Plataforma Continental Amazônica ($4^{\circ}N$ - $2^{\circ}S$) se caracteriza por um ambiente dinâmico, devido à conjunção de fatores que interagem e produzem características hidrodinâmicas e oceanográficas únicas.

Para Meade et al., (1985), cerca de $1,2 \times 10^9$ t/ano⁻¹ de material sólido é transportado e depositado ao longo dessa plataforma. A descarga sólida do rio Amazonas gera importantes depósitos de sedimentos lamosos na plataforma continental interna amazônica (Nittrouer & DeMaster, 1986). O rio Amazonas descarrega cerca de 18% de toda a descarga fluvial mundial nos oceanos, uma média de $1,8 \times 10^5$ m³ s⁻¹ de água doce (Oltman, 1968). Essa descarga fluvial apresenta uma componente sazonal bem diferenciada, alcançando máxima de $2,5 \times 10^3$ m³ s⁻¹ em maio e mínimo de $1,2 \times 10^5$ m³ s⁻¹ em novembro (Gibbs, 1972). De maneira geral, a *força de Coriolis* é bem fraca nessa região devido à proximidade com a linha do equador, enquanto que a influência dos ventos alísios de nordeste é bem significativa (Castro Filho & Miranda, 1998).

As correntes de maré apresentam um comportamento bastante energético, podendo alcançar velocidade acima de 2 ms^{-1} , sendo polarizados na direção transversal à plataforma (Nittrouer & DeMaster, 1986). Os componentes semi-diurnos (M₂, S₂, N₂) são geralmente conhecidos como dominantes no oceano Atlântico Equatorial (Nittrouer & DeMaster, 1996). As marés semi-diurnas que se propagam na Plataforma Continental Amazônica estão entre as maiores do mundo, sendo que sua amplitude pode variar de 8,0 a 12,0 metros (Beardsley et al., 1995). O clima da região segundo a classificação de Köppen é do tipo tropical úmido, "Am" para a baía de Marajó (PA) e "Af" para o rio Pará, com elevadas temperaturas e altos índices pluviométricos (Coutinho & Moraes, 1970). Trabalhos relatados por Siqueira & Braga (1999, 2000) e Siqueira (2000, 2003) destacam a importância do estudo dos metais traço na Plataforma Continental Amazônica.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a distribuição geoquímica do zinco, níquel e cobalto (fração total e móvel) na região compreendida entre os cabos Orange e Norte (AP), situada na Plataforma Continental Amazônica.

METODOLOGIA

Foram selecionados 12 pontos de coleta a noroeste da plataforma entre as isóbatas de 20 a 100 m ($47^{\circ}52'18''W$ - $4^{\circ}19'06''N$ e $51^{\circ}04'24''W$ - $2^{\circ}16'12''S$; Fig 1). A amostragem foi realizada por ocasião da Comissão Oceanográfica Operação Norte III do Programa REVIZEE (Programa de Avaliação do Potencial Sustentável dos Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva) com o apoio da CIRM (Comissão Interministerial para os Recursos do Mar) e MMM (Ministério do Meio Ambiente), em junho de 1999. As coletas foram realizadas a bordo do NOc "Antares" da Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha de Guerra do Brasil.

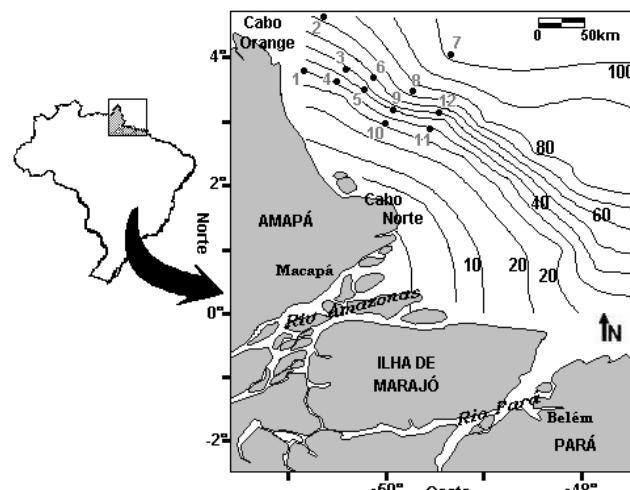


Figura 1: Localização dos pontos na região de estudo.

Os sedimentos foram obtidos com amostrador do tipo "van-Veen", codificados e acondicionados em sacos plásticos em câmara fria à $-20^{\circ}C$. Posteriormente no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQUANAM), foram realizados procedimentos de secagem em estufa à $60^{\circ}C \pm 5$ até ausência total de umidade, e desagregação, pulverização e homogeneização. Para determinação dos metais foram utilizadas frações de sedimento menores que 0,063mm (230 mesh).

A fração total dos metais traços estudado foi obtida pelo método de extração ácida enérgica, segundo descrições de Tessier et al., (1979). Em um erlenmeyer pirex de 50mL com tampa foi acrescentado $1g \pm 0,001$ de sedimento fino seco e uma solução contendo 5mL de



$\text{HNO}_3 + 20\text{mL}$ de $\text{HF} + 2\text{mL}$ de HClO_4 concentrados. Levou-se a solução à chapa de aquecimento (160°C) até a secagem completa. Este procedimento foi repetido uma vez. Foi então adicionado ao resíduo seco 10mL de HCl 6M e aquecido (160°C) até uma nova secagem. Finalmente, acrescentou-se mais 10mL de HCl 6M e levou-se a fervura para dissolução do sais, e em seguida as amostras foram transferidas para um balão de 100mL e o volume completado com água deionizada.

A fração móvel dos metais foi obtida pelo método de extração ácida com lixiviação segundo protocolo analítico de Chester (1978). Em um erlenmeyer pirex de 50mL com tampa foi acrescentado $1\text{g} \pm 0,001$ de sedimento fino e 20mL de HCl 0,5N sob agitação mecânica por 24 horas. Após essa etapa foi deixado em repouso para decantação, o material foi então centrifugado e filtrado em papel de filtro Whatman nº 44. Os extratos obtidos foram transferidos para balões volumétricos de 25mL e aferidos com solução de HCl 0,5M.

Todas as análises foram realizadas em duplicata, e as leituras feitas em espectrofotometria de absorção atômica de chama no Laboratório de Tecnologia Mineral e Meio Ambiente da SUDAM em Belém/PA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de zinco total determinado variaram entre $52,83$ e $159,46 \text{ mg kg}^{-1}$ com média de $127,74 \text{ mg kg}^{-1} \pm 39,18$. Os teores de zinco apresentadas nesse estudo corroboram os resultados obtidos para zinco total por Pereira et al., (2000) de 20 a 200 mg kg^{-1} e por Lima (2003) de 40 a 167 mg kg^{-1} para sedimentos proveniente da Plataforma Continental Amazônica. A fração móvel de zinco variou de $5,82$ a $36,31 \text{ mg kg}^{-1}$, com média de $27,30 \text{ mg kg}^{-1} \pm 10,25$. O percentual biodisponível de zinco oscilou entre $10,9$ e $30,3\%$ (Fig. 2).

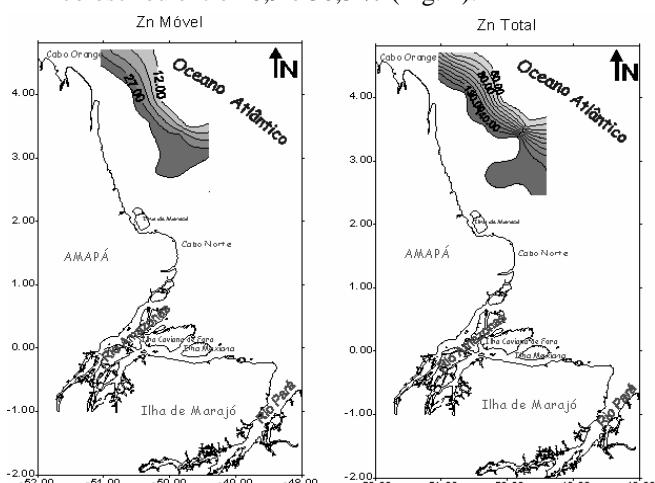


Figura 2: Distribuição espacial dos isoteores de zinco nas frações móvel e total.

Na região estudada os teores totais de cobalto oscilaram entre $14,29$ e $48,76 \text{ mg kg}^{-1}$ (média de $39,72 \text{ mg kg}^{-1} \pm 11,90$). Pesquisas realizadas por Andrade & Patchineelam (2000) registraram um teor médio de

cobalto de $14,60 \text{ mg kg}^{-1}$ nos sedimentos da costa amapaense, enquanto, Pereira et al., (2000) determinou para a mesma região uma concentração média de $20,93 \text{ mg kg}^{-1}$. Estudo realizado por Lima (2003) demonstrou teores totais de cobalto variando de 20 a 65 mg kg^{-1} em sedimentos provenientes da foz do rio Amazonas.

Com relação à fração móvel de cobalto determinado nesse trabalho oscilou entre $4,60$ e $7,02 \text{ mg kg}^{-1}$ com média de $5,63 \text{ mg kg}^{-1} \pm 0,79$ e o percentual biodisponível entre $10,5$ e $33,9\%$. Este fato sugere uma baixa mobilidade de cobalto associado aos sedimentos nessa região (Fig. 3).

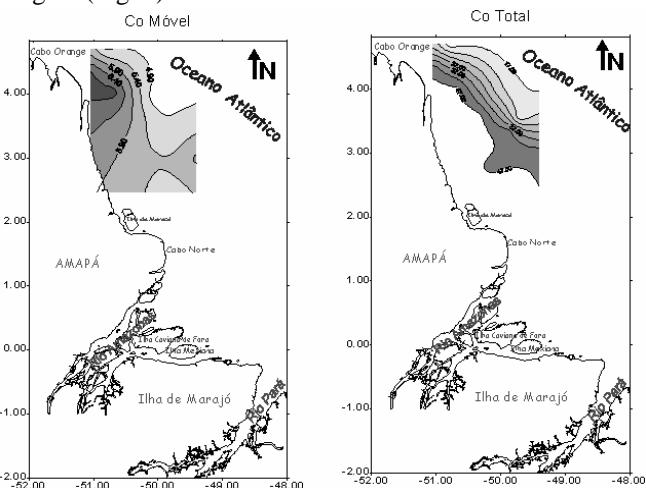


Figura 3: Distribuição espacial dos isoteores de cobalto nas frações móvel e total.

Durante essa pesquisa a fração total de níquel determinada oscilou entre $21,69$ e $47,44 \text{ mg kg}^{-1}$ com média de $40,00 \text{ mg kg}^{-1} \pm 9,54$. Os valores da fração móvel no trabalho atual ficaram entre $7,98$ e $13,46 \text{ mg kg}^{-1}$ com média de $10,09 \text{ mg kg}^{-1} \pm 1,61$ (Fig. 4).

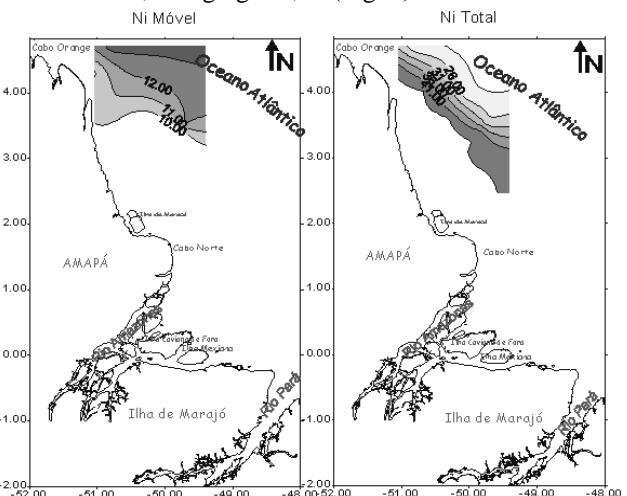


Figura 4: Distribuição espacial dos isoteores de níquel nas frações móvel e total.

Os trabalhos desenvolvidos por Andrade & Patchineelam (2000) e Lima (2003), nos sedimentos de fundo a noroeste da Plataforma Continental Amazônica obtiveram teores de níquel oscilando de $25,10$ a $57,31 \text{ mg}$



kg^{-1} , respectivamente, bastante coincidente com os teores determinados no trabalho atual para o níquel total. Em termos percentuais o níquel biodisponível foi o que apresentou a maior amplitude de variação dos metais traço estudados (valores entre 17,6 e 62,1 %).

Dentro do contexto geoquímico, os metais traços depositam-se no sedimento de fundo em ambiente marinho, em virtude da baixa solubilidade dos mesmos em águas salinas e na tendência de materiais particulados adsorverem os mesmos (Förstner & Wittmann, 1983; Chester, 1990). Adicionalmente, em decorrência da mistura estuarina, modificações no valor de pH e do gradiente de salinidade do meio induzem à precipitação de metais traço nos sedimentos de fundo, cuja composição é afetada por fenômenos de mistura física de materiais com diferentes conteúdos de metais (Salomons & Förstner, 1984). Processos físicos e químicos, como: adsorção, troca catiônica, precipitação, co-precipitação, complexação/flocação retêm no sedimento de fundo, os metais trocáveis e os associados a diversos substratos geoquímicos (Salomons & Förstner, 1984).

Neste trabalho, não foram constatados valores elevados de zinco, cobalto e níquel, indicando assim o caráter natural do ecossistema. As fontes desses metais traço para a região provavelmente sejam o intemperismo e erosão das rochas das bacias de drenagem. As características oxidantes do sistema podem estar condicionando as formas químicas estáveis dos metais (íons, óxidos e hidróxidos). Além disso, nessas condições a presença de óxidos e hidróxidos complexados ou coloidais de Fe, Mn e Al nas águas, segundo Förstner & Wittmann (1983), funcionam como um importante suporte geoquímico para os metais traço.

O papel dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn como fases capazes de reter metais traço é bem conhecido. Os mecanismos propostos para a incorporação dos metais são principalmente a substituição diadóquica e os fenômenos de adsorção concomitantes à precipitação, ou à coagulação coloidal (Moore & Ramamoorthy, 1984; Förstner & Wittmann, 1983; Salomons & Förstner, 1984). De acordo com Salomons & Förstner (1980); Salomons & Förstner (1984), regiões não impactadas apresentam a fase redutível (oxi-hidróxido de Fe e Mn) como grande concentradora de metais traço, indicando uma possível fonte de matriz litológica, portanto de origem natural. Ainda para Salomons & Förstner (1984), a capacidade de adsorção (sorção física) dos oxi-hidróxido de Fe e Mn está diretamente ligadas à área de superfície e às propriedades das partículas, regulando o equilíbrio retenção e mobilização do metal. Os oxi-hidróxido de Fe e Mn podem estar presentes nos sedimentos de fundo na forma de material amorfo ou cristalino, e estes apresentam grande umidade, são muito reativos, tendo uma tendência a ocorrer como membrana revestindo os sedimentos (Neves & Patchineelam, 1980). Segundo Patchineelam (1999), o rio Amazonas descarrega anualmente cerca de 1 bilhão de toneladas de sedimentos no Oceano Atlântico e uma porção dessa descarga sedimentar encontra-se altamente intemperizada, contendo grandes quantidades de óxidos

reativos com os de Fe, Mn e Al além de outros metais traço associados a esses óxidos.

De modo geral, os metais traço pesquisados são carreados pelo sistema hidrográfico do Amazonas, conjuntamente com seus tributários, e precipitam como compostos insolúveis logo que entram no ambiente marinho. Em virtude das diferenças físico-químicas dos dois ecossistemas (fluvial e marinho), os metais são removidos da solução pelas reações entre os íons e o material em suspensão. Este processo de remoção favorece a disponibilidade geoquímica, assim como um aumento do tempo de residência dos elementos na coluna de água, facilitando a sua migração para áreas mais distantes da fonte. Já metais ligados preferencialmente à fração particulada são menos disponíveis geoquimicamente, e apresentam uma tendência serem retirados da coluna de água por processos que favoreçam a sedimentação das partículas. Outro fator que influencia a suspensão/sedimentação dos metais traço no sistema é o gradiente salino. Assim, em função da mistura das águas, tem-se uma remoção de metais da coluna de água através de processos de flocação, precipitação ou dissolução, cuja intensidade pode ser ampliada na zona de turbidez máxima.

Uma outra hipótese geoquímica a ser levantada sobre ocorrência de metais traços na Plataforma Continental Amazônica é a associação destes com os minerais pesados existentes na região. Essa hipótese é embasada no fato de que a Plataforma Continental Amazônica possui, segundo Pomeranblum & Costa (1972), várias províncias de minerais pesados existentes. Esses autores encontraram como assembléias mineralógicas típicas da região hiperstênio, hornblenda, biotita, enstatita, sillimanita e diopsídio. Barreto et al., (1975) identificaram suítes de minerais pesados associados às areias arcoseanas (hornblenda, enstatita, hiperstênio e sillimanita) e as areias quartzosas (estaurolita, turmalina, zircão e cianita) próximo à foz do rio Amazonas. E finalmente, Ivo & Figueiredo (1995; 1996), encontraram alguns minerais representativos para essa plataforma, tais como: magnetita, ilmenita, óxido hidratado, hornblenda, hiperstênio, augita, epídoto, andaluzita, granada, biotita, turmalina, estaurolita e zircão. Por outro lado, desde os trabalhos pioneiros de Gibbs (1967, 1977) tem sido relatada a predominância de argilominerais nos sedimentos de fundo provenientes dessa plataforma, tais como: a caulinita, a ilita e a montmorillonita.

CONCLUSÕES

O gradiente decrescente dos metais estudados nas suas fração total e móvel ficou assim estabelecido: zinco > níquel > cobalto. Ocorreu uma dominância da fração residual com relação à fração móvel (diferença entre a fração total e móvel), justificado pelos baixos percentuais biodisponíveis encontrados. Este fato demonstra que na região os metais traço estudados estão agregados às partículas cristalinas, sendo controlado pelos tipos de rocha preexistentes que são intemperizadas no continente. De maneira geral, constatou-se que os sedimentos de fundo localizados a noroeste da Plataforma Continental



Amazônica podem ser considerados como sítio de ocorrência natural de metais traços (Zn, Co e Ni) não havendo influência de fontes poluidoras até ao presente momento na liberação destes para o sistema local.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Departamento de Química do CCEN da UFFPA, não podemos deixar de reconhecer a dedicação de toda tribulação do Navio Oceanográfico Noc “ANTARES” da DHN da Marinha de Guerra do Brasil nas coletas das amostras de sedimentos.

REFERÊNCIAS

- Andrade, R. C. B & S. R. Patchineelam. 2000. Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. *Rev. Química Nova*, 23(6):733-736.
- Barreto, L. A.; M. D. Milliman.; C. A. B. Amaral & O. Francisconi. 1975. Upper continental margin sedimentation in Brazil, part II, Northern Brazil. *In: Contributions to Sedimentology of Brazil*, Stuttgart, 4:11-43.
- Beardsley, R. C.; J. Candela.; R. Limeburner.; W. R. Geyer.; S. J. Lentz.; B. M. Castro.; D. Cacchione & N. Carneiro. 1995. The M2 tide on the Amazon Shelf. *J. Geophys. Res.*, 100:2283-2319.
- Castro Filho, B. M & L. B. Miranda. 1998. Physical oceanography of the western Atlantic Continental Shelf located between 4°N and 34°S. *The Sea*: John Wiley, 11:209-251.
- Chester, R., 1978. The partitioning of trace elements in sediments. *Comitata Nazionale Energia Nucleare*, 28pp.
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, Boston, USA. 698pp.
- Coutinho, P. N & J. O. de Moraes. 1970. Distribución de los sedimentos en la Plataforma Continental Norte Y Nordeste del Brasil. *Rev. Arq. Ciênc. Mar.*, 10 (1):79-90.
- Förstner, U & G. T. W. Wittmann. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin, Springer-Verlag, 486pp.
- Gibbs, R. J., 1967. The geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factors control the salinity and the composition and concentration of suspended solids. *Bull. Geol. Soc. Am.*, New York, 78:1203-1232.
- Gibbs, R. J., 1972. Circulation in the Amazon river. *Geochim. Cosmochim., ACTA*. 36:1061-1066.
- Gibbs, R. J., 1977. Transport phase of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 88:829-843.
- Ivo, J. M F & A. G. Figueiredo Jr. 1996. Concentrações de minerais pesados associados à morfologia da Plataforma Continental do Amazonas. *Anais do XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia*, p:440-442.
- Ivo, J. M F. & A. G. Figueiredo Jr. 1995. Textura e concentração de minerais pesados dos sedimentos da Plataforma Continental do Amazonas. *Anais do V Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário e XI Simpósio de Sedimentologia Costeira*, Niterói/RJ, p:241-247.
- Lima, E. A. R de., 2003. Avaliação geoquímica da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos pelíticos da Plataforma Continental do Amazonas no trecho entre a foz do rio Pará e ao cabo Orange. *Dissertação de Mestrado*. CG,UFPA,112pp.
- Meade, R. H.; T. Dunne.; U. M. S. Richey & E. Salati. 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon river of Brazil. *Science*, 228:488-490.
- Moore, J. W & S. Ramamoorthy. 1984. *Heavy Metals in Natural Waters*. Springer-Verlag. 268pp.
- Neves, A. G & S. R. Patchineelam. 1980. Enriquecimento de metais pesados nos sedimentos do rio Jones-Salvador/BA. *Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Balneário de Comboriú/SC*, 2:1000-1012.
- Nittrouer, C. A & D. J. DeMaster. 1986. *Sedimentary processes on the Amazon continental shelf: past, present and future research*. *Cont. Shelf. Res.*, 6:6-30.
- Nittrouer, C. A & D. J. DeMaster. 1996. The Amazon shelf setting-tropical, energetic and influenced by a large river. *Cont. Shelf. Res.*, 16:553-573.
- Oltman, R. E., 1968. Reconnaissance investigations of the discharge and water quality of the Amazon River. *Circular 5521*, U.S. Geological Survey, Washington, 16pp.
- Patchineelam, S. R., 1999. Especiação de elementos-traço, fósforo e piritização nos sedimentos a noroeste da Plataforma Continental Amazônica. *Anais do VI Simpósio da Geologia da Amazônia (SBG/NO)*. Manaus-AM, p:72-73.
- Pereira, S. B., 2000. Aspectos geoquímicos do material particulado da pluma estuarina do rio Amazonas: fatores que controlam as interações com as águas oceânicas. *Dissertação de Mestrado*. CG,UFPA,130pp.
- Pomerancblum, M & M. P. A. Costa. 1972. *Sedimentologia da plataforma norte brasileira*. *Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Geologia*. Belém/PA, p:157-178.
- Salomons, W & U. Förstner. 1984. *Metals in the Hidrocycle*. Berlin Springer-Verlag,340pp.
- Siqueira, G. W & E. S. Braga. 1999. Availability of Fe, Mn, Cr and Zn in the muddy sediments on the Amazonian Continental Shelf. *Anais do VIII Congresso Latino Americano Sobre Ciência del Mar. Trujillo/Peru*, p:825-826.
- Siqueira, G. W & E. S. Braga. 2000. Avaliação da dinâmica e da biodisponibilidade de Zn, Ni, Co e Pb para a biota a partir de sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, nordeste da Amazônia. *In: Ecotoxicologia Perspectivas para o Século XXI*. [Eds] Espíndolas, E. L. G.; Paschoal, C. M. B.; Rocha, O.; Bohrer, M. B. C & Oliveira Neto. A. L, p:241-265
- Siqueira, G. W. 2003. Estudos dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista/São Paulo) e Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental Norte do Brasil). *Tese de Doutorado*. IO,USP,SP, 386pp.
- Siqueira, G. W., 2000. Estudos dos teores e biodisponibilidade de metais pesados (Cr, Co, Ni, Zn, Cu, Fe e Mn) em sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, entre os cabos Orange e Norte (AP). *Dissertação de Mestrado*. IO,USP,SP,127pp.
- Tessier, A.; P. G. C. Campbell & M. Brisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851.



QUÍMICA MINERAL DE GNAISSES E XISTOS PELÍTICOS DO COMPLEXO SURUBIM (PE), PROVÍNCIA BORBOREMA – NE DO BRASIL

José Maurício Rangel da Silva, Gorki Mariano e Sérgio Pacheco Neves

Departamento de Geologia, UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, Cidade Universitária, Recife, PE, jmrs@ufpe.br

INTRODUÇÃO

A química mineral (e o metamorfismo) dos metassedimentos da parte oriental da Província Borborema são ainda pobramente entendidos, estando aquém dos conhecimentos existentes em geocronologia e dos estudos estruturais.

Regionalmente, o embasamento paleoproterozóico está sotoposto tectonicamente por cobertura metassedimentar de xistos e gnaisses pelíticos, mármore, quartzitos e ortognaisses (coletivamente chamados de Complexo Surubim), todos estruturados, incluindo-se o bandamento dos gnaisses paleoproterozóicos, por uma

foliação de baixo-ângulo de idade brasiliiana (Neves *et al.*, 2005, no prelo) (Fig. 1).

Estudos metamórficos nas rochas dessa região resumem-se aos de caráter geral, com ênfase em descrições baseadas exclusivamente em petrografia. Com o objetivo de conduzir estudos petrológicos e termobarométricos, seis amostras de três afloramentos de gnaisses e xistos pelíticos (zona regional da sillimanita) do Complexo Surubim foram selecionadas para análises de química mineral. As fases analisadas foram granadas, micas, plagioclásios e opacos.

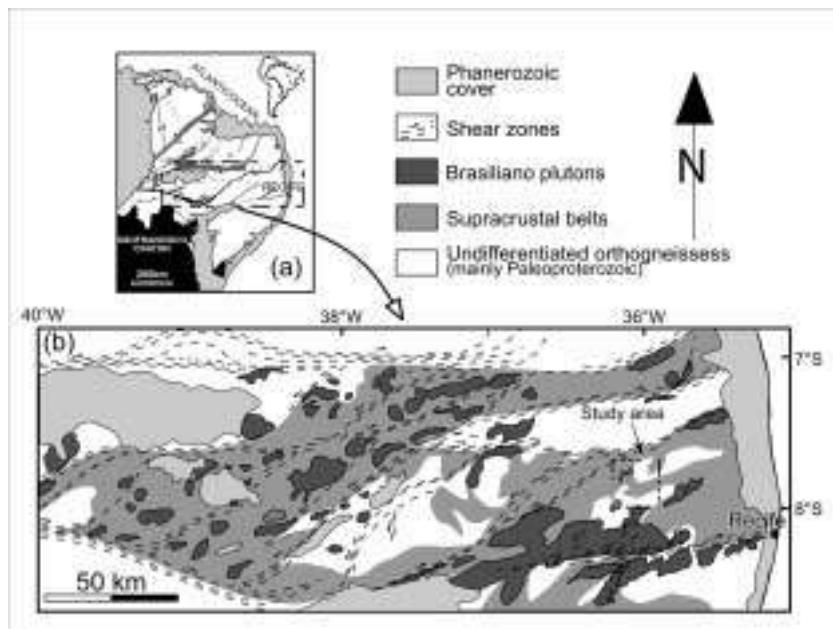


Figura 1. Mapa geológico do Domínio Central da Província Borborema mostrando a área de estudo.

MÉTODOS

As análises minerais quantitativas foram obtidas em microssonda Jeol, SUPERPROBE JXA-8600, pertencente ao laboratório de microssonda da USP, usando-se os procedimentos padrões e rotinas ali adotadas. As análises seguiram o seguinte roteiro: nas micas, foram feitas análises preferencialmente nos núcleos, embora ocasionalmente núcleo e borda de um mesmo grão tenham sido analisados; nos plagioclásios, núcleos, bordas e pontos intermediários foram os locais escolhidos; para as granadas, pontos eqüidistantes de análise serviram para a construção de perfis borda-núcleo, num lado apenas dos cristais.

RESULTADOS

Micas: As micas foram normalizadas para 22 oxigênios. No diagrama X_{Mg} vs $[\text{VI}]_{\text{Al}}$, não reportado aqui, observa-se que as micas pretas caem todas no campo das biotitas, com X_{Mg} de 0,3-0,5 pfu dominante. Os poucos cristais com análises nos núcleos e nas bordas têm composição homogênea. Grãos da mesma amostra exibem pouca variação em relação a cátions como $[\text{VI}]_{\text{Al}}$ e Ti. Isso sugere, ao lado das poucas texturas de reação presentes, que equilíbrio foi atingido.

A variação composicional (Figs. 2A e B) é explicada pelos vetores-troca Ti-vacância($[\text{VI}]_{\text{Ti}}^{[\text{VI}]} \square^{[\text{VI}]} (\text{Mg}, \text{Fe})_{2-}$) e $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Ti}^{[\text{VI}]}_{\text{Al}} \text{Al}_{2-}$. Micas brancas foram encontradas em



amostras com petrografias semelhantes em dois afloramentos. Os teores de Si (6,02-6,3 pfu) sugerem que se tratam de muscovitas. Correlações positivas entre Si vs (Fe+Mg) (Fig. 3) e negativa entre $^{[VI]}Al$ vs (Fe+Mg), este

não anexado, atestam que as variações podem ser explicadas pelos vetores-troca tschermak ($(Mg,Fe)Si^{[VI]}Al_1^{[VI]}Al_1$) e Ti-espinélio ($Ti(Mg,Fe)^{[VI]}Al_2$) (Garcia-Casco & Torres-Roldan, 1996).

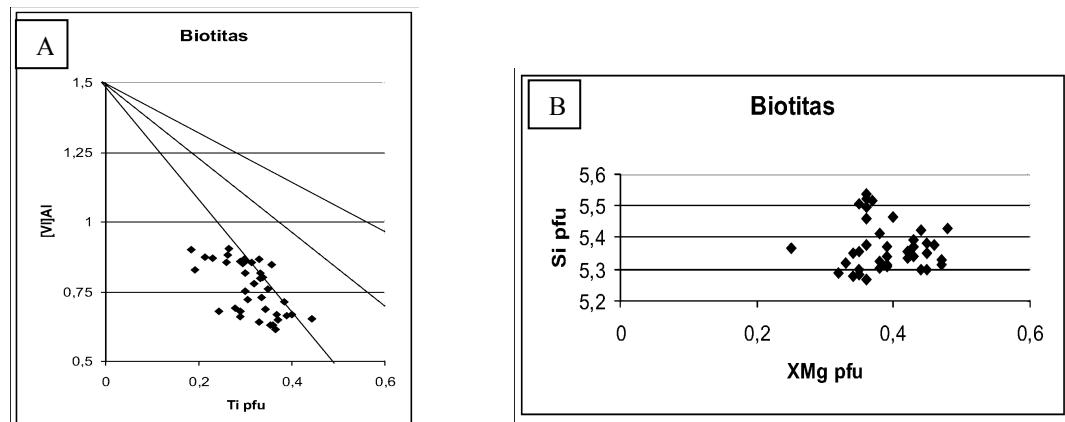


Figura 2. Plotes de Ti vs $^{[VI]}Al$ (A) e de X_{Mg} vs Si (B) para biotitas de seis amostras. Observa-se na Fig. 2A o alinhamento dos pontos segundo o vetor-troca Ti-vacância.

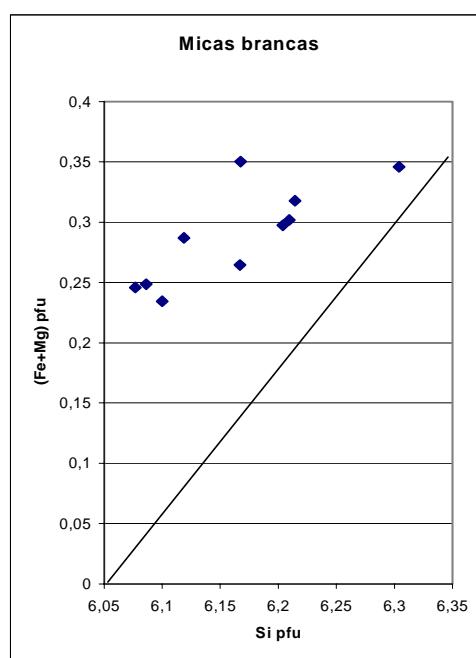


Figura 3. Plotes de Si vs $(Fe+Mg)$ para micas brancas de duas amostras.
Os pontos alinhjam-se segundo o vetor-troca tschermak.

Plagioclásios: Os dados mostram uma tendência para bordas mais ricas em anortita do que os núcleos. O significado disso ainda não é bem entendido.

Granadas: Perfis achatados sugerindo homogeneização a temperaturas $>650^{\circ}C$ são encontrados nos porfiroblastos maiores. No entanto, pequeno aumento de X_{piropo} (e decréscimo de $X_{espessartita}$) na direção das bordas pode estar presente. Nesses cristais a fração molar do Fe (X_{Fe}) não mostra tendência para aumento na direção das

bordas. Pequenos porfiroblastos de um evento metamórfico mais jovem, entretanto, registram o enriquecimento do X_{Fe} na direção das bordas. Esse é um fenômeno relativamente comum em rochas metamórficas, que uma vez homogeneizadas em temperaturas elevadas tendem, por abaixamento da temperatura, a mostrar zoneamento químico por difusão. Sua ausência nos porfiroblastos maiores parece estar ligada ao tamanho dos cristais.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES



A tendência apresentada pelas biotitas no diagrama X_{Mg} vs Si (aumento simultâneo de Si e X_{Mg}) (Fig. 3) é consistente com a variação contínua das condições P-T durante o metamorfismo (Willner et al., 1997). Uma tendência contrária deveria ser esperada no diagrama X_{Mg} vs $^{[VI]}Al$, o que não foi verificado. Valores elevados do Ti como os aqui encontrados ($> 0,2$ pfu) são típicos em rochas metapelíticas de alto grau.

A figura 4, $T^{\circ}C$ vs Ti mostra espalhamento, e exceto por dois pontos, atesta temperaturas da fácie anfíbolito. Os dois pontos de menor temperatura são atribuídos a um evento posterior.

Determinações termobarométricas preliminares pelo método multi-reação do pico de T apontam para condições P-T da fácie anfíbolito media-alta. Isso aventa uma concordância geral entre os dois métodos. Trocas Fe-Mg entre granadas e biotitas parecem não ter sido importantes com o abaixamento da temperatura.

Este fato só seria possível com velocidades de soerguimento muito rápidas, tais como as causadas por processos tectônicos. Conclui-se que a manutenção do equilíbrio de alta temperatura teria sido causada pela mesma tectônica responsável pela foliação de baixo ângulo.

REFERÊNCIAS

- Garcia-Casco, A. & Torres-Roldan, R.L. 1996. Disequilibrium Induced by Fast Decompression in St-Bt-Grt-Ky-Sil-And Metapelites from the Betic Belt (Southern Spain). *Jour. Petrol.*, (37): 1207-1239.
- Neves, S.P.; Silva, J.M.R ; Mariano, G. 2005. Oblique Lineations in Orthogneisses and Supracrustal Rocks: Vertical Partitioning of Strain in a Hot Crust (Eastern Borborema Province). *Jour. Struct. Geol.*, 1-15, no prelo.
- Willner, A.P; Rotzler, K.; Maresch, W. V. 1997. Pressure-Temperature and Fluid Evolution of Quartz-Feldspathic Metamorphic Rocks with a Relic High-Pressure, Granulite-Facies History from the Central Erzgebirge (Saxony, Germany). *Journal of Petrology*, (38): 307-336.

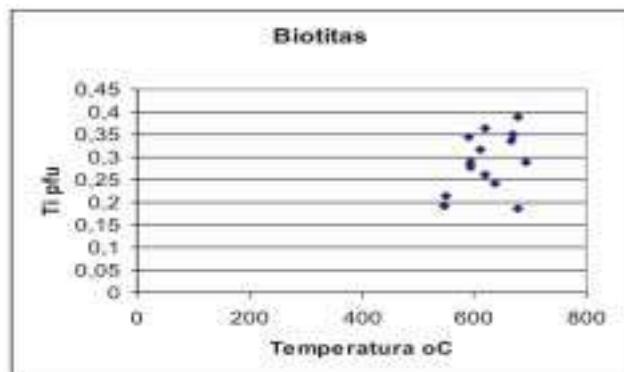


Figura 4. $T^{\circ}C$ (calculada com o termômetro de Bhattacharya et al., 1992) vs Ti. Os dois pontos de temperaturas mais baixas são de um evento posterior.



LEVANTAMENTOS GEOQUÍMICOS DE BAIXA DENSIDADE E A DELIMITAÇÃO DE PROVÍNCIAS GEOQUÍMICAS E ANOMALIAS REGIONAIS NO ESTADO DO PARANÁ.

Otavio Augusto Boni Licht

Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR
Rua Máximo João Kopp, 274, Bloco 3 / M
82.630-900, Curitiba, Paraná, Brasil
otavio@pr.gov.br

Palavras-chave: cartografia geoquímica, geoquímica regional, levantamentos geoquímicos, geoquímica de baixa densidade

INTRODUÇÃO

O reconhecimento de estruturas lineares e a delimitação de polígonos que caracterizam domínios homogêneos, é um procedimento familiar a todos os geocientistas. Entretanto, no que concerne à cartografia geoquímica, “à maioria dos países, faltam dados que sejam comparáveis, existindo no máximo, pequenas manchas de cobertura para alguns elementos, limitadas a áreas tão pequenas que impedem que as continuidades sejam traçadas.” (Darnley, 1995). Essa observação feita para uma escala global, reflete também a situação da maior parte do território brasileiro onde o quadro geral é composto por projetos isolados, sem continuidade geográfica, com aplicação de técnicas analíticas diversas com determinação de grupos heterogêneos de elementos e compostos químicos.

A primeira abordagem do conhecimento da distribuição geográfica e das concentrações de elementos e compostos químicos num território passa, obrigatoriamente, por uma etapa de reconhecimento que será seguida por fases sucessivas de detalhe crescente da amostragem até a identificação precisa do alvo. Essa é a seqüência natural dos trabalhos de exploração geoquímica, baseados em aproximações sucessivas, com o descarte de áreas não prioritárias e preservação daquelas de interesse, consideradas como alvos.

Levantamentos geoquímicos de baixa densidade amostral sofrem críticas por não terem a capacidade de discriminação exigida para localizar alvos exploratórios ou depósitos minerais com precisão. Isso é verdade, pois apenas em casos raros, levantamentos geoquímicos de baixa densidade cobrindo grandes territórios terão essa capacidade. É necessário considerar, entretanto, que esse não é o objetivo desse tipo de levantamento e sim a constituição de uma sólida base de dados multi-elementares que possibilitem identificar e delimitar grandes compartimentos geoquímicos, caracterizando as associações elementares – assinaturas geoquímicas, reduzindo a insegurança e a margem de erro no reconhecimento geológico e exploratório de grandes regiões. Como foi enfatizado por Darnley *et al.* (1995) *apud* Reinmann *et al.* (2004), “geoquímicos de exploração devem se interessar por estudos regionais de

grande escala, por diversas razões. Eles criam o conhecimento básico sobre as variações da paisagem geoquímica para uma grande quantidade de elementos sobre enormes territórios. Levantamentos geoquímicos de baixa densidade podem fornecer boas informações sobre a distribuição de províncias geoquímicas e serem usados para delinear regiões de interesse exploratório para serem detalhadas posteriormente. Finalmente, empresas de exploração devem se interessar em ter os níveis de variação das concentrações naturais do elementos antes que começem a prospectar uma certa região.”

É evidente que maiores densidades amostrais, com menores bacias de captação em levantamentos geoquímicos por sedimentos ativos de drenagem ou menores distâncias entre amostras de solo, produzem mapas geoquímicos mais detalhados com acentuação dos gradientes geoquímicos e maior variabilidade dos teores, o que realça a estruturação geoquímica e capta o sinal geoquímico de alta freqüência e pequena amplitude, produzido por fontes pontuais como ocorrências e pequenos depósitos minerais. O contrário ocorre com dados obtidos em amostras de grandes bacias ou com grandes espaçamentos: contornos generalizados e suavizados, contrastes e variabilidade atenuados, com a detecção de sinal geoquímico de baixa freqüência e grande amplitude, gerado por feições geológicas, províncias metalogênicas e geoquímicas de caráter regional.

Shen e Yan (1995) compararam os resultados obtidos em amostras de sedimentos ativos de drenagem do mapeamento geoquímico da China (RGNR), coletadas em uma densidade de 1 a 2 km² com os obtidos em amostras de sedimentos de planícies de inundação (*overbank sediments*) representando bacias de 48 a 1.300 km² (WSGS). Concluíram que os resultados representando bacias de 100 a 800 km² são capazes de identificar as feições geoquímicas similares às obtidas com o projeto RGNR e assim, amostras de sedimentos das planícies de inundação representativas dessas grandes bacias são confiáveis e representativas, demandando menos tempo e trabalho e acima de tudo, reduzindo erros



de amostragem (*sampling bias*). Conclusões semelhantes foram apresentadas por Edén e Bjorklund (1995a; 1995b) examinando os resultados de levantamentos geoquímicos regionais de densidade amostral ultra-baixa na Finlândia.

Nesse momento, é necessário enfatizar, que a execução de um levantamento geoquímico de densidades baixa ou ultra-baixa, exige a utilização de procedimentos analíticos multi-elementares de elevada sensibilidade, operando com baixíssimos limites analíticos de detecção com resultados expressos em partes por bilhão (ppb) ou mesmo partes por trilhão (ppt). Em decorrência da adoção de malhas largas, cada amostra passa a representar grandes áreas ou bacias, com os altos teores dos elementos menores, traço e ultra-traço provenientes de fontes pontuais como depósitos minerais sofrendo a natural diluição por materiais estéreis. Dessa forma, se nos boletins analíticos forem reportados teores menores que o limite de detecção para uma grande parte das amostras e dos elementos analisados todo o esforço e recursos despendidos serão desperdiçados.

Fersman (1933, *apud* Beus e Grigorian, 1977) introduziu o conceito de províncias geoquímicas para descrever regiões homogêneas, caracterizadas por associações de certos elementos químicos. Beus (1968, *apud* Beus e Grigorian, 1977) expandiu esse conceito para “*unidades crustais de grande escala caracterizados por feições comuns na evolução geológica e geoquímica, expressos na composição química dos constituintes dos complexos geológicos, assim como nas concentrações endógenas e exógenas de elementos químicos metálicos e não metálicos*”. Xie (1990), Xie e Yin (1993) e Xie (1996) consolidaram os conceitos de padrões de distribuição e de organização geoquímica em escalas locais, regionais e globais. Propuseram uma categorização das feições geoquímicas, segundo as dimensões e a faixa de variação dos teores dos elementos menores e traço, usando para isso, os resultados obtidos por diversos levantamentos geoquímicos levados a efeito na China. Segundo os conceitos estabelecidos por esses autores, as plumas e os halos de dispersão alcançando poucos quilômetros quadrados, e originados pelos mais variados tipos de alvos exploratórios, são considerados como *anomalias locais*. São detectados por meio de amostragem densa em áreas limitadas, sendo os teores expressos em centenas de ppm ou em por cento. As *anomalias regionais* abrangem dezenas ou centenas de quilômetros quadrados, sendo detectadas por campanhas exploratórias com amostras bastante espaçadas realizadas em regiões com milhares de quilômetros quadrados. Os teores situam-se próximos de um ppm. *Províncias geoquímicas* com milhares ou dezenas de milhares de quilômetros quadrados podem ser identificadas em campanhas de amostragem muito baixa, realizadas em regiões com milhares ou dezenas de milhares de quilômetros quadrados. Os teores estarão na faixa de décimos de ppm. Milhões de quilômetros quadrados deverão ser explorados com planos de amostragem ultra-baixa para que *mega-províncias geoquímicas* com centenas ou milhares de quilômetros quadrados sejam delimitadas e caracterizadas. Nesse caso, os teores serão

expressos em décimos de ppb. No caso extremo, se planos de amostragem ultra-baixa forem adotados na exploração geoquímica em escala continental, poderão ser identificados *padrões geoquímicos globais*, refletindo feições geotectônicas e metalogênicas globais. Nesse caso os teores serão expressos na faixa de ppt.

OS LEVANTAMENTOS GEOQUÍMICOS DO ESTADO DO PARANÁ

O Estado do Paraná possui uma área de 199.575 km² e está localizado na região sul do Brasil. As coordenadas limite são 48° 05' 37" W a 54° 37' 08" W e 22° 30' 58" S a 26° 43' 00" S.

A partir de 1994, com o início do Levantamento Geoquímico Regional de Baixa Densidade, o território paranaense passou a ser sistematicamente coberto por levantamentos baseados na coleta de amostras de água e de sedimentos de bacias hidrográficas e de solo em malha larga – ou de densidade ultra baixa - com a determinação da maior quantidade possível de parâmetros analíticos com os mais baixos limites de detecção alcançados pelas técnicas adotadas (Licht *et al.* 1997; Licht 2001a; 2001b; Licht e Plawiak, 2005).

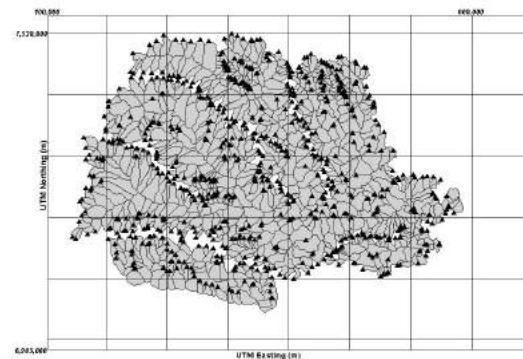


Figura 1 – Localização das amostras de água e de sedimento ativo de drenagem e das respectivas sub-células GGRN

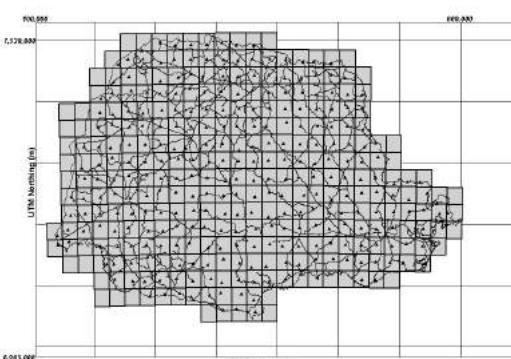


Figura 2 – Localização das amostras de solo – horizonte B e das respectivas sub-células GGRN

A base de dados geoquímicos do Paraná engloba assim, os resultados obtidos por cinco projetos que descrevem com grande fidelidade e reprodutibilidade as



características geoquímicas de superfície desse território (Quadro 01).

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos possibilitaram identificar novas áreas, novas potencialidades e vocações, o aprofundamento do conhecimento geológico e das características geoquímicas do ambiente secundário. Além disso, aplicações diversificadas para os produtos desse levantamento têm sido demonstradas para muitas áreas do conhecimento e pesquisa como a cartografia geológica, ecotoxicologia, geomedicina, saneamento, identificação de impactos e passivos ambientais e o estabelecimento de níveis de referência (Licht *et al.*, 1996; Licht, 2001a). Os mapas de distribuição das variáveis determinadas nos diversos levantamentos mostram que, a despeito da densidade amostral rarefeita, os padrões geoquímicos regionais são constantes e estáveis. Essas aplicações estão claramente estampadas nos propósitos dos projetos IGCP 259 e IGCP 360 – *International Geochemical Mapping* e *Global Geochemical Baselines* respectivamente (Darnley *et al.*, 1995), cujos protocolos serviram de referência para os projetos de cartografia geoquímica multielementar de baixa densidade do Estado do Paraná.

Uma grande província geoquímica associada à Formação Serra Geral e composta por anomalias geoquímicas positivas de Cu, Ni, Co, Cr, V, Co, Pt e Pd, deu origem à diversos trabalhos exploratórios nessa seqüência magmática, potencializada com a aplicação de modelos metalogenéticos exploratórios como o de Noril'sk – Talnakh, na Plataforma Siberiana.

Uma província geoquímica de grande complexidade, associada ao Escudo Paranaense, expressa com nitidez a ocorrência de rochas graníticas e alcalinas com teores elevados de ETR e de K e U, determinados quimicamente ou por gama-espectrometria em amostras de solo em laboratório.

As rochas sedimentares cretáceas dos Grupos Bauru e Caiuá, produzem uma anomalia positiva regional característica de K^+ e Ba^{2+} na água e de SiO_2 no sedimento de fundo e no solo – Horizonte B.

Uma grande anomalia positiva de Au no horizonte B do solo, ficou definida no centro da Bacia do Paraná, associada às rochas ígneas da Formação Serra Geral. A expressão dessa anomalia regional com cerca de 6.000 km^2 supera o sinal geoquímico obtido no Escudo Paranaense, onde são conhecidas diversas ocorrências do metal, além de uma mina em operação.

REFERÊNCIAS

- Beus, A.A., Grigorian, S.V. 1977. **Geochemical exploration methods for mineral deposits.** Applied Publ. Ltd. Wilmette.
- Darnley, A.G. 1995. International geochemical mapping: a review. **J. Geochem. Explor.** 55:5-10.
- 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.** Paris : UNESCO, 1995. Final Report of IGCP Project 259.
- Edén, P., Björklund, A. 1995 a. Geochemistry of till in Fennoscandia from ultra-low density sampling. **J. Geochem. Explor.** 52: 285-302.
- Edén, P., Björklund, A. 1995 b. Ultra-low density sampling of overbank sediments in Fennoscandia. **J. Geochem. Explor.** 51: 265-289.
- Licht, O.A.B. 2001a. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas**

Anomalias regionais positivas de Hg nos sedimentos fluviais no centro do estado, estão provavelmente relacionadas com lineamentos tectônicos profundos que servem como via de migração do metal, desde a seqüência sedimentar paleozóica até a superfície. Outra, no vale do rio Ribeira, salienta o efeito dos processos naturais de mineralização, somados à atividade antrópica de lavra e beneficiamento dos minérios Pb-Zn-Ba.

Finalmente, as rochas sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná, ficam caracterizadas com anomalias hidrogeoquímicas de SO_4^{2-} (originado pelos depósitos e ocorrências de carvão), Ba^{2+} e Ca^{2+} coincidindo com as exposições de rochas clasto-químicas dos Grupos Guatá e Passa Dois.

CONCLUSÕES

As estruturas geoquímicas (províncias e anomalias geoquímicas regionais) são mantidas, independentemente da densidade amostral adotada. Os teores, no entanto, serão atenuados quando as amostras representarem bacias hidrográficas de maior porte, pela diluição por material estéril. Isso exige a adoção de técnicas analíticas acuradas e baixíssimos limites de detecção.

A cobertura de grandes territórios para efeito de reconhecimento geoquímico pode ser executada com segurança com amostras que representam bacias de grandes dimensões. As estruturas representadas serão as mega-províncias, províncias e anomalias geoquímicas regionais. Mapas geoquímicos regionais e/ou nacionais elaborados com tal metodologia têm toda condição de servir como referenciais seguros para planejamento e execução de levantamentos de maior detalhe com a coleta de amostras representando bacias de menor porte ou amostras de solo coletadas a menores distâncias. Estruturas geoquímicas desconhecidas e a presença de elementos ou associações de elementos somente poderão ser identificadas com a execução de trabalhos desse tipo.

Os resultados obtidos por levantamentos geoquímicos, apoiados em baixas densidades amostrais, são confiáveis e capazes de delimitar províncias e anomalias geoquímicas regionais e podem ser aplicados com segurança na cartografia geoquímica de grandes regiões brasileiras, com economia de recursos nas fases de coleta e análise.

Dessa maneira, para que sejam abertas novas possibilidades de prospecção mineral em países com grande extensão territorial e conhecimento geológico incipiente, é imprescindível que levantamentos geoquímicos com essas características sejam realizados.



- da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil.** Curitiba : UFPR (Tese de Doutorado).
- Licht, O.A.B. 2001b. **Atlas geoquímico do Estado do Paraná.** MINEROPAR. Curitiba.
- Licht, O.A.B. Piekarz, G.F.; da Silva, J.C.C.; Lopes Jr, J. I. 1997. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no Estado do Paraná (hidrogeoquímica – resultados preliminares). **A terra em revista**, Belo Horizonte, (3) 3 : 34-46..
- Licht, O.A.B., Tarvainen, T. 1996. Multipurpose geochemical maps produced by integration of geochemical exploration data sets in The Paraná Shield, Brazil. **J. Geochem. Explor.** 56: 167-182.
- Licht, O.A.B., Plawiak, R.A.B. 2005. **Geoquímica de Solos do Estado do Paraná – Horizonte B.**.. MINEROPAR : Curitiba. 2 vol. e CD-ROM.
- Reinmann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V., Matinian, N.N., Pasieczna, A. 2004. **Baltic Soil Survey. Section B4.16.: Hydrogeochemistry.** Disponível na Internet <http://www.bgr.de/b416/bss.htm>. Último acesso em 01/10/2004.
- Shen, X., Yan, M. 1995. Representativity of wide-spaced lower-layer overbank sediment geochemical sampling. **J. Geochem. Explor.** 55: 231-248.
- Xie Xuejing. 1990. Some problems, strategical and tactical, in international geochemical mapping. **J. Geochem. Explor.** 39: 15-33.
- Xie Xuejing. 1996. **Course on geochemical mapping.** Langfang : Institute of Geophysical and Geochemical Exploration – IGGE. Notas de aula.
- Xie Xuejing, Yin Binchuan, B. 1993. Geochemical patterns from local to global. **J. Geochem. Explor.** 47:109-129.

Quadro 1 – Resumo das características dos Levantamentos Geoquímicos de baixa e ultra-baixa densidades do Estado do Paraná.

Levantamento	Meio amostral	Número de amostras	Densidade amostral	Elementos/compostos determinados
Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade	Água de bacias hidrográficas	696 bacias hidrográficas	Bacias de 225 km ² (Figura 1)	Al ³⁺ , Ba ²⁺ , Br ⁻ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , Fe ³⁺ , In ³⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Sr ²⁺ , Zn ²⁺ , pH, condutividade elétrica
Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade	Sedimentos de fundo de bacias hidrográficas	696 bacias hidrográficas	Bacias de 225 km ² (Figura 1)	Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn
Global Geochemical Reference Network (GGRN)	Sedimentos de fundo de bacias hidrográficas	39 amostras compostas a partir de 696 amostras originais	Malha regular de 80 km x 80 km (Figura 1)	Ag, Al ₂ O ₃ , As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C _{org} , CaO, Cd, Ce, Cl, Co, CO ₂ , Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe ₂ O ₃ , Ga, Gd, Ge, Hg, Ho, I, K ₂ O, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na ₂ O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO ₂ , Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn
Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade	Solo horizonte B	307 amostras em canal	Centro das cartas 1:100.000 (Figura 2)	pH, H ⁺ +Al ³⁺ , Al _{trocável} , Ca _{assimilável} , Mg _{assimilável} , P _{assimilável} , K _{assimilável} , Cu _{extraível} , Zn _{extraível} , Fe _{extraível} , Mn _{extraível} , S _{extraível} , B _{extraível} , C, Al%, V% (Saturação de bases), T (Soma das cargas positivas trocáveis), S (Soma das bases trocáveis); eU, eTh, K, contagem total e susceptibilidade magnética; espectro-radiometria; mineralogia da fração argila
Global Geochemical Reference Network (GGRN)	Solo horizonte B	43 amostras compostas a partir de 696 amostras originais	Malha regular de 80 km x 80 km (Figura 2)	Ag, Al ₂ O ₃ , As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, CaO, Cd, Ce, Cl, Co, C _{orgânico} , C _{total} , Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe ₂ O ₃ , Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K ₂ O, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na ₂ O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO ₂ , Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr



INTEGRAÇÃO DOS DADOS GEOLÓGICOS, GEOQUÍMICOS E GEOFÍSICOS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

MACHADO, G.J.¹ ANDRADE, F.B.F² e CUNHA, F.G.³

1. CPRM-Serviço Geológico do Brasil DIGEOQ – Av. Pasteur 404 – gmachado@rj.cprm.gov.br
2. CPRM-Serviço Geológico do Brasil.DIGEOF - Av. Pasteur 404 – jb@rj.cprm.gov.br
3. CPRM-Serviço Geológico do Brasil.DIGEOQ - Av. Pasteur 404 – fcunha@rj.cprm.gov.br
- 4.

Palavras-chave: geologia, geoquímica, geofísica, integração de dados,

ABSTRACTS

For many years the regional techniques of mineral exploration were applied to identify broad areas with prospective mineral potential.(Cooke, J.A & Davidson, M.J). Recently such techniques have provided a basic framework to the better understanding the environment. Variations in geology, mineral occurrences, geophysics and geochemistry data can supply critical information,

which serves to indicate potential mineral occurrence and contaminated areas. The research presents the regional integrated studies in the Rio de Janeiro state, Brazil, using GIS and mapping processing tools to yield information to apply together with mineral exploration and health information.

INTRODUÇÃO

O Projeto Rio de Janeiro desenvolvido pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM entre 1998-1999 apresentou uma avaliação regional da geologia, geoquímica, geomorfologia e aspectos ambientais. Particularmente a geoquímica (Cunha, F.G.2001) teve como objetivo determinar a dispersão e abundância dos elementos traços e ânions, analisados por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma e cromatografia de íons em amostras de sedimentos de corrente e

água superficiais. Neste trabalho integrou-se os dados geológicos, de ocorrências minerais, dados de levantamento aerogeofísico, com análise química de óxidos e enxofre em sedimentos de corrente daquele projeto. O trabalho tem como objetivo estudar a potencialidade da integração desses dados como subsídio para a pesquisa mineral, bem como para o meio ambiente no Estado do Rio de Janeiro.

GEOLOGIA E OCORRÊNCIAS MINERAIS

O Estado do Rio de Janeiro está situado na porção sudoeste do país, na Província da Mantiqueira, estruturalmente afetada pelo Ciclo Orogênico Brasiliano. A Província da Mantiqueira estende-se desde o Uruguai até o sul do estado da Bahia seguindo pela costa brasileira. É composta de rochas desde o período Arqueano (granitos, rochas alcalinas e calcissilicatadas) até o Período Cenozóico/Quaternário (areias e argilas). A

completa descrição da geologia das rochas do Estado do Rio de Janeiro está em Silva, L.C. et alii 2001. A principal atividade de exploração de exploração são areias, argilas e rochas ornamentais. No passado tem-se referência de exploração de Au por atividades de garimpeiros. As ocorrências minerais estão descritas em Ribeiro, M.C., 2004.

METODOLOGIA

As 175 amostras de sedimentos de corrente (Figura 1) foram analisadas por fluorescência de raios-x (SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO), Absorção Atômica (FeO) e LECO (H₂O-). Adicionalmente 153 amostras foram analisados por forno de Indução Quimítron (enxofre). Todas as amostras foram analisadas pelo Laboratório de Análises Minerais Do Serviço

Geológico do Brasil – LAMIN/CPRM. Os dados de espectrometria de raios gama para os dados aerogeofísicos (U, Th e K) foram obtidos do Projeto Aerogeofísico São Paulo Rio de Janeiro pertencente a base de dados geofísicos do Serviço Geológico do Brasil – CPRM. A integração de métodos geológicos no Sistema de Informação Geográfica (ARCINFO 8.0) com o programas de



processamento e mapeamento de dados geológicos (GEOSOFT 6.0) fornece uma suporte

à compreensão do ambiente geológico e para tomada de decisões.

RESULTADOS

A geologia integrada com a ocorrência de substâncias minerais presentes no estado fortalecem a identificação de novas áreas potencialmente favoráveis. O mapa geológico associado com as ocorrências de rochas ornamentais, quartzo, feldspato, berilo, turmalina, identifica *trends* associados a pegmatitos e granitos. Dentre os minerais relacionados aos sedimentos inconsolidados verificamos que a turfa se distribui no litoral no litoral principalmente entre a Região dos Grandes Lagos, Campos e Macaé. As pedras de revestimento e brita tem ocorrência em praticamente todo o estado. A

associação dos mapas de distribuição dos óxidos analisados em sedimentos de corrente, como SiO₂, K₂O, exibem uma boa correspondência com as ocorrências de berilo, quartzo e scheelita. A distribuição do enxofre em sedimentos de corrente está relacionado principalmente a áreas urbanas sugerindo contaminação antrópica, notadamente no entorno da Baía da Guanabara. A distribuição dos dados aerogeofísicos permite uma visão panorâmica dos elementos radioativos (U, Th e K) para identificação de litologias, bem como possíveis intercorrências ambientais

BIBLIOGRAFIA

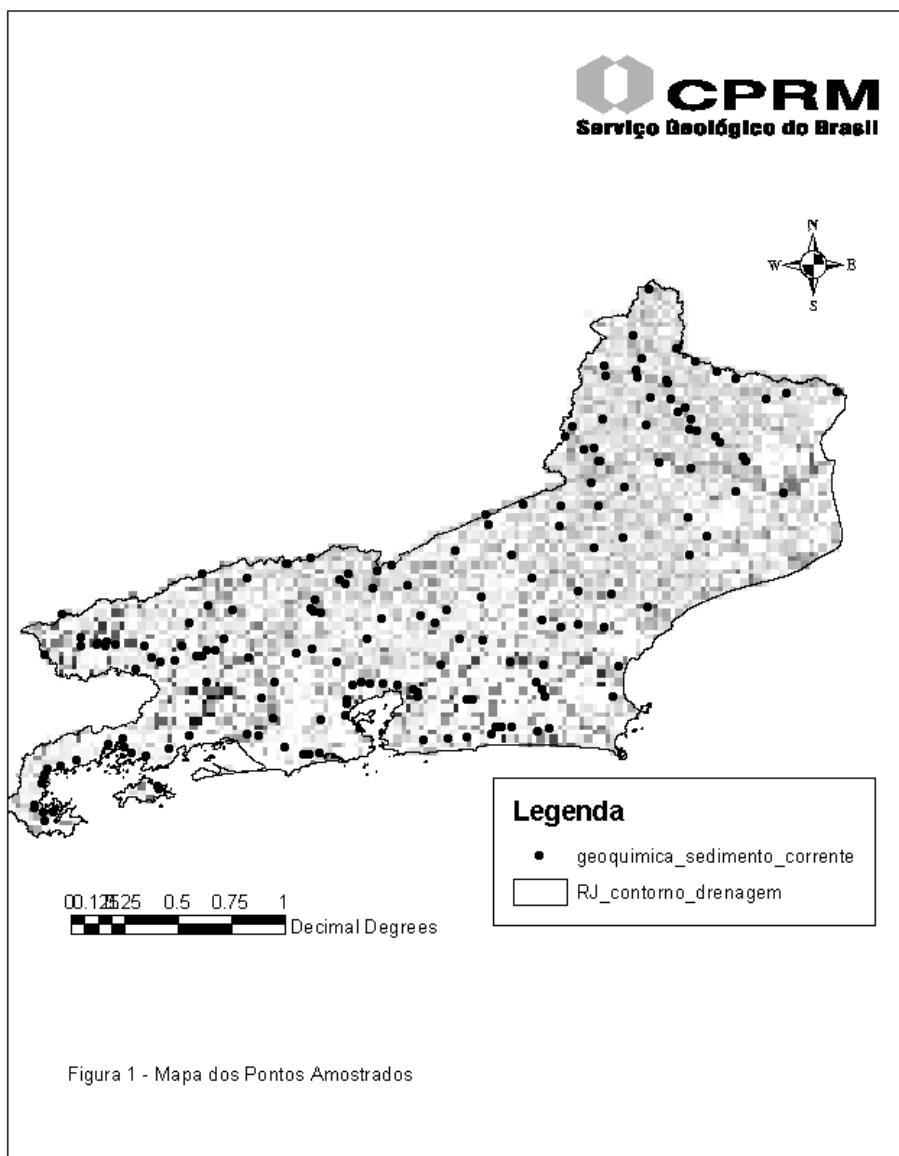
COOPE, J. A., DAVIDSON, M. J. Some aspects of integrated exploration. In: HOOD, Peter J. , ed. **Geophysics and geochemistry in the search for metallic ores**. Ottawa: Geological Survey of Canadá, 1979. p.575-592. (Economic Geology Report, 31)

CUNHA, F.G. **Levantamento geoquímico do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília: Ciclo Orogênico neoproterozóico/cambriano (Brasiliano) na América do Sul.

CPRM-Serviço Geológico do Brasil, 2001. 36 p.

RIBEIRO, M.C. **Os recursos minerais e a economia do Estado do Rio de Janeiro**. [S.I.: s.n.], 2004. 32 p.

SILVA, L. C. da., CUNHA, H. C. da S. **Geologia do Estado do Rio de Janeiro**: texto explicativo. Brasília: CPRM-Serviço Geológico do Brasil, 2001. 75 p.



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





DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA BIODISPONIBILIDADE DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLOS

Ramos⁽¹⁾ D. G. B., Mendonça Filho⁽²⁾ J. G. & Polivanov⁽³⁾ H.

^(1, 2, 3)Universidade Federal do Rio de Janeiro

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza - IGEO/DEGEO, Av. Brigadeiro Trompowski, s/n
Bloco G, Cidade Universitária – Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ, CEP: 21949-900
e-mails: ⁽¹⁾denize@geologia.ufrj.br, ⁽²⁾graciano@geologia.ufrj.br, ⁽³⁾helena@acd.ufrj.br

Palavras-chave: BTEX's, Ecossistema Manguezal, Análise Organocomposicional, Análise Pedológica

INTRODUÇÃO

As contaminações por hidrocarbonetos derivados de petróleo têm sido alvo de inúmeras pesquisas e constituem um desafio para diversos profissionais, devido à complexidade de fenômenos geoquímicos e bioquímicos que são catalisadores a partir de sua inserção no subsolo.

A presença de contaminantes no solo se deve, principalmente a presença de uma “fonte contaminante” e à ação da água percolante, que é o mais importante agente transportador de substâncias pelo subsolo. Sendo assim é de suma importância um detalhado conhecimento das condições do meio, da contaminação e do fluxo; além das propriedades do poluente e do solo, pois são fatores que têm grande influência no transporte.

A presente pesquisa foi realizada no Ecopolo de Campos Elíseos, município de Duque de Caxias (RJ), no ecossistema manguezal, que apresenta um solo hidromórfico salino, com comportamento físico plástico, pedologicamente classificado como Gleissolo com forte influência do lençol freático, em um ambiente caracterizado como redutor devido à saturação por água. O ecossistema manguezal representa um dos mais produtivos ecossistemas do planeta, sendo considerado berçário natural para espécies continentais e marinhas, além disso, age como purificador de águas não tratadas, retendo grande quantidade de nutrientes e metais pesados, funcionando como filtro natural.

Esta pesquisa teve como objetivo caracterizar o comportamento de contaminantes orgânicos (BTEX's) em um aterro construído, operado e desativado no Complexo Manguezal, utilizando para tanto, as propriedades do solo da área de estudo, localizada no entorno da planta industrial da Petroflex Ind. & Com. S.A., dando enfoque os aspectos pedológicos, mineralógicos, químicos, físicos e organocomposicionais dos materiais estudados. Para tanto, foram comparadas análises químicas realizadas no ano de 1992, para estes componentes; com análises de junho de 2003, utilizando as normatizações da “Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas no Estado de São Paulo” (normas CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP) (Casarini *et al.*, 2001).

METODOLOGIA

ENSAIOS PRELIMINARES

Após investigação da área de estudo, definiu-se a realização de 5 sondagens com retirada de amostras

indeformadas utilizando o Amostrador *Shelby*. O procedimento de amostragem consistiu na retirada de amostras de solo a cada 1m, até a profundidade de 3m (amostras denominadas amostras de superfície). As amostras denominadas *shelby* (amostras de subsuperfície) foram retiradas em profundidades superiores a 6m. Desta forma, cada sondagem era composta por 4 amostras, totalizando 20 amostras. Para a comparação com as análises realizadas em 1992, retirou-se a camada de aterro da área de cerca de 1,5m, passando a ser considerado o datum 0 a partir deste procedimento. As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos e postas sob refrigeração. Suas análises foram sendo executadas durante o período de coleta, sendo as mesmas enviadas ao laboratório químico no mesmo dia da retirada ou em menos de 24h após a sua retirada.

Análise física - As análises granulométricas foram realizadas pelo método do densímetro (Embrapa, 1997) e tiveram como objetivo caracterizar as diversas faixas de tamanho das partículas do solo;

Análises físico-químicas e químicas - Para as análises de pH e condutividade elétrica (CE), utilizou-se a metodologia adotada pela EPA - U. S. Environmental Protection Agency Método 9045C (EPA, 1995). O complexo sortivo (CTC – capacidade de troca catiônica), que refere-se a capacidade de íons que um solo pode trocar com o ambiente, foi realizado conforme método preconizado pela Embrapa (1997). A CTC pode ser expressa pelos valores T, V e S. O Valor T refere-se a atividade do solo e é calculado pela soma dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ e Al^{+++} . Para valores iguais ou superiores a 27 cmol/kg de argila, com a correção do carbono orgânico, temos uma Atividade Alta (Ta) e a Atividade Baixa (Tb), para valores inferiores ao referido. O Valor S (soma das bases trocáveis) é obtido pela soma dos íons Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ e K^+ ; e a Saturação por Bases (Valor V%), refere-se à proporção de cátions básicos trocáveis em relação à capacidade de troca determinada a pH = 7 (Embrapa, 1997). Para solos com saturação por bases igual ou superior a 50% designa-se alta saturação, enquanto que para valores inferiores a 50% considera-se baixa saturação. Com a porcentagem de saturação por Na^+ (Embrapa, 1997) pode-se distinguir os solos em sódico e solódico, conforme essa relação seja respectivamente maior que 15% ou variando de 6 a 15%. A salinidade foi determinada através de metodologia laboratorial adotada



pela FEEMA – MF-445 (FEEMA, 1983). As determinações dos compostos orgânicos BTEX's foram realizadas através dos Métodos 8260 e 8270, (EPA, 1996; 1998). O carbono orgânico foi determinado por combustão através da geração de CO₂. Processou-se a leitura com Espectrômetro de Absorção Atômica Varin, Modelo 1475. A metodologia utilizada para esta análise laboratorial foi à metodologia da EPA método 5310D (modificada – APHA, 1985);

Análise mineralógica - Foi realizada na fração argila por Difração de Raios X, onde a matéria orgânica foi removida com Peróxido de Hidrogênio a 30%, conforme Jackson (1974). As amostras foram saturadas com Cloreto de Magnésio e glicoladas, e depois foram saturadas com Cloreto de Potássio e aquecidas em forno mufla a 550⁰C, por 4 horas (Jackson, 1974). As lâminas foram preparadas e orientadas segundo a técnica do esfregaço (Theisen & Harvard, 1962), as quais foram levadas ao difratômetro Rigaku-Termoflex com as seguintes condições: contador proporcional, 40KV, 30mA, tubo de cobre, filtro de níquel, velocidade de 1⁰ por minuto;

Análise organopetrográfica - Foram preparadas 20 amostras para palinofácies utilizando os procedimentos palinológicos padrões, não oxidativos, descritos por Mendonça Filho (1999). Para isolamento da matéria orgânica utilizou-se o Sistema de Neutralização de Resíduos Ácidos desenvolvido por Assis (2000). A composição orgânica foi observada através de microscopia óptica, utilizando as técnicas de microscopia em luz branca transmitida e luz azul incidente (fluorescência). A análise petrográfica das lâminas organopalinológicas (concentrado de matéria orgânica) foi realizada em luz azul incidente, utilizando objetivas de 20 e 40x em microscópio Zeiss modelo AXIOSKOP 2 PLUS. Primeiramente foi realizada a identificação dos componentes orgânicos particulados (análise qualitativa) e depois se realizou a contagem de 300-500 partículas (análise quantitativa), através do sistema de classificação baseada em Tyson, 1995; Mendonça Filho, 1999; Carvalho, 2001; Mendonça Filho, *et al.*, 2002.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ANÁLISE FÍSICA

Os resultados das análises granulométricas mostraram que o solo da área é composto basicamente por silte e argila, sendo que o percentual de argila variou de 30,0 a 80,0%; seguido do silte com teores variando de 16,8 a 78,4%. A fração areia apresentou os menores índices, com valores inferiores a 10%. Os maiores teores percentuais de argila foram encontrados nas amostras de profundidade (6 a 7m), estando estes valores compreendidos entre 76 e 80%. Estes teores contribuem para uma elevada correlação com a capacidade de troca catiônica do solo e dos argilominerais presentes.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E QUÍMICAS Complexo sortivo

Quanto maior a capacidade de troca catiônica, maior o número de cátions que o solo pode adsorver. O Valor T (atividade da fração argila) apresentou valores entre 41,7 e 81,3cmol/kg, o que determinou uma atividade alta (Ta) para a argila presente neste solo. Os cátions que mais contribuíram com estes valores foram o cátion Mg⁺⁺, apresentando teores que variaram de 23,2 a 30,3cmol/kg; e o cátion Ca⁺⁺, com teores que variaram de 12,0 a 24,3cmol/kg. Observou-se ainda que as maiores concentrações de cátions ocorreram nas amostras de superfície, o que sugere maior poder de adsorção nesta camada. O Valor S (soma de bases trocáveis) apresentou valores entre 41,7 e 60,9cmol/kg e o Valor V (% da saturação por bases) valores entre 66 e 100%, demonstrando que o solo da área tem uma elevada saturação por bases.

Sais solúveis e pH

Os resultados do pH variaram entre 7,6 a 8,1; mostrando ser a área constituída por um solo alcalino. Observou-se que o cátion Na⁺ foi o que exerceu maior influência, apresentando teores elevados que variaram de 33,0 a 74,6cmol/kg. Os valores de saturação por Na⁺ variaram de 1,0 a 8,0%, imprimindo ao solo um caráter solódico. Estes resultados indicam influência marinha na formação deste solo.

Salinidade, COT e condutividade elétrica

Observou-se que os teores de COT variaram de 0,1 a 15,2% sendo as maiores concentrações encontradas nas amostras de superfície. Ao longo do perfil houve um decréscimo nestes teores. As sondagens F02, F03 e F08 foram as que apresentaram os maiores percentuais de COT, o que já era de se esperar visto que as mesmas encontravam-se mais próximas do manguezal. As sondagens F05 e F07 localizam-se na borda da Baía de Guanabara. Os valores de condutividade elétrica obtidos, encontravam-se entre 13,0 e 27,0dS/m. Nas sondagens F03, F05 e F07 as amostras de subsuperfície foram as que apresentam os valores mais elevados: 27,0; 20,0 e 22,0dS/m, respectivamente. Este fato também já era esperado, visto que estas sondagens sofrem mais influência das oscilações da maré por encontrarem-se próximas a Baía de Guanabara. Os valores de condutividade elétrica imprimem um caráter sálico ao solo, sendo os valores de salinidade também elevados, variando de 30.511 a 75.891mg/kg corroborando com os valores da condutividade elétrica.

Análise dos componentes orgânicos (BTEX's)

Nas análises de BTEX's realizadas no ano de 1992 observou-se que somente na sondagem F02, os orgânicos benzeno e etilbenzeno, apresentavam valores superiores aos propostos pelas normas ambientais: 17,6mg/kg e 78,0mg/kg, respectivamente. O componente tolueno não foi detectado em nenhuma das sondagens. Nas demais sondagens, os valores de concentração variaram em torno de 1,0mg/kg para o orgânico benzeno; e de 1,0 a



8,7mg/kg para o orgânico etilbenzeno. Já os resultados das análises de BTEX's realizadas no ano de 2003, mostram que o composto orgânico benzeno não foi detectada em nenhuma das sondagens; já o componente tolueno, anteriormente não detectado (1992), foi observado em todas as amostras com teores entre 0,002 a 0,110mg/kg; porém estas concentrações encontravam-se abaixo das normas ambientais. No composto etilbenzeno foi possível notar variações de 0,003 a 29,0mg/kg; valores abaixo dos propostos pelas normas ambientais. Suas maiores concentrações; 0,033mg/kg (F02), 0,140mg/kg (F03), 0,068mg/kg (F05), 0,020mg/kg (F07) e 29,0mg/kg (F08); foram encontradas nas amostras de superfície. Somente na amostra de subsuperfície da sondagem F03 (0,004mg/kg) foi detectada concentração deste componente. Para o composto xileno (*o*, *m* e *p*-xilenos) detectaram-se concentrações que variaram de 0,001 a 0,500mg/kg, nas amostras de superfície. Não foi detectada nenhuma concentração deste composto nas amostras de subsuperfície. Estes dados mostraram que as maiores concentrações ocorreram em superfície. Este fato acontece porque os mesmos são classificados como LNAPL's, ou seja, contaminantes de fase líquida não aquosa leve. Isto se deve em função das suas características físicas e químicas, tais como: alta volatilização (pressão de vapor), alta mobilidade (K_{oc}), solubilidade (K_{ow}) e densidade. As reduções dos compostos orgânicos benzeno e etilbenzeno estariam associadas, possivelmente, a um processo de remediação natural. Os compostos tolueno e xilenos podem ter sido, possivelmente adicionados ao solo da área de estudo, por agentes externos (ação antropogênica), através do rompimento de tambores de metal com resíduos químicos que ainda encontravam-se enterrados na área, pois era prática comum utilizada pelas indústrias lançar estes tambores nas florestas de manguezais para descarte de material residual.

ANÁLISE MINERALÓGICA

A composição mineralógica do solo da área apresentou como majoritário o argilomineral 1:1 **caulinita**, com cerca de 61,5%; seguido do argilomineral 2:1 **esmectita**, com cerca de 25,5%, e em menores proporções o argilomineral 2:1 **ilita** com cerca de 13% em média. A caulinita apresentou teores que variaram de 53,7 a 71,3%, sendo estes teores reduzidos ao longo do perfil das sondagens. A esmectita apresentou valores entre 10,1 e 36,3%, diferentemente do comportamento da caulinita, os percentuais de esmectita, no geral, foram se elevando ao longo do perfil das sondagens. A ilita apresentou teores que variaram de 8,3 a 22,1%, sendo os mesmos reduzidos ao longo do perfil das sondagens. Com estes dados, identificou-se que as sondagens apresentavam um maior elevado poder de adsorção, devido o acréscimo do argilomineral esmectita ao longo do perfil.

ANÁLISES ORGANOPALINOLÓGICAS

Análise qualitativa

A identificação dos componentes orgânicos particulados foi realizada utilizando as características de cada componente. Os componentes orgânicos particulados foram classificados em: Grupo Fitoclasto: Fitoclasto Opaco, Fitoclasto Não-Opaco e Cutículas; Grupo Palinomorfo: Esporomorfos (esporos e grãos de pólen) e microplâncton de parede orgânica marinha (dinoflagelados) e de água doce (*Botryococcus*); Grupo Material Amorfo: Matéria Orgânica Amorfa (MOA).

Principal componente da matéria orgânica total, a MOA, nas amostras analisadas ocorreu tanto em forma de grumos como dispersa, com coloração variando do amarelo ao castanho escuro. Em fluorescência a coloração variou de amarelo laranja/castanho escuro. Os esporomorfos (esporos e grãos de pólen) ocorreram preservados com coloração de fluorescência variando do amarelo-esverdeado ao laranja claro. Os dinoflagelados ocorreram com coloração bem clara em luz branca transmitida, sendo possível sua identificação com o auxílio da fluorescência. As colorações de fluorescência variaram do amarelo-esverdeado ao amarelo forte, indicando o elevado grau de preservação desses componentes. As cutículas ocorreram no geral muito degradadas, com coloração de fluorescência variando de amarelo claro esmaecido ao amarelo laranja intenso. Os demais subgrupos dos fitoclastos ocorreram em fragmentos alongados, exibindo contornos angulares a subarredondados; sendo que os fitoclastos não-opacos exibiam coloração de fluorescência castanha. A predominância de MOA e cutícula degradada indica um elevado grau de retrabalhamento microbiológico, porém, as colorações de fluorescência determinadas pela observação em luz azul incidente, indicam um elevado grau de preservação química desses componentes, sugerindo um ambiente de condições óxica-disóxicas de decomposição.

Análise quantitativa

Em todas as sondagens analisadas observou-se o domínio do grupo da MOA no total de componentes da matéria orgânica (59%), com os fitoclastos constituindo o segundo grupo em dominância (36%), e subordinadamente o grupo palinomorfo, com valores percentuais médios inferiores a 5,0%. O grupo fitoclasto apresentou teores que variaram de 5 a 49%, sendo as maiores concentrações identificadas nas amostras de superfície, fato já esperado visto que os componentes deste grupo apresentaram-se sob fragmentos alongados exibindo contornos subarredondados, demonstrando que os mesmos não foram transportados. Este grupo é constituído principalmente por cutículas, totalizando 87% do total de fitoclastos; o que parece diluir todos os outros componentes lenhosos presentes, como fitoclastos opacos e não-opacos, com médias percentuais de 10 e 3%, respectivamente. O grupo palinomorfo (esporomorfos e microplâncton marinho e de água doce) apresentou teores que variaram de 1 a 11%, sendo que as maiores contribuições ocorreram nas amostras de superfície, e



foram dos componentes esporos e grãos de pólen devido à proximidade destas sondagens do manguezal. Nas sondagens F05 e F07, mais próximas da Baía de Guanabara, a contribuição se deu do componente dinoflagelado (microplâncton marinho) e das algas *Botryococcus* (microplâncton de água doce) ao longo do perfil. Apesar dos dinoflagelados não serem quantitativamente relevantes, tanto em relação ao grupo palinomorfo quanto em relação à matéria orgânica total, esses componentes são importantes no que se referem ao grau de marinidade nos sedimentos, apresentando uma proporcionalidade positiva com o grau de influência marinha. O percentual desses componentes (dinoflagelados) se eleva com a profundidade, denotando-se a diminuição da influência do mar (ação de ondas ou marés) na área estudada. O grupo da matéria orgânica amorfa, composto pelo componente orgânico matéria orgânica amorfa (MOA), apresentou teores que variaram de 46 a 90%, estando distribuída de forma uniforme ao longo do perfil.

CONCLUSÕES

O solo da área de estudo foi caracterizado pedologicamente como gleissolos. Este solo apresenta uma composição de nitratos, sulfetos, elevado teor de matéria orgânica, argilas e húmus que contribuem com a degradação destes componentes *in situ*. Os valores de COT concentram-se nos horizontes superficiais. Dentro dos componentes mineralógicos determinados, o argilomineral esmectita é o que apresenta o maior poder sortivo, o qual é aumentado em função do pH alcalino na área. As concentrações dos componentes orgânicos nas amostras de solo coletadas e analisadas em 2003 quando comparadas com as análises realizadas em 1992, mostraram-se reduzidas em quase todas as amostras estudadas; sendo estas reduções mais significativas para os compostos orgânicos benzeno e etilbenzeno. A presença dos compostos orgânicos tolueno e xilenos foi detectada somente nas análises atuais. As concentrações encontradas destes compostos ocorrem em superfície (nos primeiros 3m) e são em geral baixas, dentro dos padrões ambientais da normatização utilizada nesta pesquisa. Sugere-se que, em função das características físicas e químicas desses compostos, que estas adições são recentes, pois estes compostos não são persistentes, possuindo alta volatilização (pressão de vapor), alta mobilidade, solubilidade e densidade baixas; visto que os mesmos são LNAPL's. Estes compostos podem ter sido adicionados ao solo da área de estudo, por agentes externos (ação antropogênica), oriundos do rompimento de tambores de metal com resíduos químicos presentes nestes manguezais. Este rompimento é acelerado em função das características físico-químicas da área, ressaltando-se que o ambiente é salino com presença de enxofre. O solo da área tem elevada capacidade de absorção devido suas características composticionais, que é intensificada em ambientes alcalinos. Estes dados mostram que esta área apresenta características que favorecem aos processos de atenuação natural, desde que os focos de contaminação sejam removidos do meio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA - American Public Health Association. (1985). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, D. C.: APHA/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation. URL: <http://www.apha.org> acesso em 18/03/04
- Assis Jr., F. (2000). *New Organic Matter Isolation Procedure and Equipment*. In: Latin American Congress on Organic Geochemistry, 7th, Foz do Iguaçu, 2000. *Anais ... ALAGO*, V. 1, p. 1-40.
- Carvalho, M. A. (2001). *Paleoenvironmental Reconstruction based on Palynology and Palynofacies Analyses of Upper Aptian-Middle Albian Suveness from Sergipe Basin, northeaster Brazil*. Tese de Doutoramento. Ruprecht-Karl Heidelberg. Alemanha. 160 p.
- Casarini, D. C. P.; Dias, C. L.; Lemos, M. M. G. (2001). *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. São Paulo – CETESB. Série relatórios ambientais. 232 p. URL: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/parametros.htm> acesso em 20/03/2003.
- EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. (1997). *Manual de métodos de análise de solo*. 2^a ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, SNLCS, 212p.
- EPA, U.S. Environmental protection agency's. (1998). *Method 8270d - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Gc/Ms)*. USA, 4^aed. CD-Rom. Jan/1995. URL: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8270d.pdf> acesso em 18/03/04.
- EPA, U.S. Environmental protection agency's. (1996). *Test methods for evaluating solid waste SW-846. Office of solid waste and emergency response*, USA, 3^aed., URL: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm> acesso em 18/03/04
- EPA, U.S. Environmental protection agency's. (1995). *Method 9045c - Soil and Waste pH*. USA. 3^aed. CD-Rom . Jan/1998. URL: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/9045c.pdf> acesso em 18/03/04
- FEEMA – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. (1983). *Manual do meio ambiente: sistema de licenciamento de atividades poluidoras*. Rio de Janeiro – RJ.
- Jackson, M. L. (1974). *Soil chemical analysis: advanced course*. Madison, University of Winconsin, 895 p.
- Mendonça Filho, J. G. (1999). *Aplicação de Estudos de Palinofácies e Fácies Orgânica em Rochas do paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil*. Tese de Doutoramento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2 volumes. 338p.
- Mendonça Filho, J. G., Carvalho, M. A. & Menezes, T. R. (2002). Palinofácies. In: Unisinos ed. *Técnicas e Procedimentos de Trabalho com Fósseis e Formas Modernas Comparativas*. São Leopoldo. p. 20-24.
- Theisen, A. A. & Harward, M. E. (1962). *A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction*. Soil Science of American Proceedings, Madison, 26:90-91.
- Tyson, R. V. (1995). *Sedimentary Organic Matter: Organica Facies and Palynofacies*. Chapman & Hall. Londres. 615 p.



ASPECTOS BIOGEOQUÍMICOS DO INSETICIDA METAMIDOFÓS

Silva^{1,2}, S. R. C. M. da, Conciani³, W. e Silva-Filho¹, E. V. da

1. Universidade Federal Fluminense(UFF), geoemma@vm.uff.br

2. Centro Federal de Educação Tecnológica de Mato Grosso (CEFETMT), simone@cefetmt.br

3. Centro Federal de Educação Tecnológica de Mato Grosso (CEFETMT), conciani@cefetmt.br

Palavras-chave: metamidofós, solo, organofosforado, inseticida, agrotóxico.

1. INTRODUÇÃO

Até a década de 50 o homem possuía pouco acesso a defensivos agrícolas. Segundo Baird (2002), antes do DDT, que foi descoberto por Paulo Müller em 1939, os únicos inseticidas disponíveis eram derivados do arsênico, altamente tóxicos e persistentes. Também existem descrições da utilização de defensivos agrícolas de origem natural, desde antes de Cristo. Com o acesso aos defensivos agrícolas os produtores aumentaram suas colheitas e passaram a fazer uso mais intensivo do solo. Se por um lado isto levou ao aumento da produtividade, levou também ao desaparecimento de algumas espécies nativas. Baird (2002) afirma que este foi o caso do DDT que introduziu alterações genéticas na cadeia alimentar de peixes e aves, sendo encontrado, inclusive nos seres humanos.

Os pesticidas têm sido utilizados de forma indiscriminada nas lavouras. O uso destas substâncias possui um efeito deletério considerável para o ambiente. Da dose aplicada apenas uma pequena parte da substância será realmente utilizada para a melhoria da qualidade da lavoura o restante é percolado pelo solo e alcança as águas superficiais e subterrâneas (Corson, 2002).

Segundo o Decreto Nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, Artigo 1º, Inciso IV - agrotóxicos e afins são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

As culturas de maior expressão no Estado de Mato Grosso são do algodão e da soja. O inseticida metamidofós descrito neste trabalho foi escolhido por ser utilizado nas duas culturas, ser bastante ativo e sistemático, apresentando efeito residual que varia de 10 a 12 dias (Lima *et al.*, 2001).

Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica considerando aspectos físico-químicos, da biodegradação e do potencial como contaminante ambiental do inseticida e/ou acaricida metamidofós e seus produtos comerciais. No Brasil este pesticida é vendido sob os nomes: Faro, Hamidop 600, Metafós, Metamidofós Fersol 600, Metasip, Stron e Tamaron Br (Andrei, 1999).

1.1 DESCRIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Os organofosforados são biodegradáveis, sendo, portanto de persistência curta nos solos (1 a 3 meses). O principal mecanismo de degradação deste pesticida no ambiente provavelmente é por hidrólise. Muitos inseticidas organofosforados são instáveis em pH menor que 2. A maioria dos pesticidas é mais estável na faixa de pH do ambiente (pH 3-6). Estes compostos devem ser estáveis em pH neutro, por causa de suas formulações em óleos concentrados, solventes miscíveis em água, grânulos inertes, para aplicação direta ou após dispersão em água. Em algumas circunstâncias do processo de oxidação de fosforotioatos, por serem mais voláteis e tóxicos, podem transformar-se em fosfatos, resultando em composto potencialmente perigoso. Isto pode ocorrer quando os praguicidas são armazenados sob altas temperaturas.

O agrotóxico metamidofós é um inseticida/acaricida organofosforado metabolizado a partir do acefato (Tomlin, 1995). Este inseticida sistêmico é denominado quimicamente como O,S-dimetil.fosforamidotioato (Andrei, 1999). A fórmula química do metamidofós é apresentada na Figura abaixo.

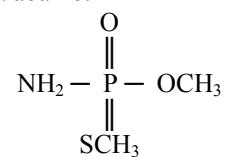


Figura 1. Estrutura química do inseticida metamidofós

O metamidofós é um sólido cristalino de odor acre, peso molecular de 141,12 g/mol, pressão de vapor em torno de 3×10^{-4} mm Hg a 30 °C, coeficiente de partição de -1,74 e ponto de fusão igual a 46,1 °C. Tem solubilidade em água >200g/L (20°C) e é estável entre pH 3 e 8 (Lima *et al.*, 2001). Este produto possui DL₅₀ aguda oral de 20 mg/Kg para ratos albinos, de 10 - 30 mg/kg para coelhos, DL₅₀ aguda dérmica de 130 mg/kg para ratos albinos (Tomlin, 1995) sendo muito mais tóxico que o acefato que o origina. O metamidofós em meio aquoso tem meia-vida de 309 dias em pH 5,0 e de 3 dias em pH 9,0 (USEPA, 1998). Observa-se que tipicamente os solos do cerrado têm pH em torno de 4,5. Isto é, este pesticida é estável no solo do cerrado.

A Classe toxicológica de um produto é calculada a partir de sua dose letal (DL₅₀). Estas classes estão descritas nos rótulos dos produtos para o conhecimento dos usuários e são as seguintes: Classe toxicológica I



(Rótulo Vermelho) - produto no qual se encontram substâncias ou compostos químicos considerados "altamente tóxicos" para o ser humano (e.g. agrotóxicos fosforados); Classe toxicológica II (Rótulo Amarelo): produto considerado medianamente tóxico para o ser humano (e.g. agrotóxicos que contenham carbamatos); Classe toxicológica III (Rótulo Azul): produto considerado pouco tóxico ao ser humano; Classe toxicológica IV (Rótulo Verde): produto considerado praticamente "não-tóxico" para o ser humano.

Segundo a SUCEN (2005), os organofosforados são absorvidos por via dérmica, respiratória e digestiva. A absorção dérmica é a via principal de penetração nos envenenamentos ocupacionais, sendo tão tóxica como a via oral.

O metamidofós e seus produtos comerciais são classificados conforme a classe toxicológica, pela ANVISA (Sistema de Informações Sobre Agrotóxicos), como na Tabela 1.

Segundo a Portaria 84/96 do IBAMA, a classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseia-se nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo à seguinte graduação: Classe I – Produto altamente perigoso; Classe II – Produto muito perigoso; Classe III – Produto perigoso; Classe IV – Produto pouco perigoso.

Da mesma forma a ANVISA através do Sistema de Informações Sobre Agrotóxicos classifica os produtos comerciais do metamidofós conforme a periculosidade ambiental como na Tabela 1.

Tabela 1 – Nomes comerciais, classe toxicológica, periculosidade ambiental e descrição da classe toxicológica dos produtos comerciais de metamidofós.

Nome comercial	Classe toxicológica	Periculosidade Ambiental
Metafós	I	I
Metasip		
Stron		
Faro	II	II
Hamidop 600		
Metamidofós Fersol 600		
Tamaron BR		

Fonte: EMBRAPA ALGODÃO, 2003/ANVISA, 2005

Estas classificações demonstram a elevada periculosidade destes produtos tanto para os indivíduos como para o meio ambiente. Lima *et al.* (2001), citando diversos autores dizem que estes produtos são tóxicos para vários organismos podendo afetar diretamente o sistema nervoso, provocando a inibição das enzimas colinesterases. Esta é uma enzima cujo papel fundamental é a regulação dos impulsos nervosos através da degradação da acetilcolina na junção neuromuscular e na sinapse nervosa. A inibição da colinesterase por meio dos compostos fosforados provoca o acúmulo de acetilcolina, e o organismo passa a apresentar efeitos muscarínicos,

nicotínicos e centrais, causando o aumento dos impulsos nervosos (FUNASA, 2001).

A ANVISA, através do Sistema de Informações Sobre Agrotóxicos, descreve estes produtos como tóxicos para micro-crustáceos e mamíferos. Para os mamíferos os riscos são principalmente por via oral e inalatória.

Segundo a Lei Federal 7802/89, o intervalo de segurança é o tempo que deverá transcorrer entre a aplicação e a colheita, uso ou consumo, a semeadura ou plantação, e a semeadura ou plantação do cultivo seguinte.

Tabela 2 – Intervalo de segurança para a aplicação dos inseticidas originários do metamidofós nas culturas de algodão e soja

Nome comercial	Intervalo de segurança (dias)	
	Algodão	Soja
Metafós	21	23
Metasip	21	60
Stron	21	60
Faro	-	23
Hamidop 600	21	23
Metamidofós Fersol 600	21	21
Tamaron BR	21	23

Fonte: ANVISA, 2005.

As diferenças observadas entre os intervalos de confiança do algodão e da soja na tabela acima se devem aos produtos originários da soja serem, em sua maioria, destinados para o consumo humano e animal, enquanto que os produtos derivados do algodão, normalmente, não têm esta função.

2. METAMIDOFÓS NO SOLO

Spadotto *et al.*, (2001) observam que vários processos físico-químicos e biológicos ocorrem com o pesticida depois que ele entra no solo. A dinâmica deste material é governada por processos de retenção, transformação, transporte e pela interação entre eles. Os mesmos autores, estudando a percolação de pesticidas em latossolos de uma região tropical, observaram que os mais solúveis são também os que apresentam os maiores potenciais de lixiviação (*sic*), neste estudo eles encontraram o valor de meia vida do metamidofós de $t_{1/2} = 6$ dias.

Estudando o pesticida metamidofós eles observaram que apesar de ser muito solúvel em água, apresenta baixo coeficiente de partição ($K_{oc}=5$ mL/g) e sua meia vida é de 6 dias, muito curta se comparada com os outros pesticidas estudados que apresentaram meia vida acima de 30 dias. É necessário aqui chamar a atenção para uma confusão comum entre os termos percolação e lixiviação. Segundo a NBR 6502, lixiviação é a remoção de partículas solúveis e/ou coloidais de um solo pela percolação de água. A NBR 1005 define lixiviação como operação de separar certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação. Ou seja, lixiviação é a remoção de substâncias do solo através da percolação. Na lixiviação ocorre a remoção de



partículas do solo durante a passagem da água (percolação) por este solo.

2.1 - DEGRADAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA NO SOLO

Marchetii e Luchini (2004), estudando a sorção/dessorção e mineralização do inseticida acefato em solo dizem que a sorção é o fenômeno responsável pela retenção, transporte e transformação dos agrotóxicos no meio ambiente. Este fenômeno pode influenciar os processos de percolação dos agrotóxicos no solo, no qual os agrotóxicos alcançam os recursos hídricos subterrâneos afetando sua qualidade.

A adsorção é o fenômeno de retenção de substâncias na superfície das partículas. O fenômeno inverso é chamado de dessorção, responsável por liberar o agrotóxico dos colóides do solo e permitir sua transformação ou transporte (Vargas, 1977), (Primavesi, 1990) e (Raij, 1991).

A permeabilidade, a sorção, a umidade, a porosidade do solo e a persistência da substância introduzida são condicionantes da percolação de pesticidas no solo (Raij, 1991). Monteiro (2001) e Spadotto *et al* (2001), completam a lista frisando a importância das propriedades do solo, tais como a quantidade e tipo de colóides que são importantes para a adsorção do composto às partículas sólidas presentes.

Segundo Tauk (1990), a argila, o pH, a matéria orgânica, a tensão de água e a aeração atuam como fatores ambientais do processo de decomposição dos produtos orgânicos no solo.

Werf (1996), estudando os impactos de pesticidas no ambiente observou que a sorção dos pesticidas no solo reduz sua mobilidade e que a extensão desta redução depende das propriedades físico-químicas do solo, assim como das características do pesticida.

Mc Bride (1994) falando sobre a adsorção das moléculas orgânicas no solo diz que este processo pode explicar a imediata perda da atividade do pesticida em contato com o solo. Diz ainda que o potencial de percolação do pesticida até o lençol freático deve ser extremamente baixo se o solo contiver argilo-silicatos e razoáveis níveis de matéria orgânica. Inferindo aqui que o processo de adsorção nestes casos diminuiria o risco do pesticida percolar até o lençol freático. Em contrapartida, esta adsorção do cátion orgânico nas intercamadas dos argilo-silicatos e do ácido húmico poderia protegê-lo do ataque da microbiota do solo, aumentando assim seu tempo de vida.

Zhou (2003), estudando a influência do metamidofós na sorção e dessorção do Cu em solos da China descobriu que este pesticida libera o Cu⁺² no solo.

No trabalho de Dores & De-Lamonica-Freire (2000) observa-se a importância de conhecer as características físico-químicas do solo. Eles realizaram análises granulométricas, de permeabilidade e correlacionaram estes fatores com a percolação dos pesticidas.

Pesquisa realizada por YEN *et al.* (2000), evidenciou que o metamidofós é menos perigoso que o acefato no que tange à contaminação de águas superficiais. Isto se deve à sua rápida degradação e

também porque o Acefato apresenta tempo de meia-vida maior (entre 7,50 e 13,20 dias), bem como maior mobilidade no solo, o que facilita a contaminação de lençóis subterrâneos. Cabe aqui lembrar que este pesticida é produto da degradação do acefato.

Trevizan (2002) em estudo comparativo dos resíduos de acefato e seu metabólito no campo e em condições de cultura protegida observa que resíduos de metamidofós não foram encontrados no campo nem em estufa, isto sendo devido à sua solubilidade em água o que, provavelmente, favorece sua percolação no perfil do solo.

Estudando os aspectos toxicológicos e analíticos do metamidofós, Lima *et al* (2001) demonstraram que em solos aeróbios o tempo de meia vida do metamidofós é de 1,9 dias em siltes e 6,1 em areias. Dizem ainda que, em ambientes aquáticos, a luz solar apresenta influência significativa na degradação deste composto visto que mesmo em pH ácido, na presença da luz solar seu tempo de meia vida diminui para 90 dias, enquanto que em ambientes aquáticos o tempo de meia vida varia basicamente conforme o pH. Em pH 5,0 este tempo é de 309 dias, em pH neutro, 27 dias e em pH levemente alcalino (pH ~ 9,0) de 3 dias.

Estes mesmos autores à semelhança de YEN *et al.* (2000), dizem que o metamidofós é menos perigoso que o acefato com relação à contaminação de águas superficiais, também devido a sua mais rápida degradação e menor tempo de residência (acefato - 7,5 a 13,2 dias). O acefato, portanto, tem maior mobilidade no solo, levando à maior possibilidade de contaminação de lençóis freáticos.

2.2 - BIODEGRADAÇÃO NO SOLO

As reações de transformação envolvendo microrganismos são normalmente os únicos processos pelos quais o composto pode ser mineralizado, isto é, convertido a CO₂, H₂O e outros íons. A biodegradação de pesticidas ocorre na maioria dos solos, sendo fatores de maior importância a disponibilidade do composto e a presença de microorganismos aptos à sua degradação (Monteiro, 2001).

A atividade microbiana é o fator preponderante na determinação da velocidade e extensão da degradação dos pesticidas no solo (Silva, 2001). As aplicações repetidas de um mesmo pesticida induzem a adaptação da microbiota do solo e ocasionam um aumento da velocidade de degradação do composto.

Araújo (2002) estudando a biodegradação do herbicida glifosato concluiu que esta foi maior nas amostras dos solos com histórico de aplicação, o que demonstra ocorrer adaptação da microbiota. Isto também é descrito no estudo de Dellamatrice *et al* (2001). Este último autor estudando a degradação de ¹⁴C-diuron concluiu que no solo com histórico de uso deste pesticida, a meia vida foi de 72 dias, enquanto que no solo sem histórico foi de 444 dias.

Observa-se que para os diversos estudos as conclusões foram bem parecidas. Outros autores também citam esta resposta da biota às aplicações continuadas do